UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE MATERIAS

GUSTAVO ROCHA FARIA DUQUE

FUNCIONALIZAÇÃO DE VIDRO POR DEPOSIÇÃO DE AGENTE SILANO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA 2019

GUSTAVO ROCHA FARIA DUQUE

FUNCIONALIZAÇÃO DE VIDRO POR DEPOSIÇÃO DE AGENTE SILANO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado ao Curso Superior de Engenharia de Materiais, do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina como requisito parcial para a obtenção de título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Florian.

LONDRINA 2019



Ministério da Educação Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

GUSTAVO ROCHA FARIA DUQUE

FUNCIONALIZAÇÃO DE VIDRO POR DEPOSIÇÃO DE AGENTE SILANO

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 05 de Dezembro de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Luiz Eduardo de Carvalho (UTFPR – DAEMA)

Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira (UTFPR – DAQUI)

> Prof. Dr. Marcio Florian (UTFPR – DAEMA) Orientador

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa (UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais) Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

"A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

EPÍGRAFE

"God made the bulk; surfaces were invented by the devil".

(PAULI, Wolfgang)

RESUMO

DUQUE, G. R. F. **Funcionalização de vidro por deposição de agente silano.** 2019. 65f. Trabalho de conclusão de curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

O vidro é um material cerâmico inorgânico não cristalino pertencente a classe dos silicatos. O processo de adicionar novas funções e/ou propriedades a um material, alterando-se a química de sua superfície é chamado de funcionalização. Apesar de apresentar uma diversidade de propriedades, a hidrofobicidade não é inerente ao vidro, mas é um parâmetro que relaciona a molhabilidade de um material. A modificação da superfície do vidro foi realizada por dois métodos - ácido e básico, em condições de tempo e temperatura similares, seguidos por deposição de agente silano. A consolidação de camada de revestimento ocorreu em duas temperaturas diferentes, 80°C e 250°C. Para efeito de comparação utilizou-se um produto comercial para revestimento hidrofóbico. A análise da molhabilidade da superfície foi realizada com auxilio de goniômetro construído e aferido. Com exceção das amostras submetidas ao procedimento de ativação superficial básica, verificou-se aumento da repelência à água em todas as situações, especialmente na amostra tratada com produto comercial sob modificação superficial ácida, única classificada como hidrofóbica, com ângulo de contato $\theta_e = 108,58^\circ$. A silanização a 80°C mostrou-se mais efetiva no aumento do ângulo de contato de todas as amostras.

Palavras-chave: Funcionalização. Goniômetro. Molhabilidade. Silanização. Vidro.

ABSTRACT

DUQUE, G. R. F. **Glass functionalization by silane deposition** . 2019. 65f. Trabalho de conclusão de curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Glass is a non-crystaline inorganic material included among the silicates. Functionalization is the process of adding new functions and/or properties to a material by changing its surface chemistry. Despite having a diversity of properties, hydrophobicity is not inherent in glass, but it is a parameter that relates to the wettability of a material. The glass surface was modified by two methods - acid and basic, under similar time and temperature conditions followed by silane deposition. Coating consolidation were performed at two different temperatures, 80°C and 250°C. In addition, it was used a commercial available hydrophobic coating product for comparison. Surface wetting analysis were performed with the aid of a built and gauged goniometer. With exception of samples submitted to basic surface activation method, it could be noted that water repellency increased in all situations, especially regarding the sample coated with the commercial product under acid surface activation, which is the only classified as truly hydrophobic showing a contact angle of $\theta_e = 108.58^\circ$. Silanization processes at 80°C were more effective in increasing the contact angle of all samples.

Keywords: Functionalization. Glass. Goniometer. Silanization. Wetting.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gotas de água em folhas de roseira	12
Figura 2 – Exemplos de tipos de silicatos	17
Figura 3 – Diagrama esquemático Entalpia vs. Temperatura para formação de	
vidro. Tr = temperatura de fusão, Tg = temperatura de transição vítrea	18
Figura 4 – Desenho esquemático da molhabilidade de uma gota sobre uma	
superfície qualquer	.22
Figura 5 – Ângulos de avanço ($ heta_{a}$) e recesso ($ heta$ r) sobre uma superfície inclinada	23
Figura 6 – Comparação entre os modelos I - Young (1805), II - Wenzel (1936) e	
III - Cassie-Baxter (1944)	25
Figura 7 – Goniômetro construído para análise do ângulo de contato.	
I – Micropipeta; II – Câmera microscópica; III – Suporte-base, IV – Lanterna	. 30
Figura 8 – Organograma metodológico empregado	. 32
Figura 9 – Procedimento de ativação superficial via básica	
(KOH/Isopropanol) utilizando agitador magnético	33
Figura 10 – Primeira etapa do procedimento de silanização. Amostras: LA5 a LA7	34
Figura 11 – Primeira etapa do procedimento de silanização. Amostras: LA8 a	
LA10 a frente e LB8 a LB10 mais ao fundo	34
Figura 12 – Amostras tratadas com produto comercial sem (LE) e com	
ativação superficial ácida (LEA)	36
Figura 13 – Amostras LB2 e LB3 respectivamente, após ativação superficial	
básica. Molhamento praticamente completo	39
Figura 14 – Amostras LA8 e LB10 após silanização ocorrida a 250ºC,	
$\theta e = 61,60^{\circ} e \theta e = 44,80^{\circ}$ respectivamente	40
Figura 15 – Gotas de água fixadas (sem ângulo de rolamento) sobre a superfície	
da amostra LA6 após silanização	41
Figura 16 – Gotas de água fixadas (sem ângulo de rolamento) sobre a superfície	
da amostra LE1 após aplicação do revestimento	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Segunda etapa da silanização: Vitro-Ceram Sinter – parâmetros	34
Tabela 2 – Resultados dos ângulos de contato das amostras 'nuas'	38
Tabela 3 – Comparação dos ângulos de contato antes e após silanização	39
Tabela 4 – Ângulos de contato de amostras tratadas com produto comercial	40
Tabela 5 – Resultados ângulo de contato das amostras LNA (LA1 a LA10)	49
Tabela 6 – Resultados ângulo de contato das amostras LB1 a LB10 (LNB)	51
Tabela 7– Resultados ângulo de contato das amostras LA2, LA3 e LA4 antes	
da ativação superficial	53
Tabela 8 – Resultados ângulo de contato das amostras LA2, LA3 e LA4 após	
ativação superficial	54
Tabela 9 – Resultados ângulo de contato das amostras LA5, LA6 e LA7 antes	
da ativação superficial	55
Tabela 10 - Resultados ângulo de contato das amostras LA5, LA6 e LA7	
após silanização 80ºC	56
Tabela 11 - Resultados ângulo de contato das amostras LB5, LB6 e LB7 antes	
da ativação superficial	57
Tabela 12 - Resultados ângulo de contato das amostras LB5, LB6 e LB7	
	58
Tabela 13 - Resultados angulo de contato das amostras LA8, LA9 e LA10 antes	50
da ativação superficial	.59
Tabela 14 - Resultados angulo de contato das amostras LA8, LA9 e LA10	~~
apos silanização 250°C	.60
Tabela 15 - Resultados angulo de contato das amostras LB8, LB9 e LB10 antes	64
ua alivação superificial	.01
rabela 16 - Resultados angulo de contato das amostras LDO, LD9 e LD10 eilenizodes à 25.000	61
Sildi IIZduds d'200°0 Tabala 17 - Recultados ângulo do contato das amostras I E1 o I E2 tratados	
rabela 17 - Resultados angulo de contato das amostras LET e LEZ italadas	ຣວ
Tabela 18 - Resultados ângulo de contato das amostras EA1 o EA2 com	02
rabela 10 - Resultados angulo de contato das antositas LLAT e LEAZ COM ativação superficial ácida e tratadas com produto comercial	62
	02

