



MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/07.28.17.14-TDI

## ESTUDO DE GELOFOBICIDADE DE SUPERFÍCIES DE NANOTUBOS DE CARBONO

Filipe Menezes Rosa

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 14 de agosto de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/42U575P>>

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 INTELECTUAL 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  
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/07.28.17.14-TDI

## ESTUDO DE GELOFOBICIDADE DE SUPERFÍCIES DE NANOTUBOS DE CARBONO

Filipe Menezes Rosa

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo José Corat, aprovada em 14 de agosto de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/42U575P>>

INPE  
São José dos Campos  
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Rosa, Filipe Menezes.

Ro71e Estudo de gelofobicidade de superfícies de nanotubos de carbono / Filipe Menezes Rosa. – São José dos Campos : INPE, 2020.

xxiv + 66 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/07.28.17.14-TDI)

Dissertação (Mestrado 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 alinhados.  
2. Gelofobicidade. 3. Super hidrofobicidade. I.Título.

CDU 661.669

---



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

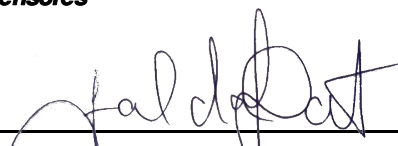
This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Fillipe Menezes Rosa**

Título: "ESTUDO DE GELOFOBICIDADE DE SUPERFÍCIES DE NANOTUBOS DE CARBONO"

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


Dr. Evaldo José Corat

  
\_\_\_\_\_  
**Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP**

Participação por Video - Conferência

Aprovado       Reprovado

Dr. João Paulo Barros Machado

  
\_\_\_\_\_  
**Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP**

Participação por Video - Conferência

Aprovado       Reprovado

Dr. Romário Araujo Pinheiro

  
\_\_\_\_\_  
**Convidado(a) / IFSP / Caraguatatuba - SP**

Participação por Video - Conferência

Aprovado       Reprovado

**Este trabalho foi aprovado por:**

maioria simples

unanimidade



*"A razão é o passo;  
o aumento da ciência, o caminho;  
e o benefício da humanidade, o fim"*

*Thomas Hobbes*





*A minha avó, Joana (in memoriam).*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à toda minha família que sempre acreditou e confiou em mim. Em especial aos meus pais, Antonio e Solange, e à minha irmã, Mariana, os quais sempre me apoiaram e incentivaram a seguir em busca dos meus objetivos.

Ao meu orientador, Dr. Evaldo José Corat, que com toda sua experiência e bom humor me transmitiu muitos ensinamentos que foram imprescindíveis para realização desse trabalho e que serão também de grande valia para toda vida.

Ao Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi pelos ensinamentos durante todo o percurso.

Aos meus colegas de laboratório e todo grupo DIMARE por estarem sempre disponíveis a ajudar no que fosse preciso. Em especial a Romário, Djoille, Javier, Carlos, Camila, entre outros, que com suas amizades e momentos de descontração tornaram esta caminhada muito mais leve.

Ao INPE, em especial ao LABAS, por toda infraestrutura disponibilizada para realização desse trabalho, além dos demais pesquisadores que contribuíram ativamente na minha formação e no desenvolvimento deste trabalho.

À UNIVAP, em especial ao Prof. Marco, pela disponibilização dos equipamentos e a prontidão para ajudar no que fosse preciso.

Ao IEAv, na figura do Dr. Getúlio de Vasconcelos e seus alunos, pela disponibilização de equipamentos e o auxílio na execução de experimentos.

À CAPES pelo recurso financeiro através de bolsa de estudo.

À FAPESP pelo recurso financeiro através do projeto temático Proc. nº 2012/15857-1



## RESUMO

Este trabalho estudou o comportamento de superfícies de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados quando submetidas às condições de congelamento de água, visando caracterizar tais superfícies quanto ao seu comportamento na formação de gelo e relacionar suas propriedades hidrofóbicas e gelofóbicas. Os testes de molhabilidade compreenderam em analisar o ângulo de contato da superfície, o comportamento da histerese e o choque de uma gota sobre a superfície, todos realizados em diferentes temperaturas. Já os testes de gelofobicidade buscavam avaliar o tempo necessário para o congelamento de uma gota sobre a superfície resfriada, o congelamento a partir da condensação de vapor atmosférico e o congelamento em situações dinâmicas de choque de gotas contra a superfície. Observou-se, assim, a super hidrofobicidade dos nanotubos à temperatura ambiente, sendo medidos ângulos de contato de até  $169^\circ$ , e a redução da hidrofobicidade com a redução da temperatura da superfície, perdendo a característica de super hidrofobicidade aos  $15^\circ\text{C}$  e chegando a ângulos de  $115^\circ$  com a superfície a  $2^\circ\text{C}$ . Nos testes de tempo de congelamento os melhores resultados mostraram a necessidade de 1036 segundos para congelar uma gota sobre a superfície de nanotubos a  $-10^\circ\text{C}$ , tempo esse aproximadamente 3,4 vezes superior ao necessário para o congelamento em mesmas condições sobre uma superfície hidrofóbica testada e aproximadamente 6,4 vezes superior em uma superfície hidrofílica testada. Todos os testes, entretanto, mostraram o comprometimento da hidrofobicidade e gelofobicidade da superfície com a ocorrência de condensação na floresta de nanotubos.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados. Gelofobicidade. Super hidrofobicidade.



# ICEPHOBICITY STUDY OF VERTICALLY ALIGNED CARBON NANOTUBES SURFACE

## ABSTRACT

This present work aims to analyze the behavior surfaces of Vertically Aligned Carbon Nanotubes when subjected to water freezing conditions. In order to characterize such surfaces with as to their behavior in the formation of ice and relate their hydrophobic and ice-phobic properties. The Wettability tests included analyzing the angle contact surfaces, the behavior of hysteresis and the impact of the droplets on the surface, where all tests were performed in different temperatures. The ice-phobic tests, on the other hand, aimed to measure the necessary time to freeze a droplet on the cold surface, freeze of condensed atmospheric steam and freeze on dynamic impact situations of droplets. Thus, the super hydrophobicity of the nanotubes was observed at room temperature with contact angle of  $169^\circ$  and the hydrophobicity reduction was due to reduction of the surface temperature. The Nanotubes surface lost super hydrophobicity characteristic at  $15^\circ\text{C}$  having contact angles near to  $115^\circ$  at a temperature of  $2^\circ\text{C}$ . In the freezing time test, the best result showed the need of 1036 seconds to freeze a drop on the surface of nanotubes at  $-10^\circ\text{C}$ , a time approximately 3.4 times longer than the time necessary for freezing under the same conditions on a tested hydrophobic surface, and  $\sim 6.4$  times higher in a hydrophilic tested surface. All tests, however, showed fragilities on nanotubes hydrophobicity and ice-phobic under condensation events.

Keywords: Vertically Aligned Carbon Nanotubes. Ice-phobic. Hydrophobicity.





## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Representação das tensões superficiais.....	5
Figura 2.2 - Estados de molhabilidade. ....	7
Figura 2.3 - Estado intermediário de molhabilidade. ....	8
Figura 2.4 - Ângulos de histereses.....	9
Figura 2.5 - Resultados compilados dos estudos.....	11
Figura 2.6 - Mudança de morfologia por abrasão.....	13
Figura 2.7 - Nanotubos de carbono.....	14
Figura 2.8 - Enrolamento dos nanotubos de carbono. ....	15
Figura 2.9 - Esquema de deposição por arco elétrico. ....	16
Figura 2.10 - Crescimento por ablação a laser.....	18
Figura 2.11 - Modos de crescimento de NCT.....	19
Figura 2.12 - Esquemas de crescimentos por CVD. ....	20
Figura 2.13 - Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados.....	22
Figura 3.1 - Esquema de deposição do catalisador. ....	25
Figura 3.2 - Representação do sistema de crescimento. ....	27
Figura 3.3 - Sistema de resfriamento das amostras.....	29
Figura 4.1 - Mudança de coloração do substrato. ....	32
Figura 4.2 - Micrografia dos NTCV.....	33
Figura 4.3 - Espectro Raman. ....	34
Figura 4.4 - Ângulo de contato NTCVA.....	34
Figura 4.5 - Geometria da gota para diferentes temperaturas da superfície. ...	36
Figura 4.6 - Ângulo de contato em função da temperatura. ....	36
Figura 4.7 - Histerese em função da temperatura.....	38

Figura 4.8 - Teste de molhabilidade dinâmica no aço.....	40
Figura 4.9 - Teste de molhabilidade dinâmica no polietileno.....	42
Figura 4.10 - Teste de molhabilidade dinâmica no NTCVA.....	44
Figura 4.11 - Tempo de congelamento para diferentes temperaturas.....	48
Figura 4.12 - Imagem da gota ampliada durante o resfriamento.....	49
Figura 4.13 - Condensação e solidificação sobre as superfícies.....	51
Figura 4.14 - Formação de gelo. ....	53
Figura 4.15 - Teste de congelamento em plano inclinado.....	55
Figura 4.16 - Teste de congelamento em plano inclinado para NTCVA.....	56

## LISTA DE TABELAS

	<b><u>Pág.</u></b>
Tabela 2.1 - Estados de molhabilidade. ....	8
Tabela 2.2 - Comparação dos métodos de síntese de NTC. ....	20
Tabela 4.1 - Ângulos de contato para as diferentes superfícies. ....	35
Tabela 4.2 - Tempo de congelamento.....	45
Tabela 4.3 - Tempo de congelamento a partir da condensação. ....	52



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CVD	Deposição Química em fase Vapor, do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DLC	Carbono tipo Diamante, do inglês <i>Diamond Like Carbon</i>
$f_1$	Fator para área de interação entre sólido-líquido
$f_2$	Fator para área de interação entre líquido-ar
FEGSEM	Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão por efeito de campo, do inglês <i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
$k$	Coefficiente de condutividade térmica
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
NTC	Nanotubos de Carbono
NTCVA	Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados
PE	Polietileno
PECVD	Deposição Química em fase Vapor assistida por Plasma, do inglês <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
$Q$	Calor total
$q$	Taxa de transferência de calor
$R$	Fator de rugosidade
sccm	<i>Standard Cubic Centimeters Per Minute</i>
$t$	Tempo
UV	Ultravioleta
$\gamma_{LA}$	Tensão superficial do líquido
$\gamma_{SA}$	Tensão superficial do sólido
$\gamma_{SL}$	Tensão superficial entre sólido-líquido
$\Theta$	Ângulo de contato
$\Theta_D$	Ângulo de contato aparente
$\Theta_P$	Ângulo de contato da superfície plana
$\Theta_A$	Ângulo de contato de avanço
$\Theta_R$	Ângulo de contato de récuo
$\Delta T$	Variação de temperatura



## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Nome</b>
Ar	Argônio
Co	Cobalto
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrato de cobalto
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetileno
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Xileno
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Fe	Ferroceno
Fe	Ferro
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Nitrato férrico
H <sub>2</sub>	Hidrogênio





## SUMÁRIO

	<b><u>Pág.</u></b>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 Molhabilidade.....	4
2.2 Gelofobicidade.....	9
2.3 Nanotubos de Carbono.....	13
2.3.1 Síntese de nanotubos de carbono .....	16
2.3.2 Nanotubos de carbono e molhabilidade/gelofobicidade .....	21
3 METODOLOGIA .....	24
3.1 Síntese de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados .....	24
3.1.1 Preparação do substrato .....	24
3.1.2 Deposição de catalisador .....	24
3.1.3 Crescimento dos Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados....	25
3.2 Preparação de amostras comparativas .....	27
3.3 Caracterizações.....	28
3.3.1 Morfologia .....	28
3.3.2 Estrutura Cristalina.....	28
3.3.3 Molhabilidade .....	28
3.3.4 Gelofobicidade .....	29
3.4 Outros estudos .....	30
4 RESULTADOS .....	31
4.1 Crescimento de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhado.....	31
4.2 Molhabilidade.....	34
4.3 Gelofobicidade.....	45

5	CONCLUSÕES.....	57
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

## 1 INTRODUÇÃO

Superfícies que inibam e, também, promovam uma fácil remoção do gelo formado sobre elas, têm sido alvo de grande interesse nos últimos anos devido aos problemas ocasionados pela formação de gelo em regiões de baixa temperatura e, principalmente, motivado pelos custos envolvidos nas soluções atualmente utilizadas. Essa formação de gelo indesejada é extremamente prejudicial em aeronaves, sistemas de geração de energia solar e eólica, linhas de transmissão de energia, entre outros.

A formação de gelo em equipamentos importantes para o funcionamento da aeronave já foi o motivo de graves acidentes recentes na aviação civil. O caso mais conhecido entre eles foi em maio de 2009, onde um avião A330 operado pela Air France no voo 447 Rio-Paris caiu ocasionando a morte de 228 pessoas, tendo como motivo principal a formação de gelo nos tubos de Pitot provocando a falha dos indicadores de velocidade(G1, 2011). Mais recente, em fevereiro de 2018, o avião An-148 da companhia Saratov Airlines com 71 passageiros a bordo também caiu tendo como causa da queda a formação de gelo nos tubos de Pitot (CHARPENTREAU, 2018). A formação de gelo em aeronaves é prejudicial também quando a formação é sobre os bordos de ataque, afetando a aerodinâmica, e sobre a fuselagem devido ao peso da massa gelo que exige maior consumo de combustível. Para solucionar estes problemas, a técnica mais utilizada atualmente é o aquecimento das regiões críticas do avião visando promover o derretimento ou inibir a formação de gelo nessas regiões, porém, essa técnica consome parte da potência produzida nos motores, o que eleva seu custo. São utilizados também com o mesmo intuito *sprays* de produtos anticongelantes e sistemas mecânicos de remoção de gelo, porém ambos com menor eficiência e limitações quanto ao local de instalação.

Já nas células fotovoltaicas de produção de energia a partir da luz solar, a formação de gelo sobre elas compromete a incidência da radiação solar e, conseqüentemente, a eficiência do sistema de geração de energia. Devido às suas propriedades ópticas, uma fina camada de gelo ou neve é suficiente para

refletir grande parte da luz incidente e reduzir significativamente a produção de energia (ANDENÆS et al., 2018). Assim, se torna necessário a utilização de técnicas para inibir o acúmulo de gelo ou neve sobre os painéis, tais como: materiais de baixa aderência com o gelo que promovam a remoção imediata do gelo ou neve da superfície; materiais que aqueçam com a incidência de radiação e promovam o derretimento do gelo ou neve; e superfícies auto-limpantes que não permitam o acúmulo de água sobre elas, impedindo a formação de gelo (JELLE, 2013).

Ainda nos sistemas de geração de energia limpa, a formação de gelo é também extremamente prejudicial quando se dá nas turbinas eólicas de geração de energia a partir da força do vento. O acúmulo de gelo nas pás causa vibrações indesejadas, aumenta seu peso e prejudica sua aerodinâmica, diminuindo sua eficiência na produção de energia (FAKOREDE et al., 2016). Quando o gelo se acumula na turbina ou outros componentes, pode acarretar problemas mecânicos e diminuição da vida útil dos componentes (DALILI; EDRISY; CARRIVEAU, 2009). Para evitar tais problemas causados pelo acúmulo de gelo, em condições severas, as turbinas precisam ser paradas com interrupção na produção de energia até que as condições ambientais permitam seu religamento, resultando em importantes perdas na produção de energia.

Além dos sistemas de geração de energia, o acúmulo de gelo é bastante prejudicial também nas linhas de transmissão de energia e telecomunicações, onde esse acúmulo costuma gerar um sobrepeso que pode causar o rompimento dos cabos provocando problemas de fornecimento. Visando a solução para esse problema, atualmente são empregados: métodos térmicos que promovem o derretimento do gelo formado por meio, por exemplo, do aumento da intensidade de corrente ou realização de curto circuitos na linha; métodos mecânicos como vibrações forçadas nas linhas; e métodos passivos, onde não é necessário a aplicação de energia, como o revestimento dos cabos por materiais que tenha baixa adesão ao gelo, deixando-os livre do acúmulo de gelo e conseqüente sobrepeso (LAFORTE; ALLAIRE; LAFLAMME, 1998).

Por esses motivos, cresce a pesquisa e desenvolvimento de materiais gelofóbicos, os quais inibem a formação de gelo sobre eles ou possuem uma baixa adesão com o gelo formado, resultando em baixo acúmulo de gelo. Esses materiais representam um eficiente método passivo de proteção de superfícies, além de terem uma vasta gama de aplicações e nenhum consumo de energia. Assim, esse trabalho tem como objetivo principal o estudo do comportamento de uma nova superfície como gelofóbica.

Filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados possuem características de molhabilidade que apontam para um alto potencial na aplicação como superfície gelofóbica. Portanto, busca-se nesse trabalho o crescimento de nanotubos de carbono verticalmente alinhados pelo método CVD térmico, e o seu estudo como superfície gelofóbica através de testes desenvolvidos e realizados em nossos laboratórios.

A apresentação deste trabalho está dividida em quatro capítulos principais. O Capítulo 2 traz uma breve revisão bibliográfica dos temas de maior importância para o presente estudo. No Capítulo 3 está descrito toda a metodologia utilizada para obtenção dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados, assim como dos materiais utilizados para comparação, além das caracterizações realizadas nos materiais. Os resultados dessas caracterizações são dispostos e discutidos no Capítulo 4, e por fim, as conclusões obtidas estão apresentadas no Capítulo 5.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo será apresentada uma breve revisão da bibliografia existente a respeito dos pontos de maior importância que envolvem o presente estudo. Estes pontos são: conceito de molhabilidade de uma superfície e seus diferentes regimes; conceito de gelofobicidade e sua relação com a molhabilidade; e, por fim, nanotubos de carbono e suas propriedades promissoras para aplicação como superfície gelofóbica.

### 2.1 Molhabilidade

O conceito de molhabilidade pode ser descrito de maneira simples como a capacidade de uma superfície sólida em manter contato com um líquido. Sendo assim, uma superfície pode apresentar diferentes propriedades de molhabilidade na interação com diferentes líquidos.

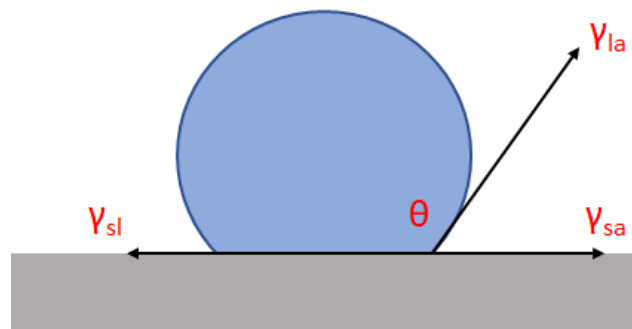
A interação de um sólido com um líquido tem sido discutida há mais de dois mil anos, desde o relato de Aristóteles de que tanto folhas de ouro como lascas de madeira possuem capacidade de flutuação na água. Essa teoria foi rebatida anos depois por Arquimedes com a introdução do conceito de densidade, onde segundo ele, materiais mais densos que a água não flutuavam em condições estáveis. Essa divergência foi resolvida séculos depois por Galileu, que demonstrou em seus experimentos que sólidos mais densos que o líquido podem não submergir, desde que sejam planos e finos, devido aos efeitos de tensão superficial do líquido (GOOD, 1992).