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C.	Antes de Cristo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAVIDRO	Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos
AFM	Atomic Force Microscope
AGC	Asahi Glass Company
AM	Additive Manufacturing
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsches Institur für Normung
HHS	United States Department of Health and Human Services
ISO	International Organization for Standardization
LSR	Líquido Super-resfriado
NBR	Norma Brasileira
NIH	National Institutes of Health
NSG	Nippon Sheet Glass
px.	Pixel
p. ex.	Por exemplo
SEM	Scanning Electron Microscopy
USD	United States Dollar
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
VOC	Volatile Organic Compound
VS.	Versus
XRD	X-ray diffraction

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de contato
ТМ	Trademark
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tf	Temperatura de fusão
m ₂	Metro quadrado
ζ	Potencial zeta
®	Registred
γ	Tensão interfacial/superficial
ϕ	Razão entre as interfaces sólido/líquido
2	Maior ou igual
≤	Menor ou igual
ml	Mililitro
μΙ	Microlitro
cm	Centímetro
°C	Graus Celsius
hPa	Hectopascal
n٥	Número
σ	Desvio padrão
Δ	Diferença

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	.11
2	OBJETIVOS	.12
2.1	GERAL	.12
2.2	ESPECÍFICOS	.12
3	JUSTIFICATIVA	.14
4	REFERENCIAL TEÓRICO	15
4.1	VIDRO	.15
4.2	FUNCIONALIZAÇÃO	19
4.2.1	Silante – <i>Dynasylan</i> ®	20
4.3	MOLHAMENTO	.21
4.3.1	Ângulo de contato	22
4.3.2	Determinação do ângulo de contato	27
4.3.2.1	ImageJ	.28
5	MATERIAIS E MÉTODOS	29
5.1	MATERIAIS	.29
5.2	EQUIPAMENTOS	.30
5.3	METODOLOGIA	.31
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
7	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	42
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
	REFERÊNCIAS	.44
	APÊNDICES	45
	ANEXOS	.63

1 INTRODUÇÃO

O vidro é um dos materiais mais intrigantes e complexos no estudo da Ciência dos Materiais pois apresenta características e propriedades distintas em relação aos materiais metálicos e aos poliméricos bem como dentro do próprio grupo ao qual pertence: os cerâmicos. Dentre suas particularidades, pode-se destacar a ausência de simetria e periodicidade, além de elevada viscosidade, as quais propiciam a utilização deste material para diversas aplicações. Manufaturado pelos egípcios desde 3000 a.C. (CARTER; NORTON, 2007), o vidro alcançou técnicas de produção bem elaboradas que propiciaram fabricação em pequena e grande escala e com dimensões variadas desde minúsculas fibras ópticas, empregadas na indústria de telecomunicações, até peças de maiores proporções, utilizadas na arquitetura e construção civil.

Uma superfície é definida como o limiar e o limite comuns entre dois corpos ou espaços, ou seja, onde um inicio e um final coexistem. Do mesmo modo, representa uma interface entre dois meios distintos, de modo a interagir em maior ou menor grau dependendo destes (CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA, 2005). A engenharia de superfície é um tema que vem sendo bastante explorado nos últimos anos tanto pela Indústria como pela Academia, com foco especialmente direcionado à interação de superfícies em movimento relativo, isto é, a Tribologia (fricção, desgaste e lubrificação). A atenção dada a este tema pelo setor industrial objetiva-se na qualificação e melhoramento de seus produtos, processos de manufatura e, claro, na redução de custos envolvidos em toda cadeia produtiva.

O termo 'molhabilidade' é comumente utilizado para tratar sobre a adesão ou repelência de um líquido sobre uma superfície. O molhamento pode ser verificado por meio do ângulo formado pela interação ou deslocamento de um fluido (líquido ou gás) por um outro sobre um substrato (CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA, 2005). O ângulo formado designa-se 'ângulo de contato' (θ). Sendo a água o fluido em questão e o valor do ângulo de contato superior a 90º, o molhamento não ocorre, e portanto, diz-se que a superfície é hidrofóbica. Caso ocorra molhamento, diz-se que a superfície é hidrofóbica contato inferior a 90º.

A característica hidrofóbica, ou seja, de repelência à água, está presente tanto no ambiente animal quanto no meio vegetal, a citar: teias de aranha, olhos de mosquitos, patas de alguns lagartos, folhas de couve e da mais conhecida flor de lótus, da qual, muitas das vezes, o chamado "Efeito Lótus" é utilizado como referência para tratar sobre hidrofobicidade. O efeito causado por esta espécie de *Teflon*[™] botânico dá-se pelo fato de suas folhas permanecerem limpas mesmo sob condições turvas e/ou lamacentas. Esse atributo autolimpante é, por exemplo, essencial nas folhas de plantas por propiciar a troca efetiva com a luz, realizando fotossíntese bem como evitando doenças (THOMPSON, 2015)



Figura 1 – Gotas de água em folhas de roseira.

Fonte: Duque, 2017.

Neste contexto, e acreditando na engenharia concebida pela natureza, a Biomimética se apresenta, transpondo aspectos, características e princípios funcionais ou de *design* de elementos naturais aos materiais sintéticos, tendo como exemplos: painéis solares com captação mais efetiva e eficiente da luz; têxteis utilizados em esportes aquáticos que apresentam mínima resistência ao arrasto hidrodinâmico e também em fachadas arquitetônicas de edifícios, poupando significativamente com a limpeza e o consumo de água; aspectos benéficos adquiridos pela aplicação de um revestimento hidrofóbico.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Verificar a interação da água com o vidro após a funcionalização por silano.

2.2 ESPECÍFICOS

- I. Avaliar o funcionamento do equipamento construído goniômetro;
- II. Comparar dois diferentes métodos de preparação do substrato/ativação superficial anteriores à silanização;
- III. Caracterizar e classificar o revestimento obtido tanto por silanização quanto com produto comercial de acordo com o ângulo de contato;
- IV. Qualificar a influência de duas temperaturas distintas na consolidação da camada hidrofóbica.

3 JUSTIFICATIVA

O intuito deste trabalho deve-se a motivação pessoal do autor em relação ao tema sobre superfícies hidrofóbicas e suas diversas aplicações especialmente relativo ao vidro. A introdução de novas funções a materiais ordinários é um dos propósitos da Engenharia de Materiais. As novas características incorporadas aumentam o valor agregado de um produto e também a gama de sua serventia podendo ser aplicado na engenharia civil, embalagens alimentícias e setor automotivo.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 VIDRO

O vidro é, de fato, um dos materiais mais complexos e intrigantes no estudo da Ciência dos Materiais, com características quase que exclusivas que permitem o emprego deste nas mais diversas finalidades, de vitrais de igrejas até painéis solares. Os relatos sobre a manufatura artesanal deste item um tanto singular datam desde 3.000 a.C., pelos egípcios (CARTER; NORTON, 2007), seguindo até a grande produção industrializada na França do século XVII com a fundação da Saint-Gobain – atualmente uma das maiores produtoras de vidro do mundo (SAINT-GOBAIN, 2017; WINTOUR, 2015). Existem ainda, relatos datados por volta de 669-626 a.C. sobre as primeiras fórmulas para obtenção deste material inorgânico, sendo que a mais antiga destas estipulava 60 partes de areia, 180 partes de pós de plantas marinhas e 5 partes de calcário (CARTER; NORTON, 2007).

Em virtude de seu conjunto de propriedades e comportamento, o vidro é frequentemente descrito de maneiras distintas a depender do interlocutor. Em um âmbito artístico descrevem o vidro como "uma substância complexa, com propriedades aparentemente contraditórias: efêmera e eterna, clara e opaca, decorativa e funcional, fluida e quebradiça, material e imaterial, sólida e líquida" (ZANOTTO; MAURO, 2017). Tradicional e classicamente, incluindo-se padrões de normalização (p. ex. ASTM, DIN), o termo "vidro" é relacionado à produtos inorgânicos de fusão que foram resfriados a uma condição rígida sem cristalização (ZANOTTO; MAURO, 2017). Todavia, atualmente, os vidros metálicos e os vidros orgânicos já são conhecidos e, portanto, não se enquadram na descrição acima. Por este desacerto, demais ausências e recém descobertas, os professores e pesquisadores Edgar Zanotto e John Mauro, propuseram em meados de 2017, duas definições (i e ii) que mais detalham este material:

- O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico (estado em que os equilíbrios térmico, químico e mecânico ocorrem simultaneamente) e não cristalino da matéria, que parece sólido em uma curta escala de tempo, mas que relaxa continuamente em direção ao estado líquido;
- ii. O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos superresfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar (ZANOTTO; MAURO, 2017).

De acordo com os autores, primeira descrição (i) é destinada ao público geral e a novos estudantes, já que para ter uma maior compreensão da segunda (ii), devese compreender o significado de transição vítrea.

O vidro é um material cerâmico pertencente a classe dos silicatos, compostos principalmente por silício e oxigênio - os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre. O dióxido de silício ou sílica (SiO₂) apresenta polimorfismo identificado por três principais formas: quartzo, tridimita e cristobalita (CALLISTER; RETHWISCH, 2013). Os silicatos apresentam estrutura tetraédrica com o átomo de silício localizado em seu centro e seus quatro vértices são ocupados por um oxigênio cada um. Os silicatos permitem as mais diversas combinações quando pelo menos um de seus vértices é compartilhado (Figura 2) gerando uma estrutura cristalina quando esse arranjo é regular e ordenado.



Figura 2 – Exemplos de tipos de silicatos.

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwish, 2013.

vidros Os tradicionais produzidos método são através do de fusão/resfriamento, ou seja, envolve a fusão da mistura das matérias primas seguida de rápido resfriamento do fundido. Uma característica inerente deste material é observada de acordo com a taxa de resfriamento utilizada: a transição vítrea (Tg). A transição vítrea é a temperatura na qual ocorre a passagem do estado vítreo para o viscoelástico (Figura 3). É importante ressaltar que a estrutura do vidro não é aleatória, ela apenas não apresenta periodicidade. O vidro pode ser formado por quatro importantes grupos (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013):

- I. Vitrificantes ou formadores de rede (p. ex., SiO₂, GeO₂);
- II. Fundentes ou modificadores de rede (p. ex., Na₂O, CaO, MgO);
- III. Estabilizantes ou intermediários (p. ex., Al₂O₃, ZnO, TiO₂);
- IV. Outros componentes (p. ex., CdS, V₂O₃).

Tf = temperatura de fusão, Tg = temperatura de transição vítrea.

cristal

T_f

Temp.

vidro

Figura 3 – Diagrama esquemático Entalpia vs. Temperatura para formação de vidro.

Fonte: Adaptado de Zanotto e Mauro, 2017.

Entalpia

O processo para fabricação de vidro é bem diversificado, onde incluem-se: o método por sopro, utilizado na produção de garrafas (QORPAK, 2018); o banho de estanho, na manufatura de vidros planos (PILKINGTON, 2017); por pultrusão, no caso de compósitos com fibras de vidro (STRONGWELL, 2018); e o mais contemporâneo, por manufatura aditiva (AM em inglês), popularmente conhecida como impressão 3D, utilizada experimentalmente na produção de colunas arquitetônicas /com três metros de altura (INAMURA, 2018).