Apenas em 1805, Thomas Young(1805) descreveu a interação de um líquido com um sólido de maneira mais geral e objetiva, a qual é utilizada ainda hoje. Ele partiu da observação de que para cada interação entre líquido e sólido existe um ângulo de contato entre a superfície do fluido em contato com o ar e a superfície do fluido em contato com o sólido, e concluiu que três tensões superficiais são responsáveis pela formação desse ângulo, sendo elas: tensão superficial entre o sólido e o líquido ( $\gamma_{sl}$ ), tensão superficial do sólido( $\gamma_{sa}$ ) e a tensão superficial do líquido ( $\gamma_{la}$ ), como mostrado na Figura 2.1. Young, então, relacionou as três tensões superficiais com o ângulo de contato através da

soma vetorial com o sistema em equilíbrio e chegou à equação de Young, apresentada na Equação (2.1).

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{sa} - \gamma_{sl})}{\gamma_{la}} \quad (2.1)$$

Figura 2.1 - Representação das tensões superficiais.



Fonte: Produção do autor.

Nota-se que quanto maiores as tensões superficiais entre sólido e líquido maior será a repulsão das superfícies e, portanto, menor área de contato do líquido com a superfície sólida, conseqüentemente, maiores ângulos de contato. De forma análoga, quanto menores as tensões superficiais entre sólido e líquido resultam em maiores atrações entre ambos e, portanto, observa-se maior área de contato do líquido com a superfície sólida, conseqüentemente, menores ângulos de contato.

As superfícies passaram a ser classificadas, portanto, de acordo com a sua molhabilidade como: hidrofílicas, quando as forças de atração entre sólido-líquido são maiores que as forças repulsivas e, conseqüentemente, possuem ângulo de contato menor que 90 graus; e hidrofóbicas, quando as forças de repulsão são maiores que as forças de atração e, conseqüentemente, possuem ângulo de contato maior que 90 graus.

Robert N. Wenzel(1936) demonstrou que a interação de um líquido com uma superfície sólida não estava ligada apenas às condições químicas de superfície mas também às suas condições físicas, acrescentando o conceito de

rugosidade à discussão de molhabilidade. Até o momento, já havia sido descrito a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido relacionando-a com a energia livre de superfície do sólido e do líquido, o que é representado pelas tensões superficiais e diretamente ligada à área de contato.

Como lembrado por Wenzel, uma superfície real possui uma rugosidade intrínseca e, portanto, a área superficial real é maior que a área superficial geométrica, a qual considera uma superfície totalmente plana. Desta forma, Wenzel propôs a inserção de um fator de rugosidade para o cálculo da área de contato real e concluiu que a rugosidade superficial, com o aumento da área, tem a característica de intensificar as condições de molhabilidade das superfícies, ajustando a equação de Young para a mostrada na Equação (2.2), onde  $R$  é o fator de rugosidade dado pela relação entre a área real e área geométrica e  $\theta$  é o ângulo de contato aparente da superfície. Ou seja, superfícies planas que apresentem repulsão a determinado líquido têm essa característica aumentada com a introdução de um padrão de rugosidade, assim como superfícies que apresentem atração a determinado líquido também têm essa característica aumentada com a introdução de um padrão de rugosidade.

$$\cos \theta = \frac{R(\gamma_{sa} - \gamma_{sl})}{\gamma_{la}} \quad (2.2)$$

Cassie e Baxter(1944), em 1944, estudando a molhabilidade de tecidos demonstraram que em superfícies porosas existem duas regiões de contato com o líquido, sendo uma o contato do líquido com o sólido e outra o contato do líquido com o ar presente nos poros, tornando necessário para essas superfícies a inserção de um fator de área no cálculo do ângulo de contato aparente. Eles definiram então os fatores  $f_1$  para a área de interface sólido-líquido e  $f_2$  para a área de interface líquido-ar, ajustando a equação de Young para a mostrada na Equação (2.3).

$$\cos \theta_D = f_1 \cos \theta_P - f_2 \quad (2.3)$$

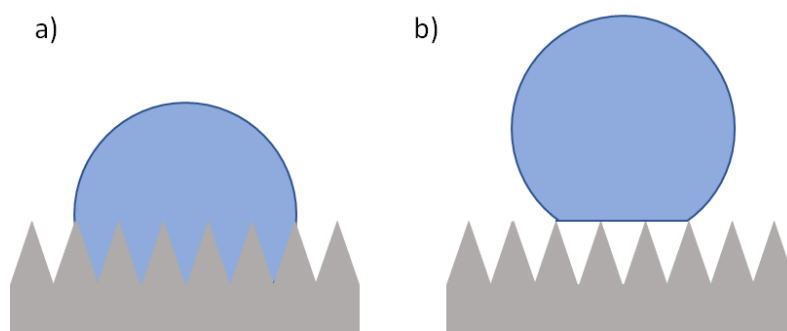
Onde  $\theta_D$  é o ângulo de contato aparente da superfície porosa e  $\theta_P$  é o ângulo de contato da superfície plana. Para superfícies rugosas e sem poros o fator  $f_2$



que representa a interface líquido-ar se iguala a zero e a equação de Cassie-Baxter se torna semelhante a equação de Wenzel com  $f_1$  igual ao fator de rugosidade  $R$ .

Definiu-se, assim, dois diferentes estados de hidrofobicidade: o estado de Wenzel, quando a rugosidade da superfície é preenchida pelo líquido; e o estado de Cassie-Baxter, quando a rugosidade da superfície mantém o ar aprisionado impedindo a penetração do líquido. No estado de Wenzel existe maior área de contato entre a superfície do líquido e do sólido, resultando em menores ângulos de contato e maior adesão que é refletida também na histerese do ângulo de contato. Enquanto no estado de Cassie-Baxter, o ar aprisionado representa uma parcela importante na interface com o líquido, diminuindo a área de contato entre sólido-líquido e, conseqüentemente, a força de adesão, propiciando maiores ângulos de contato. Esses dois estados estão ilustrados na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Estados de molhabilidade.



Representação dos estados de molhabilidade de a) Wenzel e b) Cassie-Baxter.

Fonte: Produção do autor.

A associação da molhabilidade da superfície com o ângulo de contato formado pelo líquido proposta por Young, seguido das contribuições dos efeitos da rugosidade e porosidade feitas por Wenzel e Cassie-Baxter, respectivamente, permitiu a classificação das superfícies sólidas em quatro diferentes estados de molhabilidade, todos eles associados ao ângulo de contato de equilíbrio. Os estados de molhabilidade e os respectivos ângulos estão listados na Tabela 2.1.

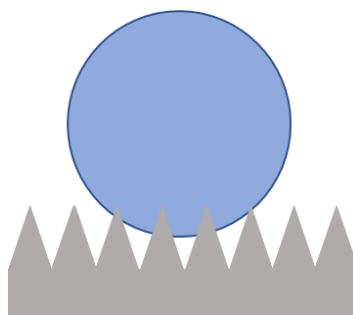
Tabela 2.1 - Estados de molhabilidade.

<b>Estado de molhabilidade</b>	<b>Ângulo de contato</b>
Super hidrofílico	$\theta < 30^\circ$
Hidrofílico	$30^\circ < \theta < 90^\circ$
Hidrofóbico	$90^\circ < \theta < 150^\circ$
Super hidrofóbico	$\theta > 150^\circ$

Fonte: Produção do autor.

Como o avanço na pesquisa e desenvolvimento de materiais super hidrofóbicos notou-se que a equação de Cassie-Baxter não consegue descrever a molhabilidade de todos os tipos de superfícies (ERBIL; CANSOY, 2009; GAO; MCCARTHY, 2007; MILNE; AMIRFAZLI, 2012). Isso acontece principalmente pela existência em algumas superfícies de um estado de molhabilidade intermediário entre o estado de Wenzel e Cassie-Baxter. Nesse estado, diferentemente do estado de Cassie-Baxter, existe a penetração do líquido sobre a rugosidade da superfície, porém essa penetração não é completa como ocorre no estado de Wenzel e ilustrado na Figura 2.3. Sendo assim, a teoria de frações de superfície de Cassie e Baxter não consegue descrever o comportamento de molhabilidade dessas superfícies.

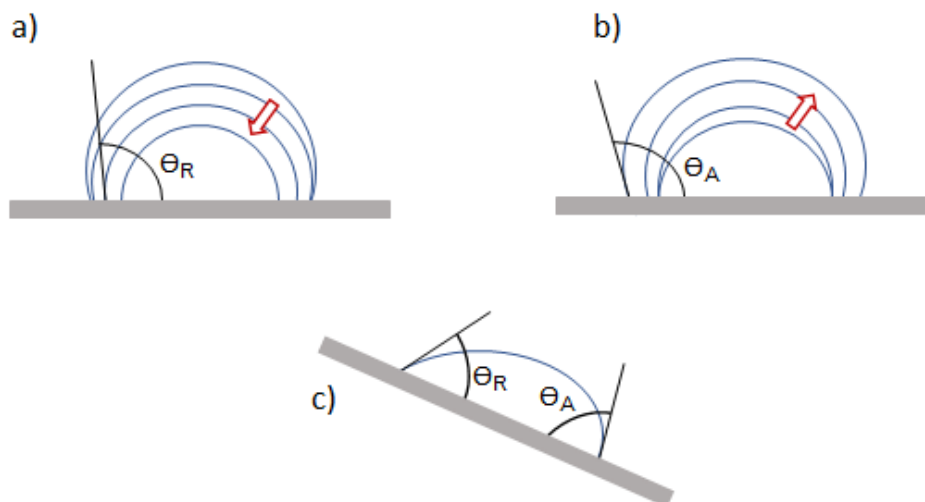
Figura 2.3 - Estado intermediário de molhabilidade.



Fonte: Produção do autor.

Por existirem distintos estados de molhabilidade, torna-se mais fácil caracterizar a molhabilidade da superfície pelo seu ângulo de contato de equilíbrio e ângulos de histereses. Os ângulos de histereses são os ângulos gerados pela deformação da gota quando ela é submetida a um movimento de translação ou a deformação do ângulo de equilíbrio quando a gota sofre um processo de expansão ou contração (GAO; MCCARTHY, 2006). Esses ângulos são divididos em ângulo de contato de avanço ( $\theta_A$ ), quando acontece na expansão da gota ou na interface sólido-líquido no sentido do movimento de translação; e ângulo de contato de recuo ( $\theta_R$ ), quando acontece na contração da gota ou na interface sólido-líquido no sentido contrário ao movimento de translação. Uma representação esquemática desses ângulos pode ser visualizada na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Ângulos de histereses.



Representação dos ângulos de contato de a) recuo na contração da gota, b) avanço na expansão da gota e c) recuo e avanço em movimento de translação da gota em plano inclinado.

Fonte: Produção do autor.

## 2.2 Gelofobicidade

A formação e acumulação de gelo sobre superfícies sólidas está diretamente relacionada com o tipo de molhabilidade por água que ocorre na superfície. Então, superfícies que inibam a formação de gelo ou facilitem a remoção do gelo formado são chamadas de superfícies gelofóbicas. Essas superfícies

gelofóbicas são classificadas segundo duas características principais, sendo elas *anti-icing* ou *de-icing*. As superfícies *anti-icing* dificultam a formação de gelo sobre a superfície por meio da redução da área de troca térmica entre a superfície e o líquido e também pela alta repulsão entre as superfícies do sólido e líquido, o que, em determinadas condições, impedem que o líquido permaneça sobre a superfície tempo suficiente para o congelamento. Por outro lado, as superfícies *de-icing* possuem a característica de promover uma fácil remoção do gelo formado sobre elas, devido à baixa adesão entre o gelo e a superfície.

Nesse sentido, superfícies super hidrofóbicas possuem potencial para serem também superfícies gelofóbicas, pois seu alto ângulo de contato e alta repulsão entre sólido líquido dão a elas características *anti-icing*. Enquanto, caso sejam também do regime de Cassie-Baxter, essas superfícies apresentarão baixa área de contato com o gelo formado proveniente da baixa área de contato com o líquido que dará formação ao gelo, como descrito na teoria de frações de área de Cassie-Baxter, o que dará a essa superfícies características *de-icing*.

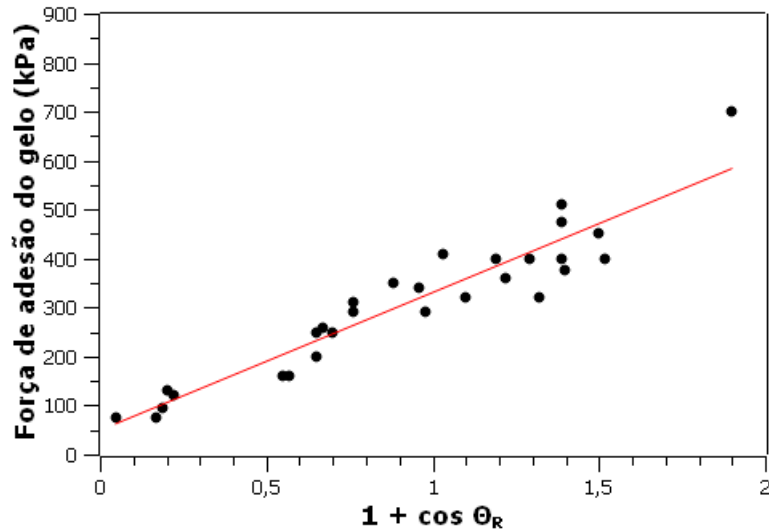
Essa relação entre super hidrofobicidade e gelofobicidade foi comprovada por Dotan et al.(2009). No seu estudo foram preparadas cinco diferentes superfícies com características químicas e morfológicas que as tornassem desde super hidrofílicas à super hidrofóbicas, concluindo que as superfícies possuíam menor adesão ao gelo quanto maior o ângulo de contato com o líquido.

No mesmo ano, Kulinich e Farzaneh(2009) criaram diferentes padrões de rugosidade para a mesma superfície obtendo ângulos de contato hidrofóbicos e super hidrofóbicos e analisaram a adesão do gelo à essas superfícies, chegando à mesma conclusão de Dotan et al., de que a adesão do gelo à superfície está diretamente ligada ao ângulo de contato do líquido à superfície.

Meuler et al.(2010) testou a adesão do gelo em 22 diferentes superfícies polidas e pôde correlacionar a força de adesão do gelo com o ângulo de contato de recuo das superfícies. Na Figura 2.5 estão compilados os resultados

dos três estudos, onde pode-se observar um comportamento linear entre a força de adesão e o ângulo de recuo.

Figura 2.5 - Resultados compilados dos estudos.



Relações entre força de adesão do gelo e ângulo de contato de recuo para diferentes superfícies obtidas por Meuler et al.(2010), Dotan et al(2009). e Kulinich e Farzaneh(2009).

Fonte: Produção do autor.

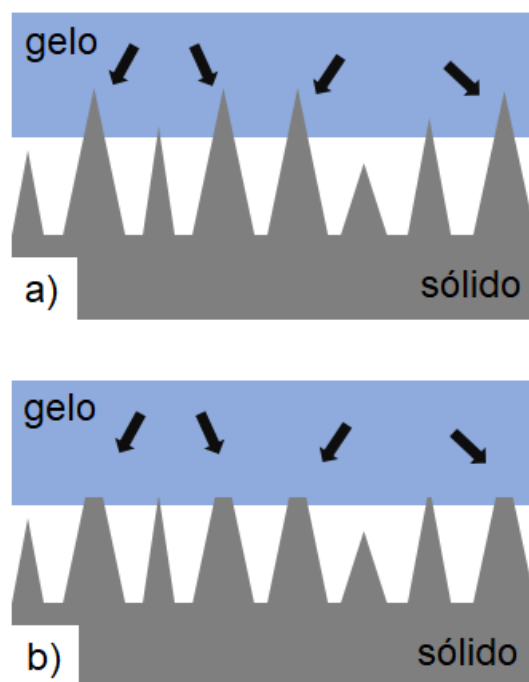
A relação entre histerese do ângulo de contato e força de adesão de gelo foi discutida também por Nosonovsky e Hejazi(2012) através da análise matemática das forças resultantes das interações líquido-sólido e gelo-sólido. Eles concluíram que a força de cisalhamento necessária para remoção de gelo formado sobre a superfície é inversamente proporcional ao ângulo de contato de recuo. Então, superfícies que possuem elevado ângulo de contato de recuo, como as superfícies de Cassie-Baxter, possuem baixa força de adesão, além das regiões de aprisionamento de ar atuarem como pontos de concentração de tensões e facilitarem o processo de cisalhamento do gelo.

Porém, outros fenômenos ocorrem durante o processo de solidificação e, associados aos próprios ciclos de congelamento e descongelamento, afetam a capacidade das superfícies de resistirem ao acúmulo de gelo. O fenômeno mais importante nesse contexto é a condensação de água proveniente do vapor atmosférico sobre a superfície. Como mostrado por Yan et al.(2019), em superfícies do estado Cassie-Baxter, quando submetidas à condições de

saturação, ocorre a condensação de gotas de dimensões micrométricas no interior dos vales formados pelo perfil de rugosidade superficial. Essas gotas coalescem aumentando de volume e, por capilaridade, sobem até encontrar com a água presente no topo da superfície e se juntarem a ela. Esse processo modifica o estado de molhabilidade da superfície criando pontos de ancoragem, os quais aumentam a adesão do líquido à superfície e, conseqüentemente, aumentam também a adesão do gelo que se forma sobre a superfície.

Outro fenômeno foi apresentado por Kulinich et al.(2011), quando ao analisar seguidos ciclos de congelamento e descongelamento em um túnel de vento observou que a força de adesão do gelo aumenta a cada ciclo até estabilizar-se em valores muito superiores aos iniciais, além de próximos para todas as diferentes superfícies testadas. Eles observaram que tal efeito ocorre devido à abrasão causada nestes ciclos de congelamento e descongelamento, os quais modificam as características morfológicas das superfícies, como mostrado na Figura 2.6, e concluíram que superfícies com baixa resistência à abrasão mesmo sendo super hidrofóbicas do estado de Cassie-Baxter podem não apresentar comportamento gelofóbico em longos períodos.

Figura 2.6 - Mudança de morfologia por abrasão.



Representação das mudanças morfológicas causada pelos ciclos de congelamento e descongelamento a) antes e b) depois dos ciclos.

Fonte: Produção do autor.

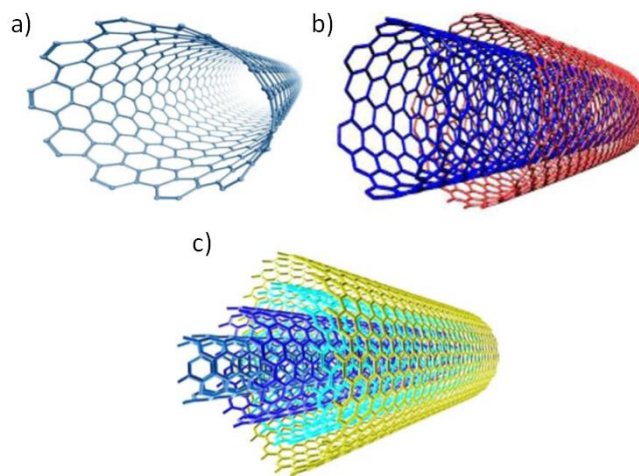
Apesar da complexidade, muitos estudos estão sendo realizados com o objetivo de desenvolver superfícies gelofóbicas que atendam aos requisitos de cada aplicação. Ruan et al.(2013) desenvolveu superfícies super hidrofóbicas por oxidação anódica e ataque químico da superfície de liga de alumínio e observou uma diminuição da temperatura em que ocorre o congelamento, comparada à superfície sem tratamento. Wang et al.(2015) realizou ataque químico em superfícies de aço para obtenção de superfícies super hidrofóbicas que apresentaram significativa redução na formação de gelo associada à boa resistência mecânica, resistência à corrosão e resistência à radiação UV.

### 2.3 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono (NTC) são estruturas tubulares compostas unicamente por átomos de carbono unidos por ligações covalentes do tipo  $sp^2$  formando hexágonos arranjados em forma semelhante a uma colmeia. Essas estruturas foram descobertas por Iijima(1991) com a descarga por arco de um alvo de

grafite em um método similar ao utilizado na época para síntese de fulerenos. Ele observou por microscopia eletrônica de transmissão que essas estruturas tubulares possuíam diâmetros nanométricos e eram formadas por folhas de grafeno enroladas em formato cilíndrico, além de que, cada tubo poderia ser formado por uma única folha (*singlewall*) ou diversas (*multiwall*) enroladas de forma concêntrica, como mostrado na Figura 2.7.

Figura 2.7 - Nanotubos de carbono.



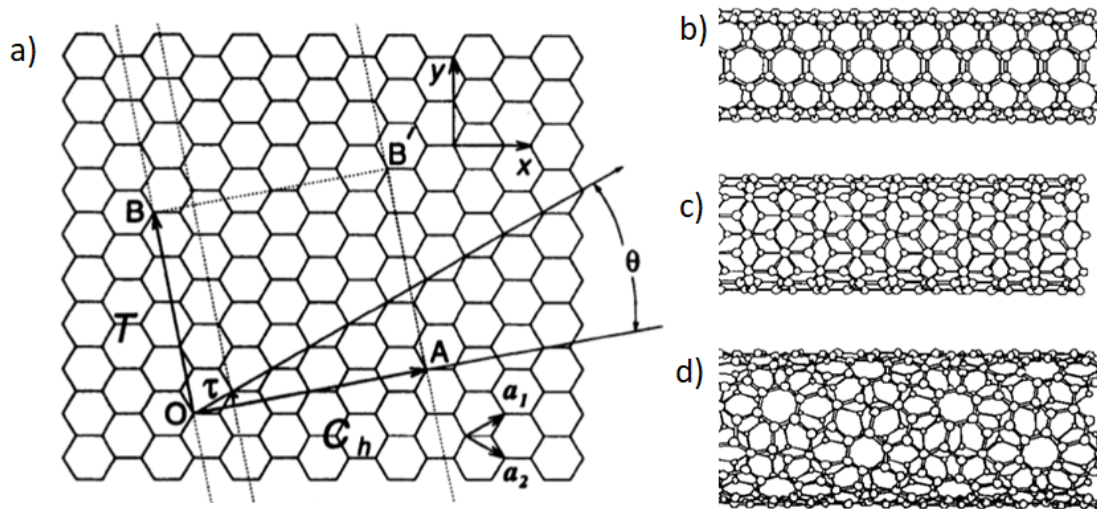
Nanotubos de carbono de a) parede simples e paredes múltiplas com b) duas e c) várias paredes concêntricas.

Fonte: Adaptado de Rafique et al. (2016).

Os nanotubos de carbono são caracterizados também pela sua helicidade como *armchair*, *zigzag* e *chiral*, como mostrado na Figura 2.8, e essa helicidade juntamente ao diâmetro são os fatores decisivos nas propriedades dos nanotubos de carbono.



Figura 2.8 - Enrolamento dos nanotubos de carbono.



Representação da a) célula unitária dos NTC com o ângulo  $\theta$  de helicidade. b) Para  $\theta=30^\circ$  têm-se a geometria *armchair*, c) para  $\theta=0^\circ$  têm-se a geometria *zigzag* e d) para  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  têm-se a geometria *chiral*.

Fonte: Adaptado de Dresselhaus et al.(2000).

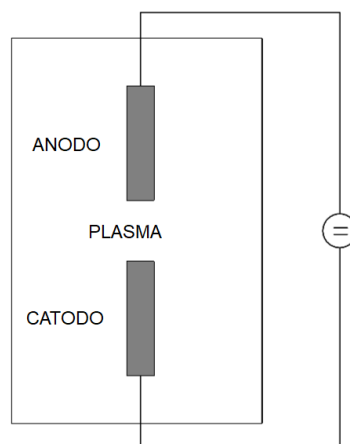
Devido às suas características peculiares, os nanotubos de carbono possuem propriedades únicas que lhe permitem a aplicação em diferentes áreas. Suas ligações entre átomos de carbono do tipo  $sp^2$  conferem aos NTCs boa rigidez mecânica e alta resistência à força axial, além do seu elevado módulo de elasticidade, características essas que mostram ser muito interessantes, por exemplo, para a aplicação de NTCs no reforço de compósitos (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001). A respeito de suas propriedades térmicas, os nanotubos de carbono individualmente possuem excelente condutividade, com valores próximos à condutividade térmica do grafite e do diamante (YANG et al., 2002), porém, essa condutividade é reduzida para os filmes de nanotubos de carbono e são maiores quanto maior for o grau de alinhamento, sendo ainda aproximadamente uma ordem de grandeza maiores que a condutividade dos metais (HONE et al., 2000). A condutividade elétrica dos NTC de parede simples, por sua vez, está relacionada principalmente ao diâmetro dos tubos e helicidade das paredes, podendo ter caráter condutor ou semi-condutor, enquanto a condutividade dos de parede múltiplas sofre também a interferência das interações entre as paredes (EBBESEN et al., 1996). Nanotubos de

carbono, quando condutores, possuem condutividade elétrica próxima ou até superior à dos metais, o que motiva grande parte das aplicações desse material. São exemplos o uso em compósitos poliméricos para melhoramento de propriedades elétricas(SANDLER et al., 1999), aplicação em baterias de íons de lítio e chumbo-ácido(ENDO et al., 2004), desenvolvimento de super capacitores(FRACKOWIAK et al., 2000), entre outras.

### 2.3.1 Síntese de nanotubos de carbono

A técnica de descarga por arco elétrico foi a primeira e mais simples técnica de produção de nanotubos de carbono. Ela consiste em uma câmara fechada com atmosfera de gás inerte onde são posicionados dois eletrodos, sendo o cátodo um eletrodo feito de grafite, como esquematizado na Figura 2.9. Os eletrodos são polarizados por corrente contínua e aproximados até que a distância entre eles seja pequena suficiente para a ionização do gás e criação de um plasma, o qual eleva a temperatura nos eletrodos para temperaturas próximas de 4000 K, onde o carbono do eletrodo de grafite é vaporizado e em seguida se deposita sobre o anodo em forma de nanotubos de carbono(BADDOUR; BRIENS, 2005).

Figura 2.9 - Esquema de deposição por arco elétrico.



Fonte: Produção do autor.

Os crescimento de nanotubos de carbono por arco elétrico em larga escala foi iniciado por Ebbesen e Ajayan(1992) e possuíam inicialmente pouca

padronização além de serem principalmente de paredes múltiplas. Então, buscando a produção de outras espécies pela técnica de arco elétrico, Bethune et al.(1993) descobriram que com a utilização de um ânodo poroso impregnado com pó de cobalto ocorria o crescimento de nanotubos de carbono preferencialmente de paredes simples. A técnica foi então aperfeiçoada por Journet et al.(1997) com o teste de diferentes pós metálicos e a mistura deles, alcançando o crescimento em larga escala de nanotubos de carbono de paredes simples.

Outra técnica que possui crescimento preferencial de nanotubos de carbono de paredes simples é por ablação à laser. Essa técnica foi utilizada inicialmente para o crescimento de NTC por Guo et al.(1995), mostrando-se uma alternativa ao crescimento por arco elétrico. Ao contrário da técnica de arco elétrico, a ablação a laser consiste na vaporização direta da fonte de carbono através do uso de um laser, o que possibilita a obtenção de melhor controle sobre as condições de crescimento resultando em maior rendimento e nanotubos de melhor qualidade.

O mecanismo de crescimento, ilustrado na Figura 2.10, é dado pelo aquecimento a 1200 °C de um alvo composto por partículas metálicas catalisadoras e grafite, o qual é mantido em atmosfera inerte pelo fluxo de argônio ou gás com as mesmas características. O alvo é vaporizado com a incidência de laser contínuo ou pulsado, e então, os átomos de carbono vaporizados são arrastados para um coletor resfriado onde se depositam em forma de nanotubos de carbono. Com o estudo dos componentes e respectivas concentrações utilizados no alvo, a técnica foi aperfeiçoada resultando em nanotubos com ainda maiores densidades de crescimento e pureza, como obtidos por Zhang et al.(2001).

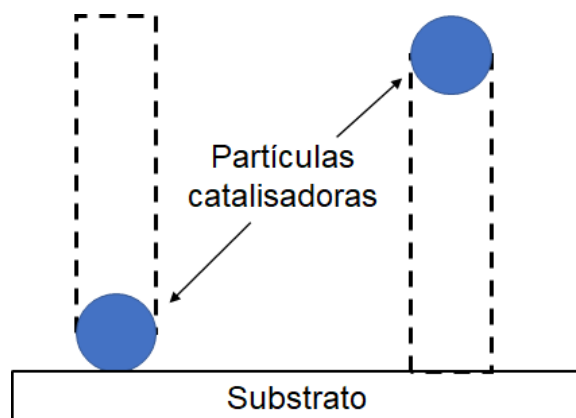
Figura 2.10 - Crescimento por ablação a laser.



Fonte: Produção do autor.

A técnica, entretanto, que possibilita a maior densidade e controle das variáveis de crescimento é o método catalítico por meio de decomposição química a partir da fase de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), a qual consiste no fluxo de gás de hidrocarbonetos diluídos em atmosfera inerte, os quais, aquecidos a temperaturas entre 500 e 1000 °C, se decompõem e os átomos de carbono sob ação da temperatura se depositam nas partículas catalizadoras. Como a formação que requer menor energia é em tubos, os átomos de carbono que se depositam sob ou sobre as partículas catalizadoras ligam-se formando nanotubos de carbono. Assim, quando o crescimento se dá sob a partícula é chamado de crescimento de topo, enquanto quando acontece sobre a partícula é chamado de crescimento de base, como mostrado na Figura 2.11.

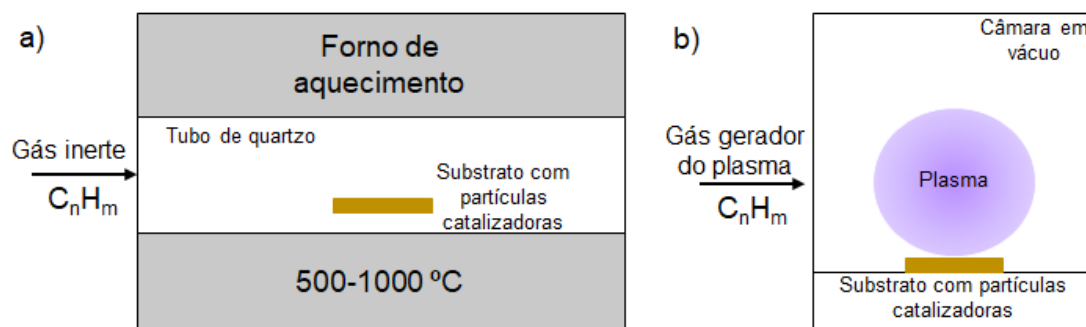
Figura 2.11 - Modos de crescimento de NCT.



Fonte: Produção do autor.

O método CVD, esquematizado na Figura 2.12a, foi utilizado pela primeira vez no crescimento de microtubos de carbono por Yacamán et al.(1993) e aperfeiçoado para o crescimento de nanotubos de carbono por Ivanov et al.(1994), ambos utilizando o gás acetileno como precursor de carbono, o qual foi decomposto apenas pela ação da temperatura. Posteriormente, com a utilização do método PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* – Deposição Química em Fase Vapor Assistida por Plasma) foi possível o crescimento de nanotubos de carbono verticalmente alinhados (NTCVA) e com alta densidade de crescimento(CHEN et al., 1997; LI et al., 1996; REN, 1998; TERRONES et al., 1997). No método PECVD, exemplificado na Figura 2.12.b, também é necessário atingir temperaturas típicas da síntese de NTC, entretanto a decomposição do gás precursor de carbono se dá também pela ionização no plasma e, como no método convencional, os átomos de carbono se depositam sobre as partículas catalisadoras formando nanotubos de carbono. Atualmente, com o avanço das pesquisas na área, o método CVD puramente térmico também possibilita crescimentos de NTCVA em grandes densidades e comprimentos (PINHEIRO et al., 2020).

Figura 2.12 - Esquemas de crescimentos por CVD.



Esquemas do método de crescimento a) CVD e b) PECVD.

Fonte: Produção do autor.

Um resumo comparativo entre as técnicas de síntese de nanotubos de carbono está apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Comparação dos métodos de síntese de NTC.

Método	Arco elétrico	Ablação a laser	CVD
Pioneiro	Iijima (1991)	Guo et al. (1995)	Yacaman et al. (1993)
Descrição	Evaporação de eletrodo de grafite por descarga de arco elétrico e deposição de NTC no outro eletrodo	Vaporização de alvo de grafite e metais catalisadores pela incidência de laser com deposição de NTC no coletor	Decomposição de hidrocarbonetos na forma gasosa seguido da deposição de NTC sobre partículas catalisadoras
Tipos	Paredes simples e múltiplas	Apenas paredes simples	Preferencialmente paredes múltiplas

continua

Tabela 2.2 - Conclusão.

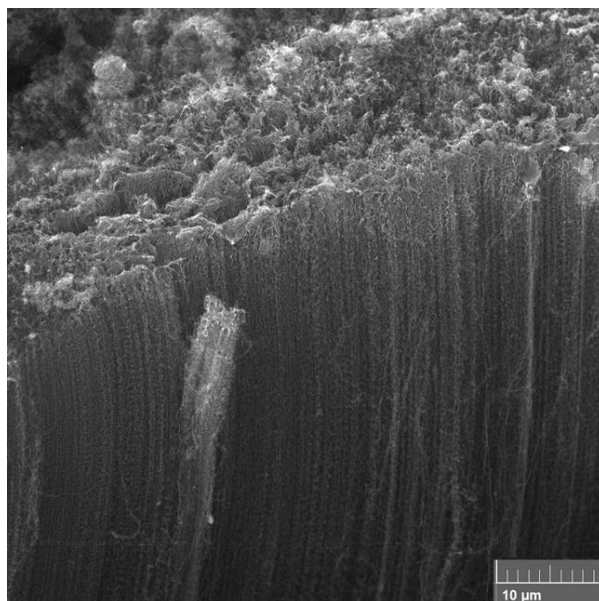
<b>Método</b>	<b>Arco elétrico</b>	<b>Ablação a laser</b>	<b>CVD</b>
<b>Vantagens</b>	Simple e barato	Alta pureza	Simple, barato, alta pureza, possibilidade de crescimento alinhado e em larga escala
<b>Desvantagens</b>	Necessita purificação	Não permite crescimento de paredes múltiplas e necessita purificação	Difícil obtenção de paredes simples

Fonte: Produção do autor.

### **2.3.2 Nanotubos de carbono e molhabilidade/gelofobicidade**

Outra importante propriedade presente nos nanotubos de carbono é sua super hidrofobicidade resultante da baixa energia de superfície associada ao padrão de rugosidade característico dos NTCs. Quando verticalmente alinhados, a superfície dos filmes de NTCs possui um padrão de rugosidade micrométrico proveniente da própria rugosidade do substrato que é refletida no topo do filme e pequenas diferenças nas taxas de crescimento, além de apresentar também um padrão de rugosidade nanométrica devido às pontas dos nanotubos que possuem diâmetro de poucas dezenas de nanômetros. Essa característica de rugosidade inerente à morfologia dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados pode ser observada na Figura 2.13.

Figura 2.13 - Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados.



Micrografia de nanotubos de carbono verticalmente alinhados vistos lateralmente, onde pode-se observar os diferentes padrões de rugosidade formados na superfície.

Fonte: Produção do autor.

Os diferentes padrões de rugosidade presente nos NTCVA dão à essas superfícies super hidrofobicidade do regime de Cassie-Baxter, onde as gotas adquirem geometria esférica com pouquíssimo contato com a superfície devido à alta repulsão entre sólido e líquido(LAU et al., 2003). Como a floresta de nanotubos é composta principalmente por espaços vazios, esses espaços funcionam como gaiolas que aprisionam o ar abaixo das gotas, o que justifica os elevados ângulos de contato para gotas de água sobre superfícies de NTCVA. Essa característica de molhabilidade mostrou-se muito útil para aplicação em coleta de água a partir do vapor atmosférico(PINHEIRO et al., 2019), filtros de separação água/óleo(LEE et al., 2011), absorvedores de óleo e solventes orgânicos(DONG et al., 2012), além de mostrar a viabilidade de uso dessas superfícies como superfícies gelofóbicas devido à alta repulsão com o líquido e o estado de molhabilidade de Cassie-Baxter, os quais propiciam menor área de contato e, assim, menor adesão ao gelo formado.

Nanotubos de carbono já vêm sendo estudados como superfícies gelofóbicas pelo retardamento do tempo de congelamento através da sua inserção em compósitos poliméricos (ZHANG et al., 2017), desalinhados e funcionalizados



(ZHENG et al., 2011), e até como superfícies de aquecimento para sistemas de inibição de formação e derretimento de gelo (YAO; HAWKINS; FALZON, 2018). No entanto, poucos estudos foram realizados buscando analisar o comportamento dos filmes de NTCVA em condições de formação de gelo.