T_e

A indústria cerâmica é uma indústria multibilionária que movimenta mais de USD 100 bi por ano, dominada em 55% pelas vendas de vidros seguido por 17% pelas cerâmicas avançadas (CARTER; NORTON, 2007). O mercado global de vidros encontra-se atualmente sob os processos de apenas quatro grandes corporações, sendo elas: *Asahi Glass Company* (AGC), *Guardian Group*, *Saint-Gobain, Nippon Sheet Glass* (NSG) / *Pilkington*, que juntas movimentaram mais 112 milhões de toneladas e um mercado de USD 67 bi no ano de 2009 (WINTOUR, 2015). A indústria brasileira também registrou relativo aumento no consumo de vidro processado (54.742.378 m₂) durante ano de 2017 de acordo com a Abravidro (2018). Deve-se considerar que a os resultados nacionais sofreram alteração em sua forma de divulgação dos dados. Entes anteriormente expressado em termos de tonelagem ao invés de metros quadrados. Pires (2018) analisa que utilizando-se de metragem, a indústria poderia mascarar uma situação de queda no consumo, quando diz que:

Um aumento no consumo de vidros mais finos, em detrimento do consumo de vidros mais espessos, é uma situação de queda no consumo Mas essa situação pode ser mascarada pela indústria se, mudando a forma de divulgação dos dados, ela passar a divulgar as informações do mercado na forma de metros quadrados (metragem) produzidos, ao invés da tonelagem, como vinha sendo feito. (PIRES, 2018).

O vidro certamente parece ser sólido em uma escala típica de tempo de observação pois apresenta rigidez mecânica e elasticidade, pode ser riscado e até mesmo fraturado, apenas como um sólido. Suas propriedades não dependem somente de sua composição e da temperatura e pressão ambiente, como também de todo histórico de temperatura e pressão a qual fora submetido (ZANOTTO; MAURO, 2017).

4.2 FUNCIONALIZAÇÃO

Funcionalização é o processo de adicionar novas funções, recursos, capacidades ou propriedades a um material, alterando-se a química de sua superfície. No vidro, este procedimento é ideal para converter a superfície hidrofílica em hidrofóbica, alterando seu potencial zeta (ζ), mudando de cor e até tornando a superfície antifúngica (DEY; NAUGHTON, 2015).

Com o avanço dos processos químicos, a modificação de uma superfície é hoje facilitada com o auxílio de surfactantes e silanos (silantes). Estes por exemplo, tem a habilidade de formar ligações duráveis entre materiais orgânicos e inorgânicos (ARKLES et al., 2014) enquanto aqueles apresentam um efeito duplo, alterando a superfície do sólido e também reduzindo a tensão superficial da água (KRUSS, 2007). O silante, tecnicamente referido como agente silano acoplante, apresenta uma enorme gama de utilização, seja promovendo adesão (tintas), seja modificando superfícies (melhoramento de dispersões de pigmentos) ou então envolvidos em processos como revestimentos por reação sol-gel (ARKLES et al., 2014).

Silante é uma substância monomérica silicosa (XIAMETER, 2009), que apresenta fórmula geral (RO)₃-Si-X. Atua como um excelente adesivo visto que o mesmo promove ligações com materiais inorgânicos por meio do grupo reativo R-O (p. ex. metoxi, etoxi) enquanto o grupo X (p. ex. amino, epóxi, vinil) forma ligações com grupos orgânicos (DEY; NAUGHTON, 2015). O mecanismo de ação do silante inicia-se pela hidrólise deste seguida de acoplamento com o substrato inorgânico, no caso o vidro, e posteriormente a desidratação e condensação realizada sob aquecimento (SHIN-ETSU SILICONE, 2015). O termo silanização é definido como a substituição do átomo de hidrogênio ligado a um heteroátomo por um grupo silano, formando assim, uma ligação deste heteroátomo com o silício, sem mais nenhuma alteração molecular ocorrida (FLUKA CHEMIE AG, 1995). Esta reação é bastante utilizada na modificação de superfícies, propiciando melhor adesão de tintas ou outros revestimentos; no tratamento superficial de fibras de vidro e também na manufatura de resinas encapsuladas para painéis solares (MITSUBISHI INTERNATIONAL POLYMERTRADE CORPORATION, 2017; SHIN-ETSU SILICONE, 2015).

O *Dynasylan*®, um produto da cia alemã *Evonik Industries AG*, é um silante multifuncional que apresenta oligômeros com diferentes grupos funcionais em sua estrutura como vinil, alquil e amino, além de reduzido desprendimento de álcool, em outras palavras, baixo composto orgânico volátil - VOC em inglês (EVONIK, 2016).

Para que ocorra efetiva ligação entre o substrato, no caso o vidro, e o agente silante, é necessário que a superfície do vidro comercial seja modificada. Tal modificação é conduzida mediante ativação superficial utilizando-se métodos descritos na literatura (CRAS et al., 1999; DEY; NAUGHTON, 2015; HAN et al., 2006).

Segundo Cras et al. (1999), o processo de silanização não é completamente compreendido nem altamente reprodutível e, para que ocorra uma deposição satisfatória de uma monocamada de silante, é necessário rigoroso controle de parâmetros como temperatura, condições de hidratação, tipo de silante utilizado bem como a técnica de deposição empregada.

4.3 MOLHAMENTO

Molhamento é definido como o deslocamento, numa superfície, de um fluído por um outro. Envolve, portanto, três fases, sendo que pelo menos duas delas são fluidas (líquido ou gás) (CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA, 2005; KRUSS, 2019). A molhabilidade de uma superfície sólida é governada tanto pela composição química quanto pela própria geometria estrutural (FENG et at., 2002).

O espalhamento ou não de um líquido sobre uma superfície envolve conceitos interconectados como energia e tensão superficial, ângulo de contato, trabalho de adesão, trabalho de coesão, entre outros. Por exemplo, quando o ângulo de contato entre as duas fases é 0º, diz-se que há completo molhamento (KRUSS, 2019).