### **3 METODOLOGIA**

Neste capítulo será apresentado todo o procedimento experimental utilizado, desde a confecção das amostras até as técnicas e aparatos utilizados para caracterização das superfícies.

#### **3.1 Síntese de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados**

O crescimento de NTCVA requer algumas etapas que vão da preparação do substrato utilizado, deposição de catalisador até o crescimento em si. As etapas realizadas serão descritas nos tópicos seguintes.

##### **3.1.1 Preparação do substrato**

Para o crescimento dos NTCVA foram utilizados substratos de aço inoxidável 316L, os quais foram cortados em formato retangular de 20 x 40 mm em guilhotina automática a partir de uma chapa de aço laminado com 1,5 mm de espessura.

Os substratos foram lixados com lixas de granulometria 200 e 1200 para remoção de sujeiras e incrustações e em seguida foram postos em banho ultrassônico de álcool isopropílico por 15 minutos. Após o banho os substratos foram secos ao ar.

Como o processo de crescimento de NTCVA por CVD envolve a deposição física de partículas catalizadoras e acontece em altas temperaturas, a difusão dessas partículas no interior do substrato é um problema que deve ser evitado. Para isso, os substratos foram oxidados ao ar em forno mufla a 550 °C por 15 minutos, buscando a formação de uma camada de óxido que agisse como barreira de difusão para as partículas metálicas do catalisador.

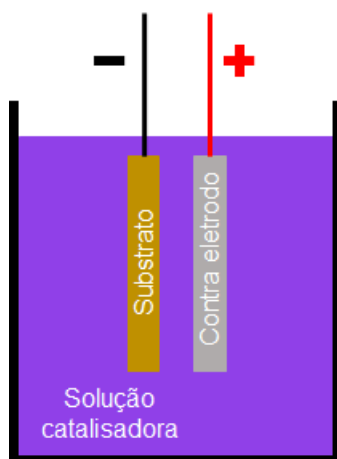
##### **3.1.2 Deposição de catalisador**

Para o crescimento de NTCVA foram utilizadas como partículas catalizadoras os metais ferro (Fe) e cobalto (Co), as quais foram depositadas sobre o substrato utilizando o método de deposição eletroquímica. Preparou-se então

um solução contendo 1 g de nitrato férrico  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ , 0,36 g de nitrato de cobalto  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$  e 0,5 g de ferroceno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ ) diluídos em 50 mL de álcool etílico 95% e homogeneizados por agitação ultrassônica, como desenvolvido por Silva et al. (SILVA et al., 2018).

A célula de deposição foi montada como mostrado no esquema da Figura 3.1. Os dois eletrodos utilizados foram de aço inoxidável 316L sendo um deles o substrato oxidado. O substrato foi posicionado, portanto, no polo negativo e o contra eletrodo no polo positivo, distanciados por 2 mm. O potencial de 5 V foi aplicado utilizando uma fonte reguladora de tensão por um período de 1 segundo. Após a deposição do filme de catalisador, o substrato foi lavado com jato de álcool etílico e levado para o forno de crescimento.

Figura 3.1 - Esquema de deposição do catalisador.



Fonte: Produção do autor.

### 3.1.3 Crescimento dos Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados

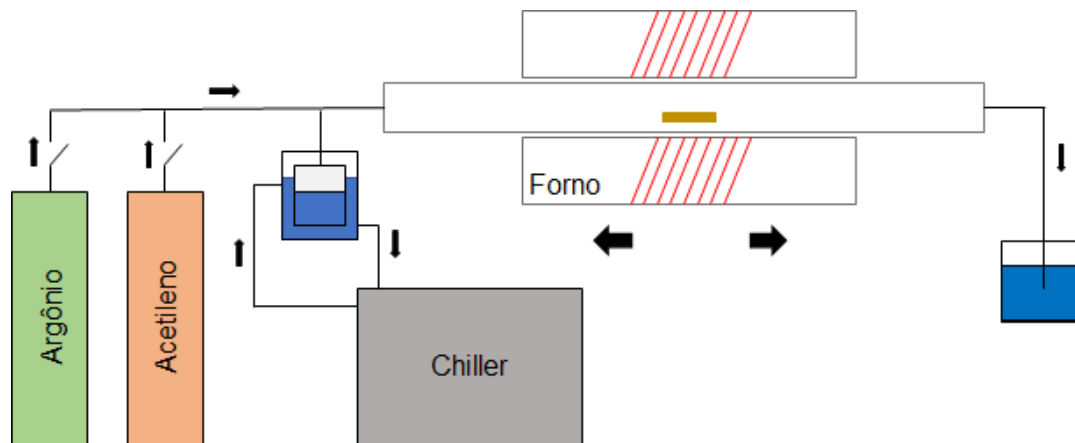
O crescimento foi realizado pelo método CVD em forno tubular onde os processos ocorrem no interior de um tubo de quartzo de 1,2 m de comprimento e 2 polegadas de diâmetro, o qual é aquecido por duas resistências elétricas que promovem uma área útil de aquecimento de 15 cm. O tubo de quartzo se mantém fixo enquanto o forno possui trilhos que permitem o deslocamento da zona quente para diferentes regiões do tubo. O sistema de crescimento está ilustrado na Figura 3.2 e consiste em: dois cilindros dos gases argônio (Ar) e acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), os quais são ligados à entrada de gases do reator com

intermédio de controladores de fluxo de massa da marca MKS; um sistema de vaporização onde o recipiente externo faz circulação de água na temperatura desejada, proveniente de um chiller da marca Marconi/MA184, enquanto o recipiente interno também contém água e é aquecido com a submersão na água de circulação do recipiente externo, o vapor gerado no aquecimento é então direcionado para a linha de gases onde é arrastado para o interior do forno; o reator com forno tubular e tubo de quartzo já descritos; e o sistema de exaustão com o borbulhamento dos gases de exaustão em um kitassato com água.

A primeira etapa do processo de crescimento aconteceu com o substrato já no interior do tubo de quartzo à temperatura ambiente. Então, a atmosfera do tubo e toda linha de gases foi purgada com fluxo de 200 sccm de argônio (Ar) por 15 minutos e, em seguida, o forno a 750 °C foi arrastado para a região onde estava posicionado o substrato. O aquecimento foi realizado por 15 minutos para garantir que os substratos estivessem a 750 °C. O crescimento se deu com a inserção de um fluxo de 60 sccm do gás acetileno ( $C_2H_2$ ) na linha de entrada de gases durante 2 minutos, passado o tempo de crescimento foi encerrado o fluxo de acetileno e para garantir que todo acetileno presente na linha interagisse com a amostra na temperatura correta esperou-se 1 minuto após encerrar o fluxo de acetileno para retirar a fonte de calor da região da amostra. As amostras resfriaram até temperatura ambiente com fluxo de argônio para então serem removidas do interior do tubo.

Além do argônio, também esteve presente durante todas as etapas do crescimento vapor de água gerado no interior de uma garrafa aquecida a 60 °C e arrastado pelo fluxo de argônio. O aquecimento foi feito com a passagem de água aquecida em um chiller a 60 °C com vazão de 22 L/min na parede externa da garrafa. A inserção do vapor de água tinha como objetivos principais a redução e ativação das partículas catalisadoras anterior ao crescimento e a manutenção das partículas ativas durante o processo de crescimento.

Figura 3.2 - Representação do sistema de crescimento.



Fonte: Produção do autor.

### 3.2 Preparação de amostras comparativas

Os testes mais importantes que buscavam a análise das propriedades de molhabilidade e gelofobicidade dos NTCVA foram repetidos para superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas para que fosse possível realizar uma comparação dos resultados para superfícies com diferentes propriedades de molhabilidade.

Como superfície hidrofílica foi utilizado o aço inoxidável 316L, mesmo utilizado como substrato para os NTCVA. As amostras de aço foram cortadas também com dimensões de 20 x 40 mm, lixados com lixas de granulometria 200 e 1200 e postos em banho ultrassônico de álcool isopropílico por 15 minutos. As amostras hidrofóbicas foram obtidas com superfícies de polietileno (PE). Para isso, foi dissolvido polietileno em solvente orgânico xileno ( $C_8H_{10}$ ) com a concentração mássica de 4% em peso de polietileno. Para a completa dissolução do PE no xileno aqueceu-se a solução a 90 °C em agitador termomagnético até o completo derretimento do PE e homogeneização da solução. Então, em temperatura ambiente, os substratos de aço inoxidável 316L cortados nas mesmas dimensões foram mergulhados na solução e retirados de forma que a solução cobrisse de forma uniforme toda a superfície do aço, para, em seguida, serem aquecidos em estufa a 150°C por 2 horas para completa evaporação do solvente e repolimerização do PE.

### **3.3 Caracterizações**

#### **3.3.1 Morfologia**

As características morfológicas das amostras de nanotubos de carbono verticalmente alinhados foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura em microscópio com fonte de emissão por efeito de campo FEGSEM (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*) da marca e modelo Tescan/Mira 3, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LABAS/INPE).

#### **3.3.2 Estrutura Cristalina**

A cristalinidade dos NTCVA foi avaliada por espectroscopia de espalhamento Raman com incidência de laser de 514 nm em equipamento de marca e modelo Horiba/LabRAM HR Evolution, instalado no LABAS/INPE.

#### **3.3.3 Molhabilidade**

A molhabilidade das superfícies foi medida pelo ângulo de contato aparente em goniômetro da marca e modelo Kruss/DSA 100, instalado no laboratório BioTecPlasma da Universidade do Vale do Paraíba. Em especial para os NTCVA, foram realizadas medições de ângulo de contato para diferentes temperaturas, buscando entender o comportamento da molhabilidade da superfície com a redução de temperatura. A histerese do ângulo de contato também foi avaliada em diferentes temperaturas com o arrastamento da gota sobre a superfície dos nanotubos utilizando a agulha do goniômetro.

Para resfriar a amostra, utilizou-se uma pastilha termoelétrica Peltier visando equilibrar a temperatura da superfície em patamares de temperatura desde 2 °C a 30°C. A zona quente da pastilha foi resfriada por um trocador de calor por fluxo de água com temperatura de 20 °C controlado por Chiller, enquanto a zona fria foi usada para resfriar a amostra, usando pasta térmica para garantir bom contato térmico entre as superfícies, como mostrado na Figura 3.3. Os patamares de temperatura foram controlados aumentando a potência aplicada

na pastilha Peltier e a temperatura acompanhada por termômetro infravermelho de marca e modelo Contemp/UT303C.

Figura 3.3 - Sistema de resfriamento das amostras.



Fonte: Produção do autor.

Para avaliar o comportamento de molhabilidade dinâmica das superfícies em diferentes temperaturas, gotas de 5  $\mu\text{L}$  foram dispensadas sobre as diferentes superfícies posicionadas horizontalmente 50 mm abaixo da ponta da micropipeta de onde as gotas foram soltas. As superfícies foram resfriadas usando o mesmo sistema do experimento anterior em quatro diferentes patamares (-10  $^{\circ}\text{C}$ , 0  $^{\circ}\text{C}$ , 10  $^{\circ}\text{C}$  e 20  $^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.3.4 Gelofobicidade

Para avaliar a gelofobicidade da superfície de NTCVA mediu-se o tempo que uma gota de 10  $\mu\text{L}$  demora para ser completamente solidificada quando colocadas sobre a superfície que é resfriada desde a temperatura ambiente até as temperaturas de -10  $^{\circ}\text{C}$ , -15  $^{\circ}\text{C}$  e -20  $^{\circ}\text{C}$ . As medidas foram repetidas para as superfícies de aço (hidrofílica) e polietileno (hidrofóbica).

As superfícies foram resfriadas também desde a temperatura ambiente até -10  $^{\circ}\text{C}$ , sendo observadas em microscópio estereoscópio, para avaliar a geometria de uma gota depositada com a redução da temperatura, além do tempo de formação e solidificação de água proveniente da umidade relativa do ar que se condensa e solidifica sobre a superfície.

Por fim, buscando simular uma condição de chuva sobre a superfície resfriada, estabilizou-se as superfícies em -10  $^{\circ}\text{C}$  utilizando o mesmo sistema já citado, porém desta vez inclinado 30 $^{\circ}$  em relação ao plano horizontal, e com um

sistema de gotejamento fez-se pingar gotas de 7  $\mu\text{L}$  com fluxo de 50 gotas por minuto.

### **3.4 Outros estudos**

Além dos experimentos já descritos, outros testes foram realizados visando o melhoramento das propriedades desejadas na superfície, todavia esses estudos não são citados neste trabalho por não terem sido concluídos ou não terem apresentado resultados satisfatórios. Entre eles podemos citar o crescimento de nanotubos de carbono através de outros métodos como PECVD e CVD térmico utilizando outros precursores de carbono, o tratamento a laser da superfície de nanotubos de carbono verticalmente alinhados buscando aumentar e estabilizar a hidrofobicidade e gelofobicidade da superfície, e o revestimento da floresta de nanotubos por DLC (*Diamond Like Carbon*) na tentativa de melhorar a adesão dos nanotubos ao substrato.



## 4 RESULTADOS

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese e caracterizações dos materiais.

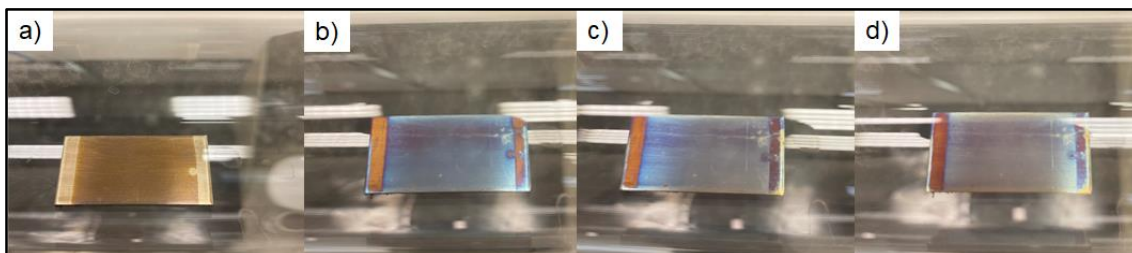
### 4.1 Crescimento de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhado

O método utilizado para crescimento dos NTCVA foi o método CVD térmico assistido por vapor de água (PATOLE et al., 2008; YUN et al., 2006). Esse método foi escolhido por possibilitar o crescimento contínuo de densas florestas de nanotubos de carbono, sendo também um método simples e barato. Outra importante vantagem do método CVD térmico em comparação ao PECVD, por exemplo, é a forma como se dá o crescimento dos nanotubos. No método PECVD os NTC crescem de forma independente uns dos outros, enquanto no método CVD térmico os NTC crescem se entrelaçando aos vizinhos formando uma espécie de rede. Essa rede é benéfica em aplicações que requerem super hidrofobicidade pois aumenta a resistência ao dobramento dos nanotubos quando submetidos ao peso de uma camada de líquido. Espera-se, portanto, que nanotubos obtidos por CVD térmico possuam um estado de super hidrofobicidade mais estável.

A adição de vapor de água no crescimento de NTCVA é normalmente empregada para aumentar a taxa de crescimento e manter o crescimento ativo por mais tempo, pois o vapor de água promove a remoção do carbono amorfo que se forma sobre as partículas catalisadoras e interrompem a atividade catalítica da partícula (CHO; SCHULZ; SHANOV, 2014). Porém, o vapor de água está geralmente associado à adição de gás hidrogênio ( $H_2$ ), o qual é responsável por reduzir as partículas catalisadoras antes do crescimento e reagir com  $O_2$  remanescente durante o crescimento impedindo oxidação das partículas catalisadoras e consumo de carbono. Entretanto, não foi utilizado fluxo de hidrogênio no método de crescimento empregado, pois apenas o vapor de água se mostrou eficiente na redução das partículas. Como pode ser observado na Figura 4.1, durante a etapa de aquecimento do substrato, anterior ao crescimento, existe uma mudança de coloração do substrato, em

especial na região onde o catalisador foi depositado, o que sugere que o vapor de água arrastado pelo argônio quando aquecido sobre a superfície do substrato se dissocia em diferentes espécies, sendo o  $H_2$  uma delas, resultando na redução da partícula catalisadora (MATSUURA; TSUKIHASHI, 2012).

Figura 4.1 - Mudança de coloração do substrato.



Evolução do aspecto do substrato a 750 °C mediante fluxo de vapor de água. a) Atmosfera a temperatura ambiente, b) atmosfera a 750 °C após 5 minutos de fluxo, c) atmosfera a 750 °C após 10 minutos de fluxo e d) atmosfera a 750 °C após 15 minutos de fluxo.

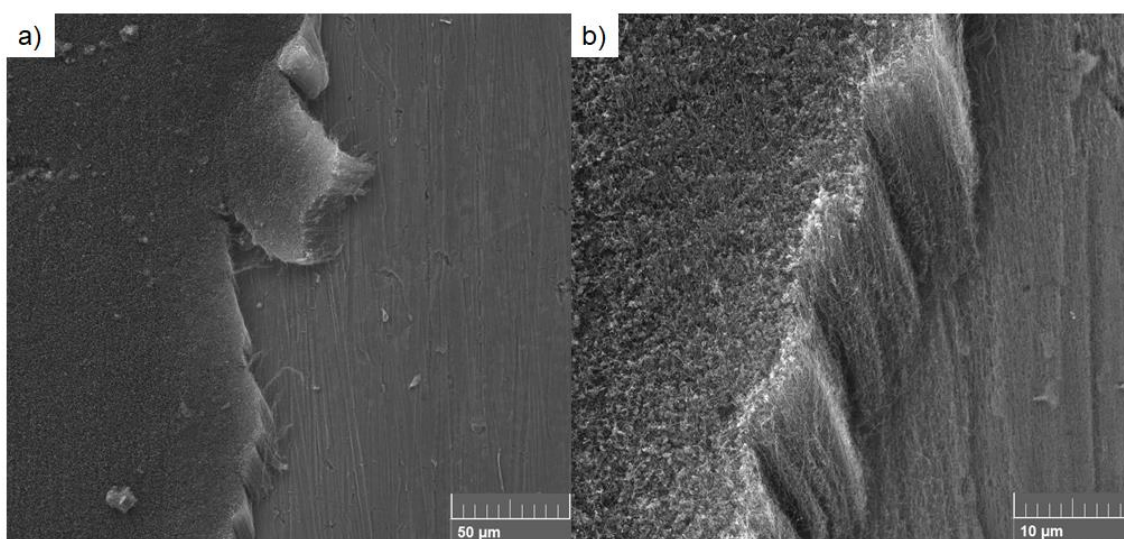
Fonte: Produção do autor.

A coloração dourada vista na Figura 4.1.a é resultado do processo de oxidação do substrato de aço previamente realizado visando a formação da barreira de difusão para as partículas catalisadoras. A região de cor mais escura, na mesma imagem, é devido ao filme de catalisador depositado naquela região. Com o aquecimento a 750 °C o filme depositado ganha coloração azulada, como visto na Figura 4.1.b, e com o fluxo de vapor de água o filme vai perdendo a coloração azulada com o tempo como visto na Figura 4.1.c e Figura 4.1.d. Esse comportamento também foi observado com a passagem de fluxo de  $H_2$  durante o aquecimento. Já com o aquecimento apenas em atmosfera de Ar ocorre a mudança de coloração do filme de catalisador para azul mais escuro e o mesmo se mantém na mesma coloração durante todo aquecimento, porém nessas condições não ocorre a síntese de NTC na etapa de crescimento, o que sugere a provável falta da redução da partícula catalisadora necessária para o crescimento de NTC.

Na etapa de crescimento, apenas 2 minutos de fluxo de acetileno foram necessários para obtenção de NTCVA com comprimento médio de 30  $\mu m$ ,

suficiente para os testes que seriam realizados. Como pode ser observado na Figura 4.2, o processo de crescimento realizado resultou em um denso empacotamento de nanotubos e com baixíssima presença de carbono amorfo na superfície, o que ilustra a eficiência do processo de crescimento. É importante notar também que o topo da floresta de nanotubos não possuem nanotubos de diâmetros maiores ou sem ordenamento o que evidencia que não houve problemas na etapa final de crescimento.

Figura 4.2 - Micrografia dos NTCV.



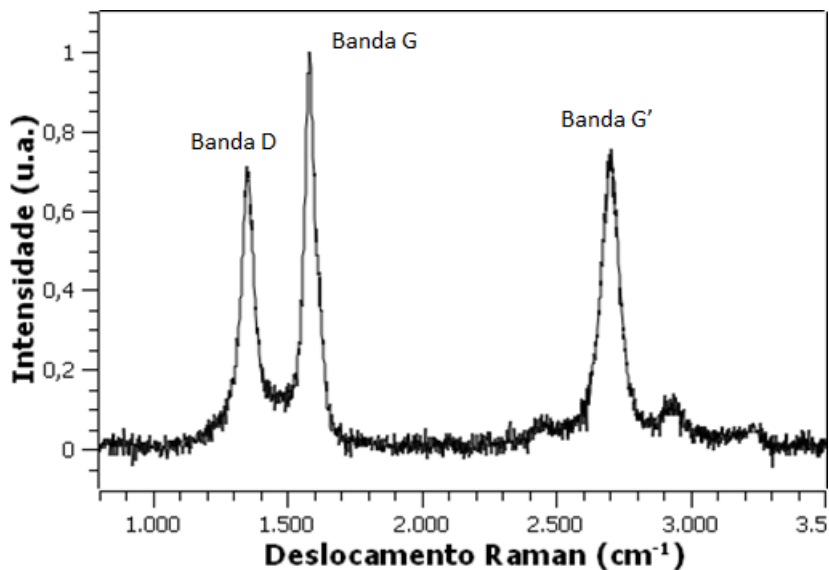
Micrografia Eletrônica de Varredura da floresta de nanotubos com magnificação de a) 1000 e b) 5000 vezes.

Fonte: Produção do autor.

A boa cristalinidade dos nanotubos obtidos é evidenciada também pelo espectro de espalhamento Raman, onde pode-se observar pelo espectro mostrado na Figura 4.3 os picos D e G do espectro de primeira ordem. Onde o pico D do espectro está associado à desordens estruturais como a presença de defeitos presentes na estrutura cristalina dos nanotubos, enquanto o pico G está associado ao modo de vibração longitudinal das ligações C-C nas paredes dos nanotubos(DRESSELHAUS et al., 2005). Então, fazendo a razão das intensidades  $I_D/I_G$  é possível ter uma noção comparativa da quantidade de defeitos e carbono amorfo presentes, confirmando o que foi visto na micrografia. Para as amostras analisadas tem-se uma razão  $I_D/I_G$  de 0,71, o

que representa um ótimo grau de cristalinidade para nanotubos de carbono(ANTUNES et al., 2006).

Figura 4.3 - Espectro Raman.

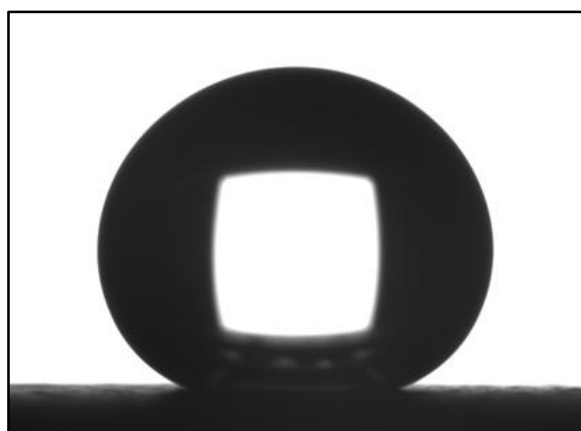


Fonte: Produção do autor.

## 4.2 Molhabilidade

A molhabilidade da superfície de NTCVA foi avaliada pelo método de ângulo de contato, e pelo elevado ângulo medido pode-se classificar a superfície como super hidrofóbica. Com a ampliação, mostrada na Figura 4.4, observa-se o formato esférico da gota sobre a superfície dos nanotubos, o que evidencia a alta repulsão entre as superfícies do sólido e líquido.

Figura 4.4 - Ângulo de contato NTCVA.



Fonte: Produção do autor.

Medidas de ângulo de contato também foram realizadas nas amostras de aço inoxidável e polietileno, preparadas para a comparação dos resultados. Os resultados obtidos para as três superfícies testadas são apresentados na Tabela 4.1. Como esperado, o aço inoxidável apresenta caráter de molhabilidade hidrofílico com ângulos de contato inferiores a 90°, os NTCVA caráter super hidrofóbicos com ângulos de contato superiores a 150° e o polietileno, intermediário entre as duas, caráter hidrofóbico com ângulos de contato maiores que 90° e menores que 150°.

Tabela 4.1 - Ângulos de contato para as diferentes superfícies.

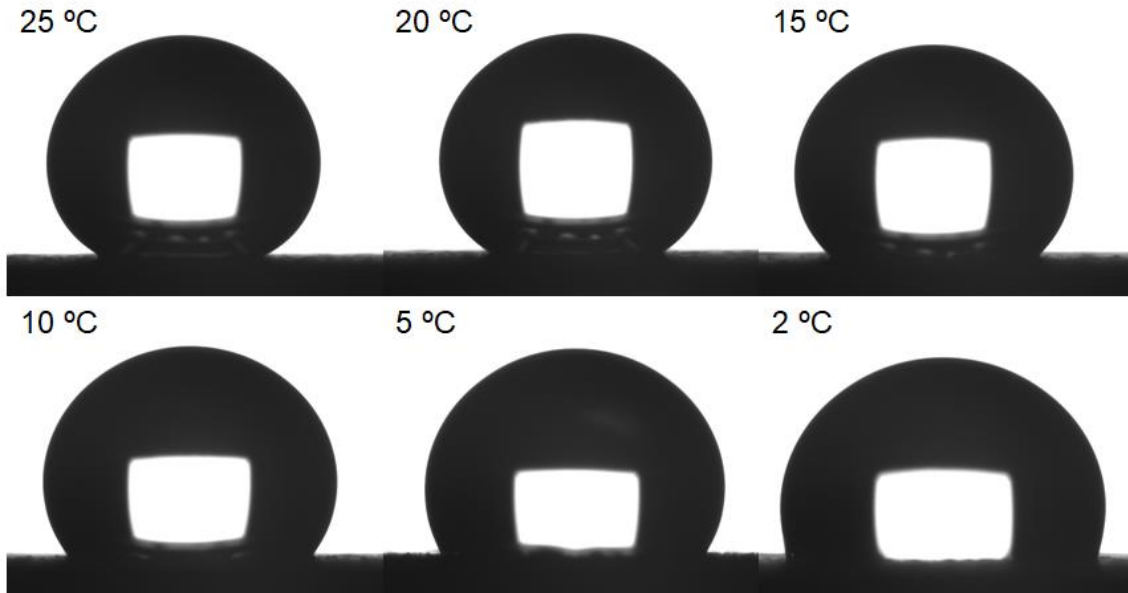
<b>Amostra</b>	<b>Ângulo de contato</b>
Aço Inoxidável 316L	85 ± 3°
Polietileno	105 ± 5°
NTCVA	164 ± 4°

Fonte: Produção do autor.

Entretanto, com o posicionamento da gota sobre a superfície já resfriada de NTCVA, observou-se uma redução do ângulo de contato dos nanotubos, o que sugere uma mudança no comportamento de molhabilidade dependente da temperatura. Esta diminuição de ângulo de contato está possivelmente relacionada à condensação que ocorre na superfície em temperaturas inferiores ao ponto de orvalho para as condições de umidade do ambiente. A condensação ocorre por todo o comprimento dos nanotubos e, com a formação e a coalescência de micro gotas, ocorre o molhamento das paredes dos nanotubos e preenchimento dos espaços vazios entre os nanotubos por água condensada. Desta forma, a gota dispensada sobre a superfície encontra uma superfície molhada e com diversos pontos de contato líquido-líquido, descaracterizando o padrão de molhabilidade de Cassie-Baxter onde os espaços vazios funcionam como gaiolas de ar que aumentam a repulsão ao líquido. Na Figura 4.5 pode-se observar a mudança na geometria da gota quando em contato com a superfície nas diferentes temperaturas, e na Figura

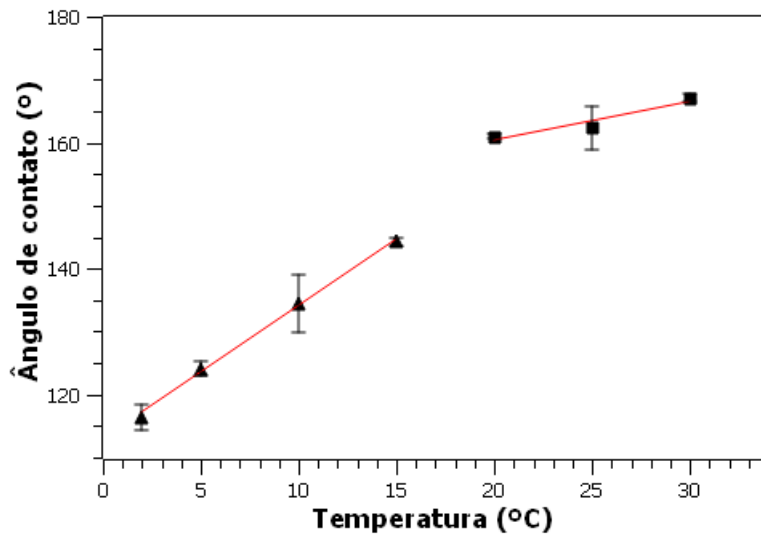
4.6 está apresentado graficamente a dependência do ângulo de contato com a temperatura da superfície.

Figura 4.5 - Geometria da gota para diferentes temperaturas da superfície.



Fonte: Produção do autor.

Figura 4.6 - Ângulo de contato em função da temperatura.



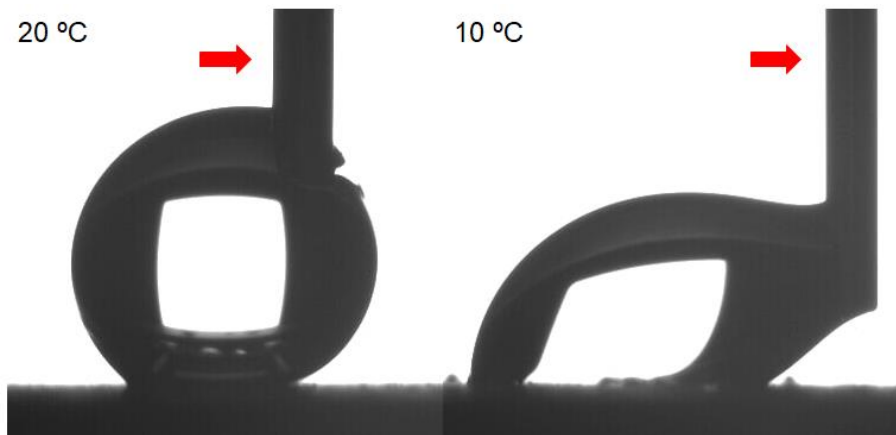
Fonte: Produção do autor.

É possível notar, através da análise do gráfico presente na Figura 4.6, que para temperaturas superiores a 20 °C o ângulo de contato se mantém praticamente constante em valores superiores a 160°. Com a redução da temperatura para 15 °C o ângulo de contato diminui drasticamente para ângulos inferiores a 150°,

perdendo a característica de super hidrofobicidade, e segue reduzindo de forma linear com a redução da temperatura. Essa temperatura onde ocorre a transição no estado de molhabilidade está próxima ao ponto de orvalho para as condições de temperatura e umidade da sala onde o experimento foi realizado, e a partir desta temperatura é possível observar a formação de gotículas líquidas sobre a superfície, o que reforça a hipótese de que a condensação de vapor atmosférico sobre a superfície é a grande responsável pelo aumento de molhabilidade e mudança do regime de molhabilidade de Cassie-Baxter para o regime de Wenzel ou até um regime intermediário.

A análise do arrastamento da gota sobre a superfície de NTCVA em diferentes temperaturas suportam essa hipótese, tendo em vista que, também a partir de 15 °C, é notável um aumento expressivo na adesão da gota à superfície com a redução da temperatura. Esse aumento de adesão é certamente justificado pela coalescência da gota depositada com as micro gotas formadas pela condensação e, portanto, penetração da gota nos espaços vazios presentes na floresta de nanotubos, o que cria pontos de ancoragem da gota que dificultam o seu deslocamento. A mudança no comportamento de adesão da gota com a variação de temperatura pode ser observada na Figura 4.7, onde o arrastamento da gota sobre a superfície resfriada à 20 °C mostrou pouca deformação na geometria da gota, enquanto o deslocamento sobre a superfície à 10 °C mostrou uma grande deformação na geometria da gota, resultado da maior aderência da mesma à superfície.

Figura 4.7 - Histerese em função da temperatura.



Fonte: Produção do autor.

Na avaliação do comportamento de molhabilidade dinâmica das superfícies em diferentes temperaturas, gotas de 5  $\mu\text{L}$  foram dispensadas sobre as superfícies em diferentes temperaturas a uma altura de 50 mm e, então, o choque das gotas com as superfícies foram filmados com alta taxa de quadros por segundo. Como descrito por Mishchenko et al.(2010), o choque de uma gota líquida com uma superfície sólida pode possuir até quatro etapas: (1) o choque em si da gota sobre a superfície; (2) o espalhamento da gota sobre a superfície, observado com o aumento de diâmetro e área de contato; (3) a contração da gota, observada com a redução do diâmetro e área de contato; e (4) a repulsão da gota, onde o líquido perde novamente o contato com a superfície. A existência dessas etapas está relacionada com a atração ou repulsão que a superfície exerce sobre o líquido e, portanto, com a molhabilidade da superfície. Sendo assim, quanto mais hidrofílicas forem as superfícies maior será o seu espalhamento no momento do choque e menor será sua contração e, de maneira análoga, quanto mais hidrofóbicas forem as superfícies menor será o espalhamento e maior a contração.

Superfícies super hidrofóbicas possuem a característica de repelir a gota após a contração, removendo assim a gota da superfície. Isso acontece devido à alta repulsão ao líquido que essas superfícies possuem, o que faz com que pouca energia se perca com a deformação da gota durante o choque. Desta forma, parte da energia cinética da gota anterior ao choque é transformada novamente



em energia cinética com a ejeção da gota da superfície. Assim, o grau de hidrofobicidade de diferentes superfícies podem ser comparados levando em consideração a perda de energia ocasionada com o choque.

O primeiro teste realizado foi para a superfície de aço inoxidável, mais hidrofílica entre as amostras testadas, e observa-se na Figura 4.8, portanto, três instantes da queda da gota para cada temperatura escolhida. No instante inicial tem-se a gota momentos antes de iniciar a queda, seguido do espalhamento da gota sobre a superfície e, por fim, a contração máxima da gota. Para as quatro temperaturas utilizadas, não ocorreu o desprendimento da gota da superfície posterior ao choque, evidenciando a adesão do líquido ao sólido. Entretanto, observou-se diferentes movimentos de contração para as diferentes temperaturas, sendo maiores quanto maiores as temperaturas da superfície. Isso evidencia um aumento na molhabilidade da superfície com a redução de temperatura, como já visto para os nanotubos e esperado também para as demais superfícies, o que também pode ser justificado pela condensação de vapor atmosférico sobre a superfície.

Figura 4.8 - Teste de molhabilidade dinâmica no aço.