A água é, evidentemente, a substância mais importante para a manutenção da vida na Terra. No entanto, a aversão ou repelência à esta, definida precisamente como 'hidrofobia', é essencial para que alguns seres vivos possam desempenhar suas funções vitais. Os vegetais apresentam graus de hidrofobia variados em suas folhas de acordo com a espécie. No entanto, é a popularmente conhecida Lotus (*Nelumbo nucifera*) que se destaca por manter suas folhas sempre tão limpas (THOMPSON, 2015). Desta notoriedade, o termo "Efeito Lotus", é muitas vezes empregado quando se trata do fenômeno hidrofóbico.

Este fenômeno é amplamente descrito na literatura quando o ângulo de contato é superior a 90°. Contudo, estudos recentes sugerem que $\theta = 65^{\circ}$ seria o valor mais apropriado na distinção entre hidrofílico e hidrofóbico (WEBB, 2014). A hidrofobicidade de uma superfície sólida depende fortemente de sua energia superficial e rugosidade. Redução da energia superficial acarreta em aumento de hidrofobicidade e vice-versa. No entanto, segundo Dey e Naughton (2015) também faz-se necessário uma rugosidade da superfície em escala nanométrica para que esta apresente repelência a água.

4.3.1 Ângulo de contato

Considerando-se uma gota sobre uma superfície plana de um sólido, observase um ângulo de contato (θ) formado pelas interações entre si de três meios distintos, sendo eles: sólido-líquido (γ_{SL}), sólido-vapor (γ_{SV}) e líquido-vapor (γ_{LV}) conforme Figura 4. É importante ressaltar que o ângulo de contato pode ser observado também pela interação líquido-líquido sobre a superfície de um sólido (YUAN; LEE, 2013).



Figura 4 – Desenho esquemático da molhabilidade de uma gota sobre uma superfície qualquer.

Fonte: Adaptado de Yuan e Lee, 2013.

Primeiramente proposto por Thomas Young em 1805, o ângulo de contato formado entre uma gota e uma superfície sólida é definido pelo equilíbrio mecânico causado pelas três tensões interfaciais (γ) descritas anteriormente e que se relacionam de acordo com a Equação (1) (YUAN; LEE, 2013).

$$\gamma_{LV} \cos \theta_{Y} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$
 (1)

onde, θ_{Y} é definido com o ângulo de contato Young, γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} representam as tensões superficiais das interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido respectivamente. A Equação (1) é muitas vezes referida como equação de Young, assim um líquido molha uma superfície quando $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} \ge \gamma_{LV}$, ou seja, cos $\theta \ge 1$ ($\theta = 0^{\circ}$) e não molha quando $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$, ou seja, cos θ é negativo (GAO; MCCARTHY, 2007).

O modelo proposto por Young é válido apenas para um estado estático, pois na prática observa-se variações nas medidas de ângulo de contato devido à estados metaestáveis de uma gota sobre um sólido (YUAN; LEE, 2013). Assim, quando há um movimento relativo desta gota em relação a superfície sólida, constata-se dois ângulos de contato dinâmicos diferentes referidos como ângulo de contato de avanço (*advancing -* θ_a) e ângulo de contato de recesso (*receding -* θ_r) representados pela Figura 5. A forma de se obter os valores dos ângulos de avanço (valor máximo) e de recesso (valor mínimo) é inclinar a superfície onde a gota de líquido está depositada até a iminência do deslizamento desta (OLIVEIRA, 2011).



Figura 5 – Ângulos de avanço (θ_a) e recesso (θ_r) sobre uma superfície inclinada.

Fonte: Adaptado de Yuan e Lee, 2013.

A proposta de Young porém, considera que a superfície ideal seja homogênea e plana (regular) e falha em não considerar a influência da topografia da superfície em sua teoria, o que em muitos casos pode levar a uma interpretação equívoca sobre o valor do ângulo de contato (YUAN; LEE, 2013). Outras teorias propostas por Wenzel e Cassie-Baxter esclarecem sobre essa medida considerando-se agora superfícies heterogêneas e irregulares (rugosas).

O modelo apresentado por Wenzel em 1936 mostra que o líquido consegue penetrar completamente a microestrutura do substrato sólido (LIU; MEI; XIA, 2011). Logo, há uma interação maior entre a interface rugosa do sólido com o líquido conduzida pela maior área de contato superficial entre os meios. Assim, o modelo amplifica que materiais que eram hidrofóbicos tornam-se mais hidrofóbicos e viceversa. O modelo apresenta a rugosidade como um fator preponderante na determinação do ângulo de contato, sem contrariar a teoria anteriormente proposta por Young. Desta maneira, um fator *r*, designado pela rugosidade da superfície sólida, atua como um fator de correção de acordo com a Equação (2) (YUAN; LEE, 2013).

$$\cos \theta w = r \cos \theta y \tag{2}$$

onde, θ_W representa o ângulo de contato de Wenzel, θ_Y o ângulo de contato de Young e *r* é o fator de rugosidade, que é a razão entre a área superficial efetiva e a aparente.

Cassie-Baxter apresentaram em 1944 um modelo em que o líquido não penetra a microestrutura da superfície devido ao ar confinado nestas microcavidades de acordo com a Equação (3) (LIU; MEI; XIA, 2011).

$$\cos \theta_{\rm CB} = \phi_{\rm s} \cos \theta_{\rm Y} + \phi_{\rm s} - 1 \tag{3}$$

onde, θ_{CB} denota o ângulo de contato para o estado Cassie-Baxter e ϕ_s a razão entre as interfaces sólido/líquido.

Os três modelos abordados – Young (I), Wenzel (II) e Cassie-Baxter (III), são representados a seguir (Figura 6), considerando-se uma superfície de vidro e água como agente molhante.



Figura 6 – Comparação entre os modelos I - Young (1805), II - Wenzel (1936) e III - Cassie-Baxter (1944).

Fonte: Adaptado de Li, 2011.

Apesar de tensão superficial e ângulo de contato estarem intimamente relacionados, ambos conceitos são distintos. O primeiro é uma propriedade de interface entre duas fases enquanto o segundo descreve o limite da fronteira de duas fases quando esta termina em uma terceira fase. Em outras palavras, duas fases devem ser especificadas para descrever tensão superficial enquanto três fases são necessárias para determinar o ângulo de contato (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997).