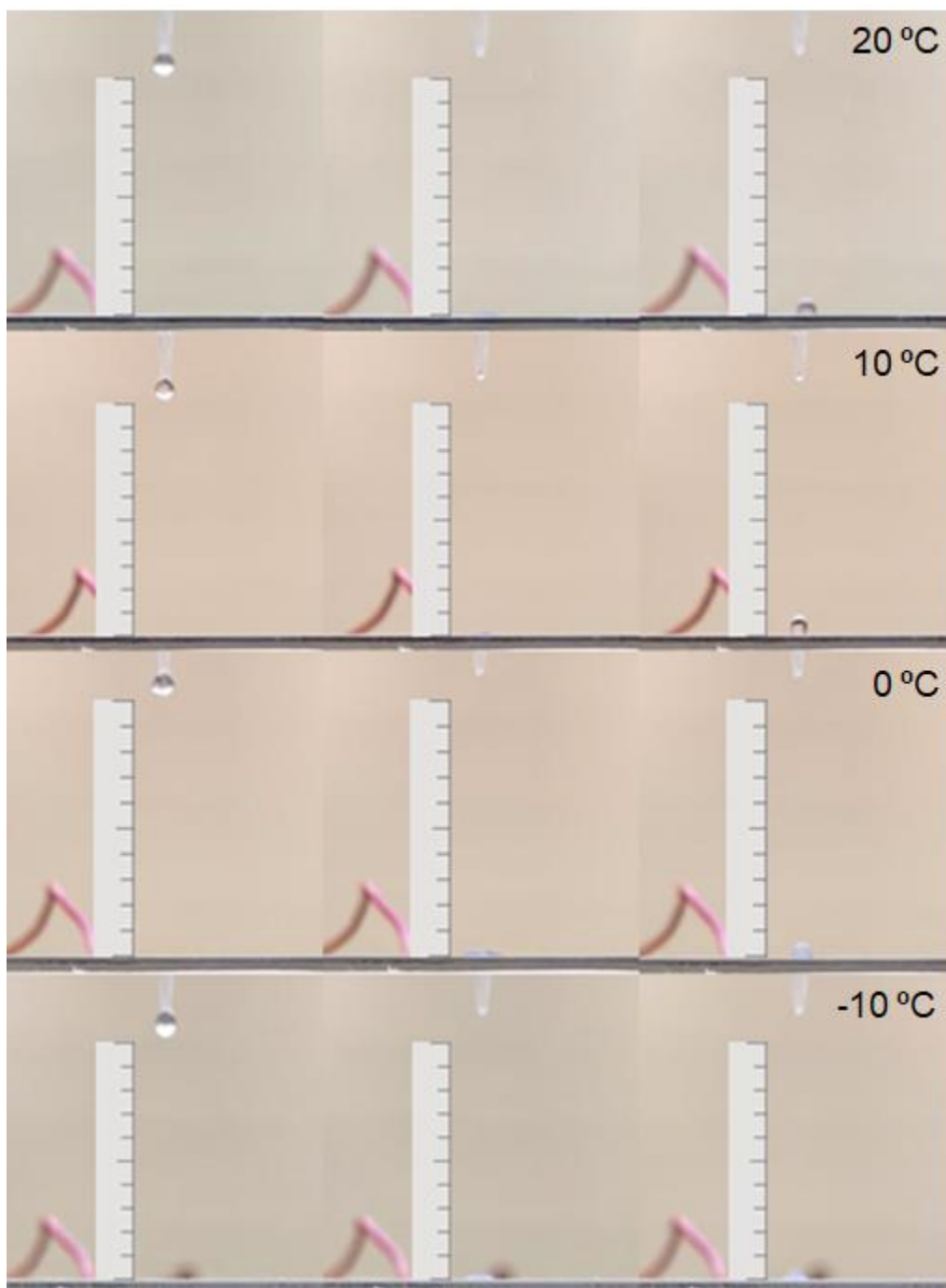


Fonte: Produção do autor.

Em seguida, testou-se nas mesmas condições o polietileno e, assim como no aço, também não houve desprendimento da gota da superfície após o choque, resultado, também, da baixa força repulsiva entre a gota e a superfície, o que não fornece energia suficiente para que a gota se desprenda de volta. Entretanto, observa-se na Figura 4.9, que nos momentos de máxima

contração, a gota apresenta geometria mais esférica em relação ao ocorrido no aço, o que representa menor área de contato entre a gota e a superfície, resultado de uma maior força repulsiva entre eles no momento do choque, o que já era esperado baseado na maior hidrofobicidade do polietileno quando comparado a aço. Com a redução da temperatura observa-se também uma redução no movimento de contração e aumento da área de contato do líquido com a superfície após o choque, o que mostra também o aumento da molhabilidade com a redução da temperatura, também justificado pela condensação de vapor atmosférico na superfície.

Figura 4.9 - Teste de molhabilidade dinâmica no polietileno.



Fonte: Produção do autor.

Finalmente, os mesmos testes foram realizados para a superfície de NCTVA e neles foram observados comportamentos diferentes das demais superfícies, como pode ser visto na Figura 4.10. Para as três primeiras temperaturas testadas, o comportamento da gota após o choque é bastante semelhante, em todas elas, a gota após se colidir com a superfície possui energia suficiente

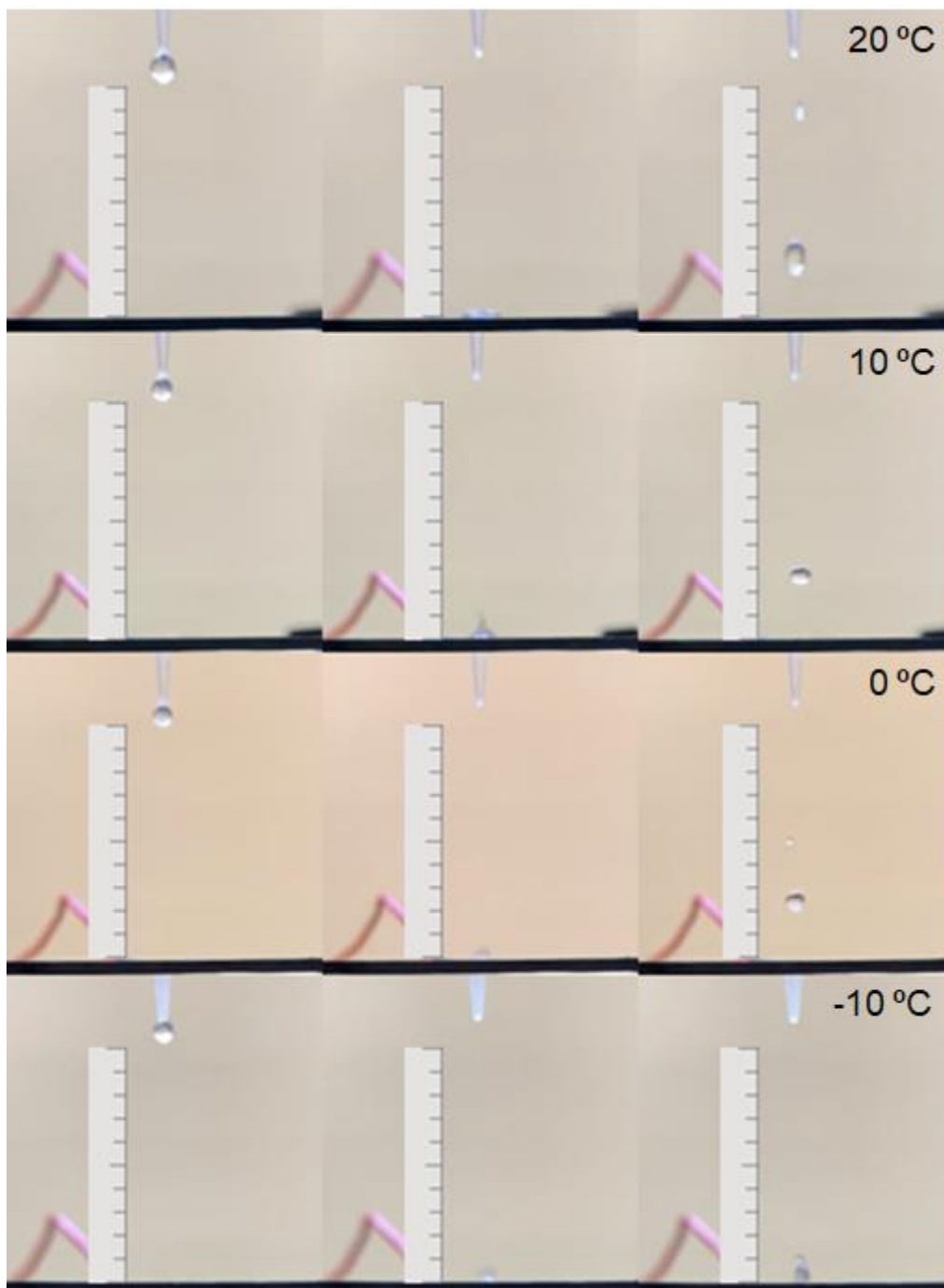
para se desprender da mesma e seguir em movimento de subida. Isso ocorre, porque a perda de energia no choque com a superfície é suficientemente pequena para que a gota transforme parte da energia cinética adquirida na descida em energia potencial gravitacional no movimento de subida. Com pode ser verificado através da régua posicionada ao lado das gotas, a gota sobe de volta aproximadamente 30% da altura de onde foi dispensada, o que significa dizer que 30% da energia potencial gravitacional que a gota tinha anterior à queda volta a ser transformada em energia potencial gravitacional no movimento de subida. Os 70% restante da energia são dissipados principalmente no choque com a superfície e movimentos de deformação e contração, enquanto uma menor parcela é perdida pelo arrasto da gota com o ar durante os movimentos de queda e salto.

Esse comportamento comprova mais uma vez a super hidrofobicidade da superfície de NTCVA, pois, devido à alta força repulsiva entre a superfície e o líquido, ao colidir com a superfície a gota não sofre uma grande deformação e, conseqüentemente, não dissipa toda sua energia cinética nessa deformação. Na contração posterior à expansão, portanto, a gota ainda se encontra bastante energética e a alta repulsão entre as duas superfícies intensifica o processo de contração da gota, de modo que ela possua energia suficiente para vencer a baixa força de adesão entre sólido e líquido e se desprenda da superfície. Então, a energia remanescente na gota é vista na forma de energia cinética em um movimento de subida da gota, até que seja completamente transformada em energia potencial gravitacional e volte a cair sobre a superfície.

Nos testes a 20 °C, 10 °C e 0 °C o retorno das gotas foram equivalentes e de aproximadamente 30% da altura inicial de onde a gota foi solta, o que significa dizer que nessas três temperaturas a perda de energia no choque também foram equivalentes e, portanto, as condições de molhabilidade da superfícies nas três temperaturas assemelham-se. Entretanto, difere do que foi observado no teste de molhabilidade estático, onde o ângulo de contato e a histerese já sofrem mudanças a partir da temperatura de 15 °C na superfície. No teste dinâmico, só se observa um comportamento diferente no teste com a superfície

a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , onde a gota já não possui energia suficiente para desprender-se da superfície.

Figura 4.10 - Teste de molhabilidade dinâmica no NTCVA.



Fonte: Produção do autor.

Outra importante informação para avaliação da interação entre o líquido e a superfície sólida após o choque viria através da medição do diâmetro máximo

que a gota adquire no seu movimento de espalhamento sobre a superfície, pois, como já foi mencionado, maiores diâmetros são resultados de maiores graus de molhabilidade do material. Todavia, esse espalhamento acontece de maneira muito rápida e mesmo com a capacidade máxima do equipamento utilizado, 240 quadros por segundo, não foi possível obter uma imagem do espalhamento máximo.

### 4.3 Gelofobicidade

O primeiro teste de gelofobicidade buscava avaliar o tempo de congelamento de uma gota de água nas diferentes superfícies, então as superfícies foram resfriadas a temperaturas abaixo do ponto de solidificação da água e foi cronometrado o tempo desde o ligamento do sistema de resfriamento até a solidificação completa da gota. Os tempos medidos estão dispostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Tempo de congelamento.

	Tempo de congelamento		
	-10 °C	-15 °C	-20 °C
<b>Aço</b>	138 s	75 s	71 s
<b>Polietileno</b>	281 s	112 s	86 s
<b>NTCVA</b>	1036 s	307 s	163 s

Fonte: Produção do autor.

A princípio observa-se que o tempo de congelamento está relacionado principalmente à molhabilidade da superfície, pois para todas as temperaturas testadas o tempo de congelamento foi maior quanto mais hidrofóbicas eram as superfícies. Para todos os testes, a superfície de aço apresentou o congelamento mais rápido, seguido da superfície de polietileno e os NTCVA sempre com os tempos mais elevados. Para o congelamento a -10 °C, por exemplo, o NTCVA teve um tempo de congelamento aproximadamente 650%

maior que para o aço e 270% que para o polietileno, representando um importante retardamento no congelamento. O expressivo tempo necessário para o congelamento de uma gota de 10  $\mu\text{L}$  sobre uma superfície a  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , como na superfície de NTCVA, só pode ser justificado pela baixíssima área de contato entre o sólido e o líquido, o que acarreta em uma baixa troca térmica e fluxo de calor, tendo como consequência a necessidade de um tempo muito superior para a solidificação.

Outra informação importante obtida com esse experimento foi em relação ao ângulo de contato da gota sobre a superfície em diferentes temperaturas. Como já discutido anteriormente, a geometria de uma gota depositada sobre as superfícies de NTCVA previamente resfriadas a temperaturas abaixo do ponto de orvalho apresenta uma mudança significativa comparada à geometria sobre a superfície em temperaturas acima do ponto de orvalho. Atribuiu-se, portanto, esse comportamento à condensação de vapor atmosférico que promove o molhamento da superfície desde a base dos nanotubos, ocasionando a penetração da gota depositada no interior dos vales da floresta de nanotubos, diminuindo assim seu ângulo de contato.

Porém, no teste de tempo de congelamento onde a gota foi depositada em temperatura ambiente e só após a deposição a superfície foi resfriada até a temperatura desejada, não foi observado visualmente mudança significativa na geometria da gota, a qual teve seu completo congelamento com geometria ainda esférica mesmo em temperaturas muito baixas. Isso comprova que a redução do ângulo de contato observada nos testes anteriores com a redução da temperatura não está associada a uma mudança na energia de superfície do sólido, e sim à condensação de vapor atmosférico na superfície. Desta forma, no teste de tempo de congelamento, como a gota foi depositada a temperatura ambiente ela adquire formato esférico característico da sua superhidrofobicidade e durante o resfriamento, mesmo ocorrendo condensação na superfície, o líquido condensado possui pouco contato direto com a gota e assim não interfere na geometria dela.



Podemos relacionar, então, o fenômeno de solidificação a três variáveis principais: (1) a condutividade térmica de cada superfície  $k$ ; (2) a temperatura da superfície; e (3) a área de contato; todas elas diretamente proporcionais à taxa de transferência de calor, como mostrado na Equação (4.1). A distância  $L$  entre a fonte de resfriamento e a superfície da amostra é dada pela espessura da amostra, porém, como as três superfícies testadas foram produzidas sobre substratos de aço de mesma espessura e muito superiores à espessura dos próprios filmes, pode-se considerar que a distância foi a mesma para todas as superfícies. A condutividade térmica  $k$  de cada superfície em particular pode ser desprezada pois os filmes de NTCVA e polietileno possuem espessura muito inferior à espessura do substrato, o que representa uma mudança desprezível na condutividade das amostras como um todo.

$$q = \frac{k \cdot A \cdot \Delta T}{L} \quad (4.1)$$

Como todas as gotas depositadas sobre todas as superfícies possuíam o mesmo volume, o calor total  $Q$  perdido na solidificação de todas as gotas devem ser os mesmos. Então, pode-se relacionar as três superfícies como mostra a Equação 4.2, onde  $q$  é a taxa de transferência de calor em cada superfície e  $t$  o tempo total necessário para o congelamento.

$$Q = q_1 \cdot t_1 = q_2 \cdot t_2 = q_3 \cdot t_3 \quad (4.2)$$

Considerando, então, a condutividade térmica  $k$ , espessura  $L$  e a variação de temperatura  $\Delta T$  iguais para as três amostras, como dito anteriormente, têm-se as relações da Equação 4.3 e 4.4.

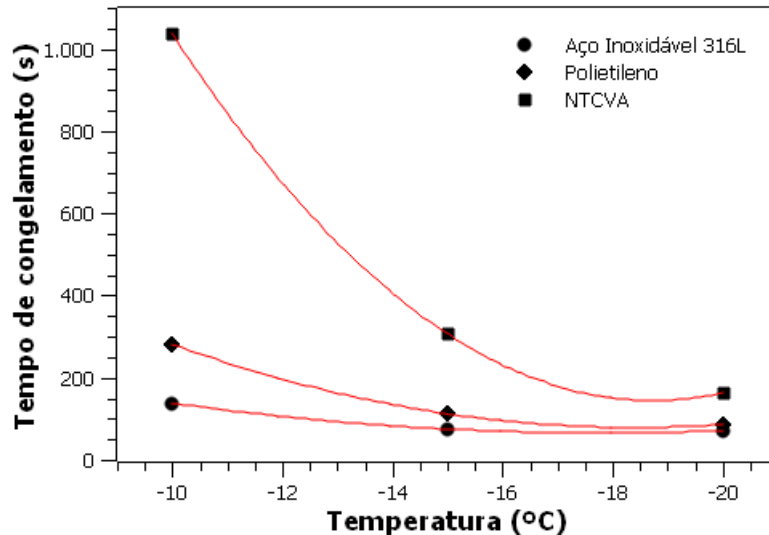
$$A_1 \cdot t_1 = A_2 \cdot t_2 = A_3 \cdot t_3 \quad (4.3)$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{t_2}{t_1} ; \frac{A_2}{A_3} = \frac{t_3}{t_2} ; \frac{A_1}{A_3} = \frac{t_3}{t_1} \quad (4.4)$$

Diante disso, esperava-se uma proporcionalidade entre a área de contato e o tempo de congelamento, entretanto, mesmo não sendo possível medir a área de contato de cada superfície, pode ser facilmente identificado na Tabela 4.2 e

na Figura 4.11 que a razão das temperaturas não se mantêm constante para os diferentes testes, o que sugere que houve uma mudança na área de contato mesmo que não perceptível a olho nu.

Figura 4.11 - Tempo de congelamento para diferentes temperaturas.

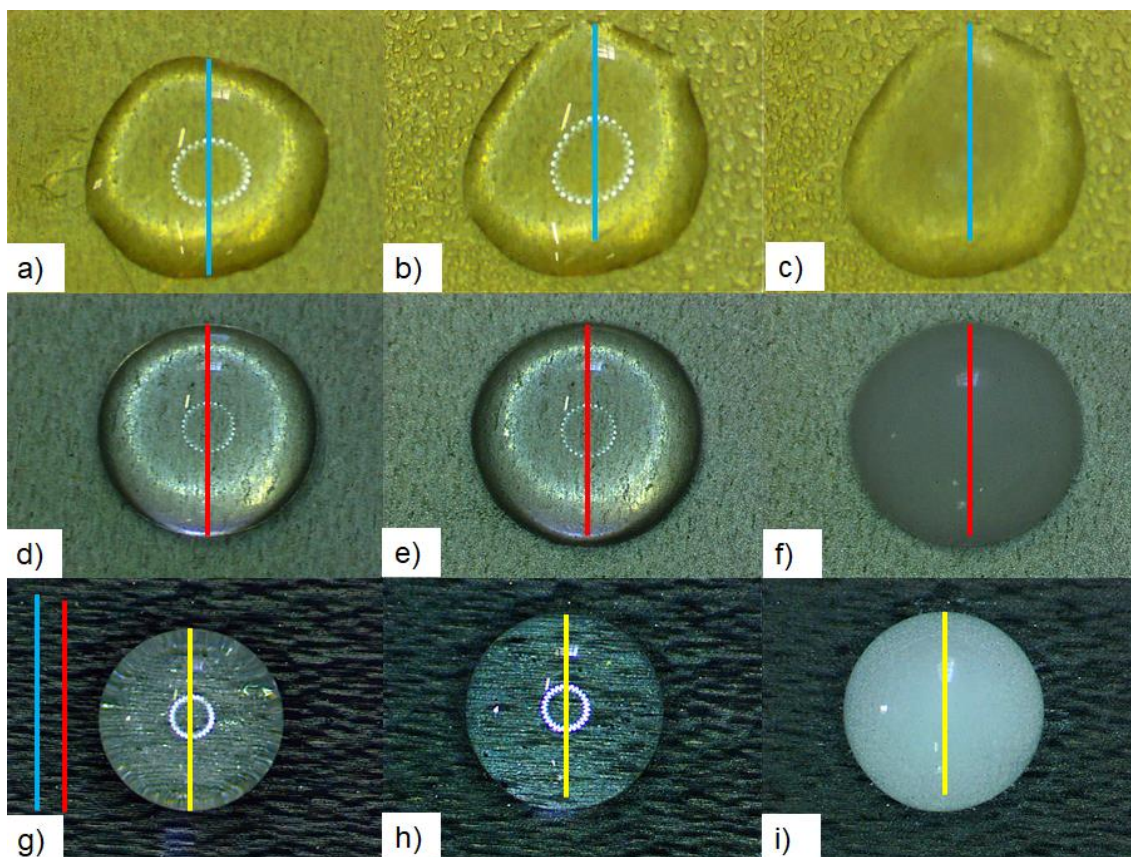


Fonte: Produção do autor.