A grande maioria dos trabalhos sobre o tema citam estes três principais modelos apresentados anteriormente. Porém, outras teorias demonstram alguns equívocos dos modelos anteriores e apresentam novos conceitos (EXTRAND, 2003; GAO; MCCARTHY, 2007; LIU; MEI; XIA, 2011). Em 1945, um ano após a publicação de Cassie-Baxter, Pease discute que a molhabilidade medida pelo ângulo de contato é uma questão unidimensional (GAO; MCCARTHY, 2007). Extrand (2003) demonstra que é a linha de contato trifásica e não a interface líquido-sólido sob a gota que controla o parâmetro ângulo de contato (GAO; MCCARTHY, 2007). Estes novos modelos consideram que existam defeitos na superfície do substrato, ou seja, este não se apresenta hidrofóbico ou hidrofílico em toda sua totalidade. A demonstração para tal é realizada através de áreas perimetralmente delimitadas num substrato (EXTRAND, 2003; GAO; MCCARTHY, 2007).

O ângulo de contato apresenta valores entre 0º e 180º, onde, numa escala de molhabilidade, pode-se definir materiais com características desde super-hidrofílicas a super-hidrofóbicas (Quadro 1).

CLASSIFICAÇÃO	ÂNGULO DE CONTATO	REPRESENTAÇÃO
Super-hidrofílico	θ < 10°	
Hidrofílico	10° < θ < 90°	
Hidrofóbico	90° < θ < 150°	
Super-hidrofóbico	150° < θ	

Quadro 1 – Classificação e representação da superfície quanto ao valor do ângulo de contato.

Fonte: Adaptado de Yuan e Lee, 2013.

A classificação em super-hidrofobicidade ou ultra-hidrofobicidade está relacionada com alguns critérios teóricos: ângulo de contato maior que 150°, baixa histerese entre os ângulos de contato de avanço (θ_a) e de recesso (θ_r) e ângulo de

rolamento menor que 20º (CORIAND et al., 2011). Alguns autores consideram o "efeito Lótus" somente para tratar sobre a super-hidrofobicidade (YUAN; LEE, 2013) enquanto outros generalizam o termo.

4.3.2 Determinação do ângulo de contato

O molhamento (ou não-molhamento) é severamente alterado pela presença de contaminantes adsorvidos na superfície sólida. De fato, uma das maiores dificuldades na medida de ângulo de contato é a obtenção de superfícies limpas e homogêneas. As superfícies sólidas diferem das superfícies líquidas pelo alto grau de heterogeneidade mesmo após os mais cuidadosos procedimentos de polimento. O valor do ângulo também dependerá se o líquido está avançando (molhando) uma superfície seca ou se está recuando de uma superfície já molhada. O grau de vibração a que é submetido o sistema também afeta na medida do ângulo de contato (CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA, 2005).

Existem vários métodos de análise para o ângulo de contato, dos quais incluem-se: estático ou séssil (volume gota constante), dinâmico ou método de inclinação (variação volume gota), método de Wilhelmy, método do capilar e método da gota pendente (FERREIRA, 2013). A técnica estática ou séssil de medida do ângulo de contato é realizada diretamente tomando-se a tangente ao ponto de contato entre as três fases presentes. É utilizada para determinar a molhabilidade de superfícies, adesão de substratos, camadas de revestimento, condições de brasagem (STROPPA et al., 2010).

O instrumento comumente utilizado é o Telescópio Goniômetro, manufaturado primeiramente pela *ramé-hart instrument Co.* nos anos 60 (YUAN; LEE, 2013). Atualmente, os instrumentos desta empresa custam entre USD 5 e 25 mil e possuem funções como *dispenser* automático, medida de energia e tensão superficial, suportes que inclinam e permitem verificar histerese, entre outros acessórios (ANEXO A).

Devido à fatores em relação ao ambiente, a amostra deve sempre ser armazenada em um container selado e limpo e a determinação de seu ângulo de contato deve ser realizada o mais breve possível (KRUSS, 2007). Ao goniômetro, usualmente, a medição do ângulo de contato é realizada entre 5 e 20 segundos após a estabilização da gota na superfície (DEY; NAUGHTON, 2015). Não há um método universal para análise de gotas de todos os formatos e volumes. O volume, ângulo de contato, método de deposição e a simetria da gota são importantes critérios na seleção de um procedimento analítico mais apropriado (KRUSS, 2008).

Em termos de padronização analítica, as principais normas determinadas pela ASTM para aferição do ângulo de contato são:

- ASTM C 813: Standard Test Method for Hydrophobic Contamination on Glass by Contact Angle Measurement ;
- D7334-08 (2013): Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement;
- D7490-13 (1990): Standard Test Method for Measurement of the Surface Tension of Solid Coatings, Substrates and Pigments using Contact Angle Measurements.

4.3.2.1 Software analítico - ImageJ

ImageJ é um software para processamento de imagens que fora desenvolvido pelos Institutos Nacionais de Saúde (NIH), órgão este subordinado ao Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estado Unidos (HHS) (SCHNEIDER, RASBAND, ELICEIRI, 2012). Caracteriza-se por ser open source, ou seja, de plataforma aberta e escrito em linguagem Java. Aceita diversos formatos de arquivos, edições (cortar, colar, girar, adicionar texto e formas geométricas, ajustar brilho, contraste, ruído...), análises (medir área, mínimo, máximo, media e desvio padrão de parte ou imagem inteira, mensurar ângulos e comprimentos) das quais pode-se gerar histogramas e plotagem gráfica. Além disso, possui uma gama de *plugins*, dentre os quais inclui-se o *Contact Angle*, desenvolvido por Marco Brugnara (BRUGNARA, 2006).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e equipamentos utilizados neste trabalho:

5.1 MATERIAIS

- Lâmina de vidro marca Kasvi;
- Ácido clorídrico (HCI) marca Alphatec;
- Ácido metílico (CH3OH) marca Alphatec;
- Hidróxido de potássio (KOH) marca Alphatec;
- Álcool Isopropílico (C₃H₈O) marca Alphatec;
- Silante Dynasylan®;
- Revestimento nanométrico para proteção de vidros;
- Água destilada;
- Béquer 50 ml de vidro;
- Béquer 25 ml de vidro;
- Suporte universal;
- Pinça com garra;
- Pinça de madeira;
- Mufa;
- Pipeta Volumétrica 10 ml;
- Fita crepe adesiva;
- Espátula de alumínio;
- Frasco embalagem tipo spray.

5.2 EQUIPAMENTOS

- Balança marca Shimadzu UX620H;
- Agitador magnético marca DragonLab MS7-H550-Pro;
- Forno Vitro-Ceram Sinter;
- Nível de bolha de alumínio;
- Goniômetro construído (Figura 7) composto por:
 - Microscópio Digital 50x USB;
 - o Lanterna;
 - Suporte-base;
 - Suporte universal;
 - Pinça com garra;
 - o Mufa;
 - o Micropipeta marca MDI Basic Range Semi-Autoclavable VIB 50-500 μI;
 - Computador acompanhado dos seguintes softwares:
 - Photo Booth Versão 8.0 para captura fotográfica;
 - ImageJ versão 1.52a por NIH para edição e análise fotográfica;
 - Contact Angle Plugin por Marco Brugnara para análise fotográfica.
 - Figura 7 Goniômetro construído para análise do ângulo de contato. I Micropipeta; II Câmera microscópica; III Suporte-base, IV Lanterna.



Fonte: Autoria própria, 2019.

5.3 METODOLOGIA

Os experimentos foram conduzidos nas dependências da UTFPR – Laboratório de Cerâmicas - B002. Primeiramente, configurou-se o equipamento goniômetro utilizando os materiais descritos na seção anterior (Figura 7). Sua disposição física horizontal apresentava-se com 4,5 cm de distância entre a lente microscópica e a ponta da micropipeta e 11,8 cm desta até a lente da lanterna. Em contrapartida, verticalmente apresentava, a partir da bancada, 5,9 cm de distância até centro da lente microscópica, a qual estava levemente declinada; 4,9 cm até o suporte-base para amostra, 5,4 cm até ponta da micropipeta e 8.6 cm até o centro da lente da fonte de iluminação. A aferição do suporte-base para amostra foi realizada utilizando-se um nível de bolha de alumínio e a aferição do software utilizado foi efetuada utilizando-se imagens referências e seus respectivos valores de ângulo de contato já conhecidos (BRUGNARA, 2007; CRAS et al., 1999). Adotou-se o método séssil e os seguintes parâmetros padrões: água com volume de gota de 20 µl como liquido-teste, registro fotográfico realizado 5 segundos após estabilização da gota na superfície, espaço amostral de 3 gotas para cada face da amostra e escolha de 10 pontos na definição da silhueta da gota para análise no software. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura entre 23°C e 25°C e pressão ambiente a 1013 hPa.

O experimento considerou espaço amostral total de 20 lâminas seguindo-se dois procedimentos para funcionalização em vidro: ativação superficial e silanização. A metodologia apresenta-se na Figura 8. Dentre os métodos de ativação superficial abordados na literatura, empregou-se o método úmido por duas vias distintas, sendo uma ácida e outra básica (CRAS et al., 1999, DEY; NAUGHTON, 2015). O procedimento de sinalização ocorreu após 30 minutos de secagem da amostra seguida por aspersão de *Dynasylan*® sobre a superfície frontal da mesma. A consolidação da camada silante, ocorreu a temperaturas de 80°C e 250°C para as ambas vias mencionadas.

Figura 8 – Organograma metodológico empregado.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Considerando o espaço amostral de 20 lâminas de vidro, optou-se por dividir 10 lâminas ao meio com o intuito de facilitar o manuseio das mesmas, principalmente ao forno e também de prevenir o uso exacerbado (desperdício) de recursos. Cada amostra foi identificada aplicando-se fita crepe adesiva em uma de suas extremidades e nomeadas seguindo o exemplo padrão: LA6V, ou seja, Lâmina com ativação superficial via Ácida, nº 6 e Verso.

A primeira etapa consistiu na limpeza das superfícies de cada lâmina neutra (LN) com o auxílio de toalhas de papel para consequente avaliação do ângulo de contato inicial (APÊNDICE A e B).

A ativação superficial por via ácida (LA) foi realizada em solução 1:1 HCI/Metanol, empregando-se 20 ml de cada reagente químico, sob temperatura ambiente (25°C), na qual as amostras LA2 a LA10 foram imersas pelo período de 30 minutos. Analogamente, o procedimento pela via básica (LB), fez uso de solução 24% KOH/Isopropanol, empregando-se 12 gramas de hidróxido de potássio e 38 gramas de álcool isopropílico. Necessitou-se adicionar 10 ml de água destilada para diluição do hidróxido de potássio além de aquecimento e agitação sob temperatura entre 23°C e 25°C para mistura completa das fases. Nesta etapa, as amostras LB2 a LB10 foram imersas pelo período de 30 minutos como ilustrado na Figura 9. Figura 9 – Procedimento de ativação superficial via básica (KOH/Isopropanol) utilizando agitador magnético.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Após as etapas de ativação superficial, as amostras repousaram em torno de 30 minutos para completa secagem. Em seguida, as amostras LA2, LA3, LA4, LB2, LB3 e LB4 foram analisadas ao goniômetro com o objetivo de avaliar qualquer alteração superficial sofrida (APÊNDICE C). O restante amostral, foi destinado ao procedimento de silanização. De acordo com Dey e Naughton (2015), é recomendado que este processo ocorra imediatamente após a etapa de ativação superficial. Para tanto, aspergiu-se *Dynasylan*® sobre somente uma face das amostras LA5/LB5 a LA10/LB10. A aplicação superficial do silante foi auxiliada com uso de espátula de alumínio em sentido *top-down* seguida por secagem por 15 minutos (Figura 10).



Figura 10 – Primeira etapa do procedimento de silanização. Amostras: LA5 a LA7.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Para consolidação da camada hidrofóbica, utilizou-se o forno Vitro-Ceram SInter de acordo com os parâmetros na Tabela 1. As amostras destinadas a 80°C (LA5 a LA7 e LB5 a LB7) foram arranjadas em um béquer de vidro 25 ml separadas entre si por alumina (Figura 11). O mesmo procedimento foi utilizado para as amostras submetidas a 250°C (LA8 a LA10 e LB8 a LB10).