O que se observa na prática é que com a redução da temperatura as diferenças entre os tempos de congelamento de cada superfície vão diminuindo, mostrando uma tendência de que em temperaturas muito mais baixas as três superfícies teriam um congelamento instantâneo. Porém, não foi possível realizar testes em temperaturas mais baixas devido às limitações do sistema de resfriamento utilizado.

Essa mudança de área de contato por meio do resfriamento pôde ser verificada com auxílio da ampliação de um estereoscópio, onde nota-se um leve aumento de área de contato entre a gota e a superfície mediante o resfriamento da amostra. Na Figura 4.12 estão apresentadas imagens das gotas nas três superfícies durante o processo de resfriamento.

Figura 4.12 - Imagem da gota ampliada durante o resfriamento.



Imagens ampliadas da gota durante o processo de resfriamento desde a temperatura ambiente até a solidificação completa. Temos assim, a) a gota na superfície de aço no estado inicial, b) após aumento da área de contato, e c) após congelamento; d) na superfície do polietileno no estado inicial, e) após aumento da área de contato, e f) após congelamento; g) na superfície dos NTCVA no estado inicial, h) após aumento da área de contato e i) após congelamento.

Fonte: Produção do autor.

Todas as gotas foram colocadas sobre as superfícies com o mesmo volume e todas as imagens foram feitas com a mesma ampliação. Assim, com o auxílio das barras coloridas posicionadas nas imagens, é possível observar o aumento do diâmetro da projeção da gota no plano e, conseqüentemente, da área de contato dela com a superfície. Como as barras de mesma cor estão associadas a uma mesma superfície e possuem todas o mesmo comprimento, o qual é igual ao diâmetro da projeção da gota no momento inicial, quando posicionadas sobre períodos diferentes do resfriamento fica evidente o aumento do diâmetro da gota, e para o caso do aço nota-se até uma mudança também na geometria. As barras estão todas posicionadas também na Figura 4.12.g evidenciando a

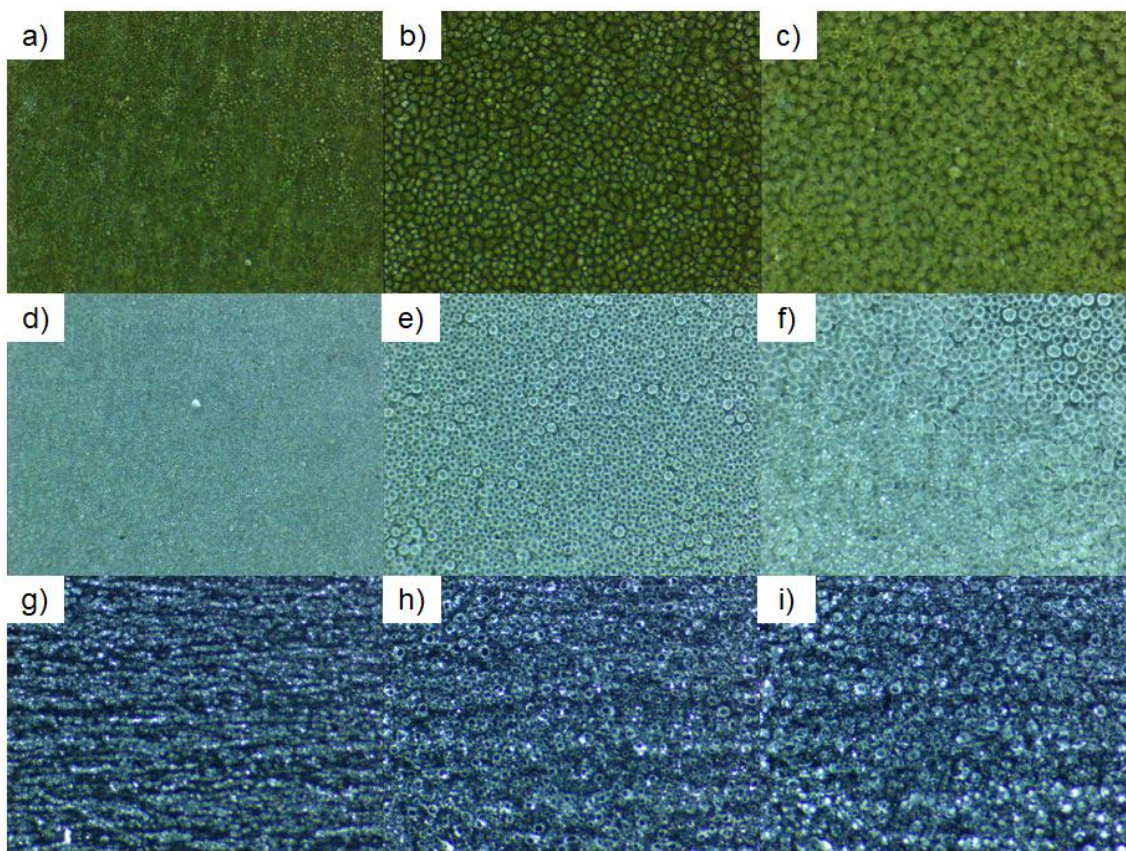
diferença entre os diâmetros iniciais nas três superfícies, o que é causado pela diferença de molhabilidade das superfícies. Pois, gotas de mesmo volume adquirem geometrias diferentes a depender da molhabilidade da superfície, o que ocasiona diâmetros diferentes para cada gota. Então, quanto maiores os ângulos de contato da superfície mais esférica será a gota e conseqüentemente terá um menor diâmetro da projeção no plano.

Em especial para a superfície de NTCVA, observou-se um deslocamento da gota sobre a superfície no decorrer do resfriamento, como pode ser visto na Figura 4.12g e na Figura 4.12.h. Esse deslocamento pôde também ser visualizado durante a filmagem no estereoscópio e traz uma informação de fundamental importância sobre a adesão da gota à superfície. O fato de se deslocar sobre a superfície, mesmo sem a aplicação de uma força externa, revela a baixíssima adesão que a gota possui a essa superfície, o que mais uma vez comprova a super hidrofobicidade do regime de Cassie-Baxter dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados.

Ainda com o auxílio do microscópio estereoscópio, resfriou-se as amostras secas até a temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e observou-se, com ampliação, a condensação de vapor atmosférico sobre as superfícies seguida da solidificação do líquido condensado. Momentos desse processo estão apresentados na Figura 4.13.



Figura 4.13 - Condensação e solidificação sobre as superfícies.



Imagens de momentos desde o início da condensação sobre as três superfícies até o início do congelamento das gotas formadas. Para a superfície de aço temos a) o início do processo de condensação, b) as gotas após coalescência e ganho de volume logo antes do começo da solidificação e c) as gotas solidificadas. Da mesma maneira, os mesmos instantes para o polímero são mostrados em d), e) e f), e para os NTCVA em g), h) e i).

Fonte: Produção do autor.

O início do processo de condensação se dá logo que as superfícies atingem temperatura inferior ao ponto de orvalho e, como as três são resfriadas pelo mesmo sistema já mencionado, iniciam a condensação nos mesmos instantes e esse processo é observado com o surgimento de pequenas gotas sobre as superfícies. Essas gotas então recobrem toda a superfície e começam a ganhar volume coalescendo com outras gotas, resultando no aumento de diâmetro da gota até que se solidifiquem, como observado nas figuras intermediárias.

Assim como no teste de tempo de congelamento das três superfícies, nesse teste as amostras também apresentaram congelamento em tempos diferentes, apresentados na Tabela 4.3, e mais uma vez observa-se que o tempo de congelamento é maior quanto maior é a hidrofobicidade da superfície, tendo o aço o congelamento completo mais rápido e o NTCVA o mais prolongado.

Tabela 4.3 - Tempo de congelamento a partir da condensação.

<b>Amostra</b>	<b>Tempo de congelamento</b>
Aço Inoxidável 316L	134 s
Polietileno	211 s
NTCVA	411 s

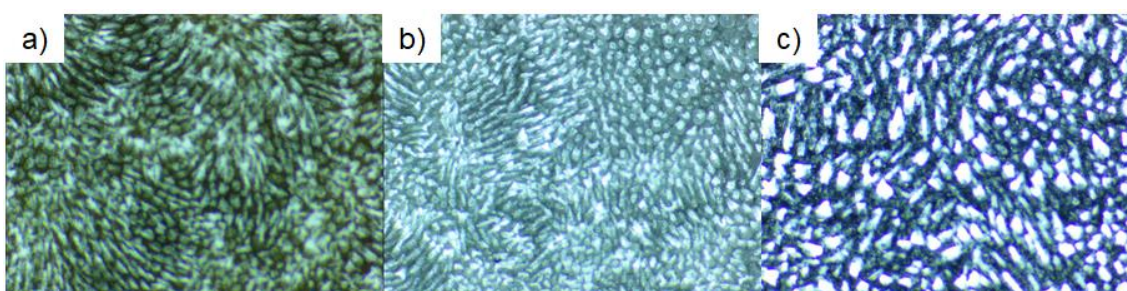
Fonte: Produção do autor.

Analisando a Figura 4.13.b, nota-se que, ao contrário das demais superfícies, a gota no aço após ganhar volume e coalescer perde a geometria esférica, o que é explicado pela maior molhabilidade da superfície que resulta em menores repulsões entre a superfície e o líquido, permitindo maior espalhamento da gota sobre a superfície. Comparando à Figura 4.13e, nota-se também que o diâmetro máximo da gota anterior ao congelamento no aço é menor que o diâmetro do mesmo momento no polietileno, resultado do maior tempo necessário para o congelamento no polietileno, o que lhe garante maior tempo no processo de condensação e conseqüentemente maior coleta de água e diâmetro das gotas. Entretanto, o NTCVA que possui o maior tempo de congelamento e, conseqüentemente, fica exposto o maior tempo à condensação apresenta diâmetros das gotas ligeiramente inferiores aos do polietileno. Esse efeito pode ser explicado pelo salto de gotas condensadas que ocorrem em superfícies super hidrofóbicas, como mostrado por Miljkovic et al.(2013) e observado em NTCVA por (PINHEIRO et al., 2020), assim as gotas ao atingir um diâmetro crítico saltam da superfície e, por isso, não nota-se um aumento do diâmetro com aumento do tempo sob condensação.

Com relação ao tipo de formação de gelo, as três superfícies apresentaram o mesmo comportamento nos experimentos realizados. Como a temperatura utilizada no teste foi muito baixa, a solidificação acontece em um tempo relativamente curto, por isso, as gotas de líquido que se condensam sobre a superfície não possuem tempo suficiente para se juntar a todas as outras e formar um filme homogêneo de líquido antes do congelamento. Então, elas congelam-se de forma independente e a posterior formação de gelo ocorre a partir de cada gota no tipo chamado *rime ice*, como mostrado na Figura 4.14.

A formação de gelo é caracterizada comumente como *glaze ice* ou *rime ice*, e o que difere esses dois tipos é a formação de um filme de água sobre a superfície anterior ao congelamento. Quando existe a formação do filme de água, a camada de gelo que se forma a partir desse filme é descrita como *glaze ice*, a qual está totalmente aderida à superfície e possui aspecto translúcido, por não existir pontos de porosidade. Já na formação *rime ice*, quando não acontece a formação do filme de água, o gelo se forma a partir de cada gota de líquido e cresce a partir dela com característica colunar. Assim, o gelo formado possui uma área de contato muito menor que no tipo *glaze ice* e, conseqüentemente, apresenta menores forças de adesão com o sólido, como demonstrado por Chu(1991).

Figura 4.14 - Formação de gelo.



Formação de gelo a partir das gotas nas superfícies do a) aço, b) polietileno e c) NTCVA.

Fonte: Produção do autor.

Entretanto, identificou-se no aço e no polietileno coalescência das gotas condensadas resultando em um aumento do diâmetro das gotas, suficiente para crer que, em temperaturas mais altas onde o congelamento levaria um

tempo maior, as gotas teriam tempo suficiente para crescer e formar um filme homogêneo de líquido sobre toda a superfície, o que acarretaria no congelamento em forma de *glaze ice*. Enquanto, nos NCTVA, devido ao efeito de salto de gotas já mencionado, mesmo em elevados tempos de condensação não ocorre a formação do filme de água e o gelo formado sempre tem característica de *rime ice*. Além disso, como o gelo se forma a partir da gota e seu único contato com o sólido é na gota, o gelo formado nos NTCVA teria ainda uma menor área de contato e adesão, devido à superfície ser mais hidrofóbica que as demais testadas. Apesar de não terem sido realizados testes experimentais da força de adesão do gelo às superfícies, esses resultados nos sugerem uma menor força de adesão do gelo aos nanotubos de carbono verticalmente alinhados quando comparados às demais superfícies testadas.

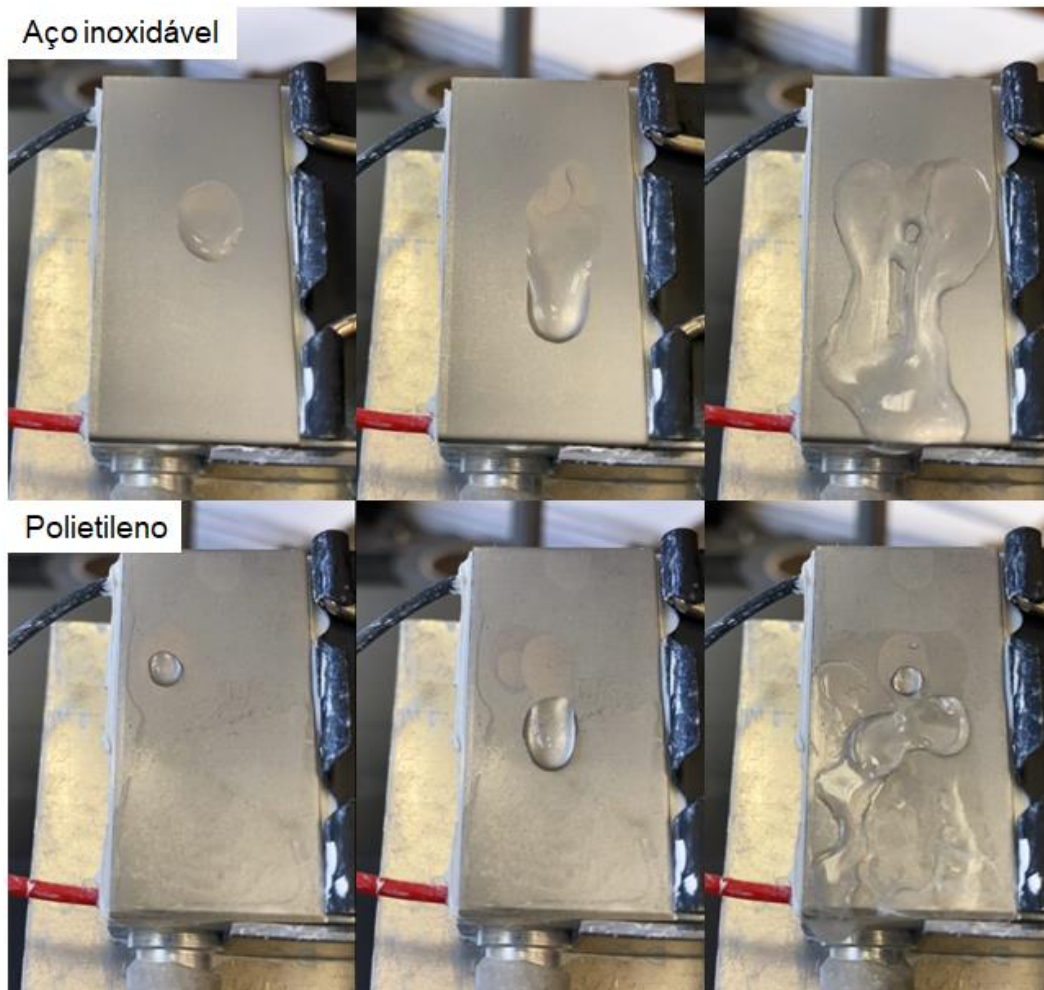
Por fim, o último teste realizado buscava simular uma condição mais próximas das condições de aplicação de superfícies gelofóbicas, onde as superfícies não estão necessariamente planas e a gota líquida não é colocada em equilíbrio sobre a superfície. Então, inclinou-se as superfícies, resfriou-as e fez-se gotejar sobre elas água à temperatura ambiente para analisar o efeito do impacto de uma gota sobre elas. Nesse teste, as superfícies foram posicionadas a 30° com a horizontal e tiveram suas temperaturas fixadas em -10 °C para todas as três superfícies, as gotas possuíam 7 µL de volume e eram gotejadas numa taxa de 50 gotas por minuto a uma altura de 10 cm da superfície.

Para as superfícies do aço e do polietileno, assim como nos testes em plano horizontal, as gotas após se chocarem com as superfícies não possuem energia suficiente para deixá-las, então se prendem à superfície e, por estarem inclinadas, elas escorrem sobre as superfícies até que percam calor suficiente para a solidificação. As gotas seguintes, que encontram uma camada de gelo formada, escorrem sobre o gelo que tem temperatura superior à superfície e se solidificam apenas quando encontram novamente com a superfície da amostra. Pode ser observado, então, na Figura 4.15, que na amostra de aço a gota ao encontrar com a superfície adquire um formato mais plano e com um diâmetro muito superior ao que acontece na superfície de polietileno, devido à diferença



de molhabilidade entre as duas superfícies. Entretanto, após o encontro de sucessivas gotas, forma-se um filme de água sobre ambas as amostras e o comportamento das duas superfícies após a formação desse filme e início do congelamento é bastante semelhante.

Figura 4.15 - Teste de congelamento em plano inclinado.

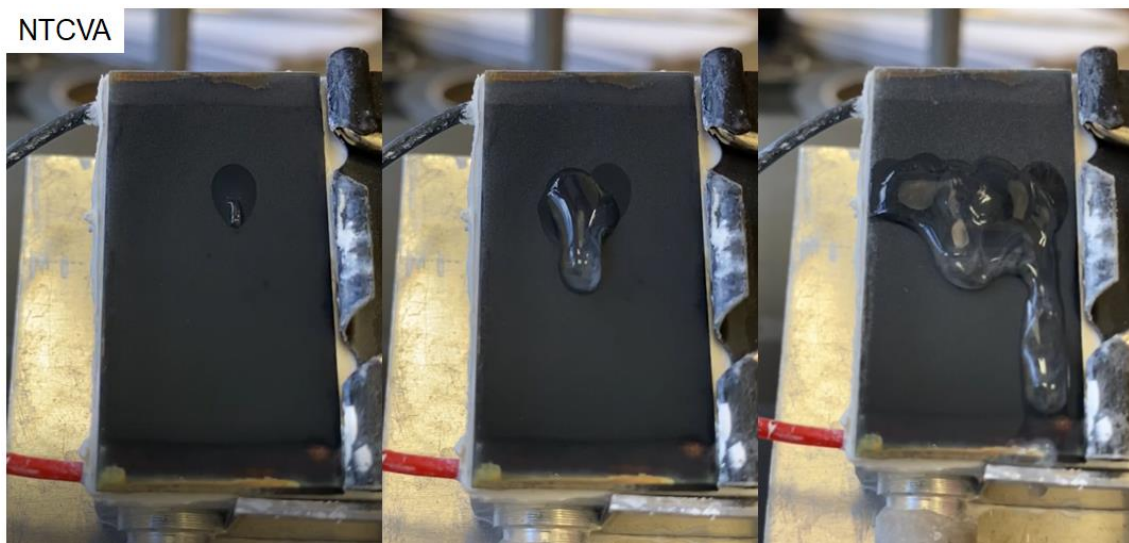


Fonte: Produção do autor.

Na superfície dos NTCVA, por sua vez, a gota se choca sobre a superfície e ainda possui energia suficiente para saltar e sair da região da amostra, ao contrário do que ocorre na mesma temperatura quando a superfície está em plano horizontal e diferente também do que acontece para as superfícies de aço e polietileno nas mesmas temperatura e inclinação. Entretanto, após o contato da primeira gota com a superfície e a mesma saltar para fora da região da amostra, observa-se que o local que a primeira gota atingiu se encontra

molhado, o que evidencia que no choque a gota penetrou sobre a floresta de nanotubos e apenas parte dela saltou para fora da amostra, deixando parte do seu volume impregnado. As gotas subsequentes que então caem sobre a região previamente molhada por uma gota anterior não encontram, portanto, uma superfície super hidrofóbica e, assim, se aderem à superfície como nas demais amostras, como pode ser observado na Figura 4.16.

Figura 4.16 - Teste de congelamento em plano inclinado para NTCVA.



Fonte: Produção do autor.

Desta forma, fica evidenciado uma limitação da aplicação dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados como superfície gelofóbica desde que exista presença de umidade no ar. Pois, com o resfriamento da superfície abaixo da temperatura do ponto de orvalho, temos o fenômeno de condensação de vapor atmosférico no interior da floresta de nanotubos, o que muda a natureza do contato entre o líquido e a superfície e, por consequência, suas propriedades de molhabilidade. Porém, essa limitação é comum para grande parte dos materiais estudados no intuito de desempenhar a função de impedir o acúmulo ou formação de gelo sobre ele.

## 5 CONCLUSÕES

O processo de estudo dos filmes formados por nanotubos de carbono verticalmente alinhados como superfícies gelofóbicas teve como etapa inicial a obtenção dos filmes pelo método CVD térmico. Nessa etapa, a deposição eletroquímica do filme de partículas catalisadoras se mostrou bastante eficiente e reproduzível, tendo em vista que foi possível padronizar a quantidade de partículas depositadas apenas pelos controles da composição química da solução de catalisador, tensão aplicada e tempo de deposição. O crescimento utilizado mostrou, também, ter boa reprodutibilidade, principalmente pela utilização apenas do vapor de água e acetileno durante o crescimento, o que o torna simples reduzindo as variáveis e permitindo melhor controle sobre elas.

Os testes de molhabilidade mostraram a super hidrofobicidade dos nanotubos de carbono verticalmente alinhados, alcançando ângulos de contato de até 169° e, com o resfriamento da superfície, ficou evidente também o aumento da molhabilidade da superfície em temperaturas abaixo do ponto de orvalho. Notou-se nos testes que a partir da temperatura da superfície em 15 °C o ângulo de contato diminui com a redução da temperatura, perdendo a super hidrofobicidade em 15 °C com ângulo de contato de 145° e, para a menor temperatura testada de 2 °C, tivemos ângulo de contato próximo a 115°.

Na análise da histerese da superfície, observou-se que os nanotubos de carbono verticalmente alinhados possuem super hidrofobicidade do regime Cassie-Baxter em temperaturas ambientes, pois, quando submetidas à força lateral, as gotas deslocam-se sobre a superfície com pouca deformação e variação nos ângulos de contato de recuo e avanço comparados aos ângulos de contato em equilíbrio. Porém, esse comportamento muda também com o resfriamento da superfície para temperaturas inferiores ao ponto de orvalho, onde identifica-se alta deformação da gota submetida à força lateral, resultado de um aumento significativo na adesão da gota à superfície. Esse aumento de adesão acontece mesmo com ângulos de contato característicos de hidrofobicidade, o que nos leva a crer que ocorre uma mudança no regime de molhabilidade de Cassie-Baxter para Wenzel ou algum estado intermediário,

provavelmente resultado do molhamento da superfície por líquido condensado do vapor atmosférico que altera as características do contato entre a gota e a superfície.

Ainda testando a molhabilidade das superfícies, concluiu-se que gotas que caem sobre as superfícies de nanotubos de carbono verticalmente alinhados, diferente das superfícies de aço inoxidável e polietileno, perdem pouca energia no choque, o que lhe permitem ter energia suficiente para saltar a partir da superfície. Para os testes com a temperatura da superfície a 20 °C, 10 °C e 0 °C, as gotas subiram de volta aproximadamente 30% da altura de início da queda, o que significa dizer que apenas 70% da energia potencial gravitacional fornecida à gota anterior ao choque é perdida nos movimentos de queda, contato com a superfície e salto a partir da superfície. Diferentemente do que acontece para as demais superfícies testadas, onde a gota não possui energia suficiente para vencer a adesão e se mantém presa à superfície desde o seu choque. Apenas no teste em -10 °C a gota perde toda sua energia no choque com os NTCVA, provavelmente devido à alta taxa de condensação que ocorre a essa temperatura, o que modifica as características da superfície e aumenta adesão da gota à mesma.

A análise de gelofobicidade comprovou que o tempo necessário para o congelamento completo de gotas idênticas depende da molhabilidade da superfície, sendo os tempos maiores quanto maior o ângulo de contato e hidrofobicidade da superfície. O maior tempo medido foi para a amostra de NCTVA a -10 °C com congelamento completo em 1036 segundos, tempo esse 3,37 vezes maior que para o polietileno e 6,35 vezes maior que para o aço nas mesmas condições. Quando medidos os tempos necessários para o congelamento desde a condensação de vapor atmosférico, a relação entre tempo de congelamento e hidrofobicidade se mantém, sendo necessários 411 segundos para os NTCVA, tempo esse 1,94 vezes maior que para o polietileno e 3,06 vezes maior que para o aço, com todas as superfícies a -10 °C.

Inclinando as superfícies 30° em relação ao plano horizontal e estando as mesmas resfriadas a -10 °C, o choque de gotas dispensadas sobre as

superfícies mostrou que, apesar da super hidrofobicidade dos NTCVA, as gotas incidentes provocam o molhamento da região e alteram as características de molhabilidade daquela região, fazendo com que as gotas seguintes fiquem presas à superfície e promovam a formação de filme de gelo sobre ela, como acontece com as demais superfícies.

Todos os resultados levaram a concluir que os filmes de nanotubos de carbono verticalmente alinhados possuem excelentes propriedades de super hidrofobicidade do regime Cassie-Baxter, ideais para aplicação como superfície gelofóbica. As limitações encontradas estavam relacionadas, principalmente, à condensação de vapor atmosférico sobre a superfície quando a mesma é resfriada à temperaturas abaixo do ponto de orvalho. Entretanto, nossos testes foram realizados em condições climáticas desfavoráveis como as altas temperatura ambiente e humidade relativa, muito diferentes das condições climáticas de regiões frias onde a aplicação de superfícies gelofóbicas faz-se necessária. Desta forma, o estudo deve ser complementado com testes em condições climáticas mais próximas das condições de aplicação, para assim, evidenciar a gelofobicidade de superfícies a base de nanotubos de carbono verticalmente alinhados.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar o comportamento da superfície de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados em condições de baixa ou nenhuma umidade relativa, para assim comprovar a influência da condensação de vapor atmosférico na molhabilidade e gelofobicidade dos nanotubos.
- ✓ Realizar testes para medir a adesão do gelo à superfície, como testes de aplicação de força lateral no gelo e testes em câmara centrífuga, para então quantificar a adesão do gelo e poder compará-la às demais superfícies.
- ✓ Investigar as características morfológicas dos nanotubos após ciclos de congelamento e descongelamento, buscando ter uma ideia sobre de que forma se dá o congelamento e como os ciclos afetam a morfologia do filme.
- ✓ Analisar a possibilidade de aplicação de revestimentos sobre os nanotubos para garantir maior estabilidade mecânica e adesão ao substrato.
- ✓ Buscar materiais alternativos para aplicação como superfícies gelofóbicas que possuam propriedades morfológicas próximas as dos nanotubos, porém que possuam maior estabilidade em diferentes condições de temperatura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDENÆS, E. et al. The influence of snow and ice coverage on the energy generation from photovoltaic solar cells. **Solar Energy**, v. 159, p. 318–328, jan. 2018.
- ANTUNES, E. F. et al. 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, set. 2006.
- BADDOUR, C. E.; BRIENS, C. Carbon nanotube synthesis: a review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 3, n. 1, ago. 2005.
- BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605–607, jun. 1993.
- CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, p. 546–551, jan. 1944.
- CHARPENTREAU, C. **Russian authorities publish Saratov An148 crash report.** Disponível em: <<https://www.aerotime.aero/clement.charpentreau/21486-russian-authorities-publish-saratov-a148-crash-report>>. Acesso em: 9 maio 2020.
- CHEN, Y. et al. Well-aligned graphitic nanofibers synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 272, n. 3/4, p. 178–182, jun. 1997.
- CHO, W.; SCHULZ, M.; SHANOV, V. Growth and characterization of vertically aligned centimeter long CNT arrays. **Carbon**, v. 72, p. 264–273, jun. 2014.
- CHU, M. C.; SCAVUZZO, R. J. Adhesive shear strength of impact ice. **AIAA Journal**, v. 29, n. 11, p. 1921–1926, nov. 1991.
- DALILI, N.; EDRISY, A.; CARRIVEAU, R. A review of surface engineering issues critical to wind turbine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 2, p. 428–438, fev. 2009.
- DONG, X. et al. Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube for selective removal of oils or organic solvents from the surface of water. **Chemical Communications**, v. 48, n. 86, p. 10660, 2012.
- DOTAN, A. et al. The relationship between water wetting and Ice adhesion. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 23, n. 15, p. 1907–1915, jan. 2009.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Carbon nanotubes. In: ANDREONI, W. (Ed.). **The physics of fullerene-based and fullerene-related materials: physics and chemistry of materials with low-dimensional structures**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000. v. 23p. 331–379.

DRESSELHAUS, M. S. et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47–99, mar. 2005.

EBBESSEN, T. W. et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature**, v. 382, n. 6586, p. 54–56, jul. 1996.

EBBESSEN, T. W.; AJAYAN, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. **Nature**, v. 358, n. 6383, p. 220–222, jul. 1992.

ENDO, M. et al. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1823, p. 2223–2238, out. 2004.

ERBIL, H. Y.; CANSOY, C. E. Range of applicability of the Wenzel and Cassie–Baxter equations for superhydrophobic surfaces †. **Langmuir**, v. 25, n. 24, p. 14135–14145, dez. 2009.

FAKOREDE, O. et al. Ice protection systems for wind turbines in cold climate: characteristics, comparisons and analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 662–675, nov. 2016.

FRACKOWIAK, E. et al. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 15, p. 2421–2423, 9 out. 2000.

G1. **Acidente do voo AF 447**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/Acidente-do-Voo-AF-447/noticia/2011/07/veja-como-foi-o-acidente-do-voo-447.html>>. Acesso em: 9 maio 2020.

GAO, L.; MCCARTHY, T. J. Contact angle hysteresis explained. **Langmuir**, v. 22, n. 14, p. 6234–6237, jul. 2006.

GAO, L.; MCCARTHY, T. J. How Wenzel and Cassie were wrong. **Langmuir**, v. 23, n. 7, p. 3762–3765, mar. 2007.

GOOD, R. J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 6, n. 12, p. 1269–1302, jan. 1992.

GUO, T. et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics Letters**, v. 243, n. 1–2, p. 49–54, set. 1995.

HONE, J. et al. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 5, p. 666–668, 31 jul. 2000.



IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, nov. 1991.

IVANOV, V. et al. The study of carbon nanotubes produced by catalytic method. **Chemical Physics Letters**, v. 223, n. 4, p. 329–335, jun. 1994.

JELLE, B. P. The challenge of removing snow downfall on photovoltaic solar cell roofs in order to maximize solar energy efficiency: research opportunities for the future. **Energy and Buildings**, v. 67, p. 334–351, dez. 2013.

JOSÉ-YACAMÁN, M. et al. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. **Applied Physics Letters**, v. 62, n. 6, p. 657–659, fev. 1993.

JOURNET, C. et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. **Nature**, v. 388, n. 6644, p. 756–758, ago. 1997.

KULINICH, S. A. et al. Superhydrophobic surfaces: are they really ice-repellent? **Langmuir**, v. 27, n. 1, p. 25–29, jan. 2011.

KULINICH, S. A.; FARZANEH, M. How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, v. 25, n. 16, p. 8854–8856, ago. 2009.

LAFORTE, J. L.; ALLAIRE, M. A.; LAFLAMME, J. State-of-the-art on power line de-icing. **Atmospheric Research**, v. 46, n. 1–2, p. 143–158, abr. 1998.

LAU, K. K. S. et al. Superhydrophobic carbon nanotube Forests. **Nano Letters**, v. 3, n. 12, p. 1701–1705, dez. 2003.

LEE, C. H. et al. The performance of superhydrophobic and superoleophilic carbon nanotube meshes in water–oil filtration. **Carbon**, v. 49, n. 2, p. 669–676, fev. 2011.

LI, W. Z. et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes. **Science**, v. 274, n. 5293, p. 1701–1703, dez. 1996.

MATSUURA, H.; TSUKIHASHI, F. Thermodynamic calculation of generation of H<sub>2</sub> gas by reaction between FeO in steelmaking slag and water vapor. **ISIJ International**, v. 52, n. 8, p. 1503–1512, 2012.

MEULER, A. J. et al. Relationships between water wettability and ice adhesion. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 11, p. 3100–3110, nov. 2010.

MILJKOVIC, N. et al. Jumping-droplet-enhanced condensation on scalable superhydrophobic nanostructured surfaces. **Nano Letters**, v. 13, n. 1, p. 179–187, jan. 2013.

MILNE, A. J. B.; AMIRFAZLI, A. The Cassie equation: how it is meant to be used. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 170, n. 1–2, p. 48–55, jan. 2012.

MISHCHENKO, L. et al. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets. **ACS Nano**, v. 4, n. 12, p. 7699–7707, dez. 2010.

NOSONOVSKY, M.; HEJAZI, V. Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic. **ACS Nano**, v. 6, n. 10, p. 8488–8491, out. 2012.

PATOLE, S. P. et al. Optimization of water assisted chemical vapor deposition parameters for super growth of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 14, p. 1987–1993, nov. 2008.

PINHEIRO, R. A. et al. Water vapor condensation from atmospheric air by super-hydrophobic VACNTs growth on stainless steel pipes. **MRS Advances**, v. 4, n. 35, p. 1929–1936, 2019.

PINHEIRO, R. A. et al. Vertically Aligned Carbon Nanotubes (VACNT) surfaces coated with polyethylene for enhanced dew harvesting. **Diamond and Related Materials**, p. 107837, maio 2020.

RAFIQUE, I. et al. Exploration of epoxy resins, hardening systems, and epoxy/carbon nanotube composite designed for high performance materials: a review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 55, n. 3, p. 312–333, 11 fev. 2016.

REN, Z. F. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. **Science**, v. 282, n. 5391, p. 1105–1107, nov. 1998.

RUAN, M. et al. Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates. **Langmuir**, v. 29, n. 27, p. 8482–8491, jul. 2013.

SANDLER, J. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, v. 40, n. 21, p. 5967–5971, out. 1999.

SILVA, A. A. et al. Influence of catalyst particles on multi-walled carbon nanotubes morphology and structure. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 26, n. 5, p. 315–323, maio 2018.

TERRONES, M. et al. Controlled production of aligned-nanotube bundles. **Nature**, v. 388, n. 6637, p. 52–55, jul. 1997.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, out. 2001.

WANG, N. et al. Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability, and corrosion resistance properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 11, p. 6260–6272, mar. 2015.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988–994, ago. 1936.

YAN, X. et al. Hierarchical condensation. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 8169–8184, jul. 2019.

YANG, D. J. et al. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 66, n. 16, p. 165440, out. 2002.

YAO, X.; HAWKINS, S. C.; FALZON, B. G. An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs. **Carbon**, v. 136, p. 130–138, set. 2018.

YOUNG, T. III. An essay on the cohesion of fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 95, p. 65–87, jan. 1805.

YUN, Y. et al. Growth mechanism of long aligned multiwall carbon nanotube arrays by water-assisted chemical vapor deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 47, p. 23920–23925, nov. 2006.

ZHANG, M.; YUDASAKA, M.; IIJIMA, S. Single-wall carbon nanotubes: a high yield of tubes through laser ablation of a crude-tube target. **Chemical Physics Letters**, v. 336, n. 3–4, p. 196–200, mar. 2001.

ZHANG, Y. et al. Delaying frost formation by controlling surface chemistry of carbon nanotube-coated steel surfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 7, p. 6512–6519, fev. 2017.

ZHENG, L. et al. Exceptional superhydrophobicity and low velocity impact icephobicity of acetone-functionalized carbon nanotube films. **Langmuir**, v. 27, n. 16, p. 9936–9943, ago. 2011.