	Tabela 1 –	Segunda	etapa da	silanização:	Vitro-Ceram	SInter -parâmetros.
--	------------	---------	----------	--------------	-------------	---------------------

Amostras		Parâmetros							
LA e LB	T₁ (ºC)	T ₂ (°C)	V₁ (ºC/min)	V ₂ (ºC/min)	P₁ (min)	P ₂ (min)			
5,6e7	80	20	5	25	30	0			
8, 9 e 10	250	20	5	25	30	0			



Figura 11 – Primeira etapa do procedimento de silanização. Amostras: LA8 a LA10 a frente e LB8 a LB10 mais ao fundo.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Posteriormente à completa silanização, aferiu-se os ângulos de contato destas 12 amostras (APÊNDICES D, E, F e G)

Para efeito de comparação, empregou-se produto comercial utilizado na proteção de vidros, cerâmicas, plásticos e metais nas faces frontais de duas lâminas de vidro (LE). Seguiu-se a metodologia indicada contida no rótulo do produto, a qual estipula sequencialmente: limpeza da área a ser tratada, aplicação por pulverização entre -5°C a 40°C, secagem entre 30 e 60 minutos e tempo de cura entre 6 e 12 horas. Adicionalmente, 4 lâminas (LEA) foram ativadas superficialmente por via ácida por imersão em solução 1:1 HCI/Metanol durante trinta minutos. Após secagem das mesmas, aplicou-se o produto comercial seguindo-se a metodologia indicada no rótulo do mesmo (Figura 12). A temperatura de aplicação ocorreu a aproximadamente 27°C. As medidas de ângulo de contato foram realizadas 45 horas após a etapa de aplicação por pulverização por pulverização por pulverização por pulverização por pulverização por pulverização de secura entre 27°C.

Figura 12 – Amostras tratadas com produto comercial sem (LE) e com ativação superficial ácida (LEA).



Fonte: Autoria própria, 2019.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação a validação do funcionamento do equipamento goniômetro, tanto em termos de *hardware* quanto de *software*, pode-se afirmar que os resultados obtidos, concordam ou aproximam-se para com aqueles relativos às condições e situações reais aplicadas. Entretanto, deve-se ponderar algumas circunstâncias como casual instabilidade dos itens fixados aos suportes universal bem como desajustes causados por ação externa inapropriada. Os resultados alcançados podem divergir daqueles obtidos por equipamentos mais modernos e automatizados como aqueles fabricados pelas empresas KRUSS e *ramé-hart* devido a fatores de preparação e execução em relação à amostra, à qualidade do liquido-teste, ao condicionamento e transporte destes, a temperatura, umidade e ambiente de análise, ao método de medição utilizado, a resolução da câmera, a fonte luminosa. assim como a experiência do operador, visto que a escolha da quantidade e coordenadas dos pontos que definem a linha base e o contorno/silhueta da gota, também influenciam no cálculo realizado pelo algoritmo.

Os valores apresentados nos Apêndices representam sequencialmente: grupo amostral, ângulo de inclinação entre os dois pontos que definem a linha base, θ_{esq} – ângulo de contato esquerdo, θ_{dir} – ângulo de contato direito, θ_c – ângulo de contato círculo, σ_c – desvio padrão círculo, θ_e – ângulo de contato elipse, σ_e – desvio padrão elipse e número de pontos utilizados pelo *plugin* para realização dos cálculos. De acordo com as análises, verificou-se que os valores representativos do método circular, não concordam para com os valores angulares realmente observados. Tal incongruência relaciona-se com a qualidade das fotografias capturadas, pois este método de avaliação depende fortemente de imagens que disponham de intenso contraste e que ainda incluam o reflexo da gota em proporções maiores do que as obtidas. Sendo assim, serão apresentados e discutidos ao decorrer do texto, somente os resultados obtidos pelo método elíptico.

Os respectivos valores dos ângulos de contato das amostras LNA e LNB (LN), consideradas 'nuas', ou seja, assim como recebidas, sem qualquer tipo de tratamento

superficial, são apresentados resumidamente na Tabela 2 e detalhadamente nos Apêndices A e B. Considerando-se o espaço amostral total, ou seja, 20 amostras – LNA + LNB, verificou-se ângulo de contato médio $\theta_e = 42,46^\circ$, sendo o menor ângulo $\theta_{min} = 27,20^\circ$ e o maior $\theta_{max} = 61,60^\circ$ e desvio padrão $\sigma_e = 4,21$. Dessa maneira, afirma-se que as lâminas de vidro classificam-se como hidrofílicas.

 Amostra
 θmin
 θmax
 θe
 σe

 LNA
 28,80°
 61,60°
 42,60°
 4,29

 LNB
 27,20°
 59,20°
 42,32°
 4,14

Tabela 2 - Resultados dos ângulos de contato das amostras 'nuas'.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Considerando-se os processos de ativação superficial das amostras tratadas por via ácida, constatou-se incremento de aproximadamente 27% no ângulo de contato, de $\theta_e = 44,45^\circ$ ($\sigma_e = 4,20$) para $\theta_e = 56,48^\circ$ ($\sigma_e = 3,86$). Os resultados detalhados são apresentados no Apêndice C. Em contrapartida, o processo de ativação básico resultou em efeito contrário quando comparado ao método ácido. Houve acentuado decréscimo do ângulo de contato inicial observado pelo molhamento praticamente completo da superfície das lâminas, a ponto de impossibilitar a captura fotográfica de qualquer gota d'água com silhueta bem definida (Figura 13). Consequentemente, não foi possível aferir o ângulo de contato e assim realizar comparação de dados.



Figura 13 – Amostras LB2 e LB3 respectivamente, após ativação superficial básica. Molhamento praticamente completo.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Em relação às etapas de silanização submetidas à aquecimento, constatou-se variação positiva nos ângulos de contato em todas as situações propostas, ou seja, ambos os métodos ácido e básico sob ambos patamares térmicos de 80°C e 250°C (Tabela 3). Os respectivos e detalhados resultados são apresentados nos Apêndices D, E, F e G. O aumento observado deve-se a formação e consolidação de camada de *Dynasylan*® sobre as superfícies das amostras. Salienta-se, porém, que as variações observadas a temperatura de 250°C podem ter sido influenciadas pela volatilidade dos subprodutos de reação, tanto do agente silano quanto da fita adesiva, e à formação de ligações de hidrogênio entre o subproduto e os grupos hidroxila da superfície das amostras causando irregularidades topográficas notáveis (Figura 14). Após este processo, as amostram ainda enquadram-se como sendo hidrofílicas.

Temp.	Método	Sem silano	Com silano	Δ
8000	Ácido	θe 42,38º (σe 5,10)	θe 66,08º (σe 5,10)	+55,92%
80°C	Básico	θe 45,66º (σe 4,00)	θe 70,31º (σe 3,95)	+53,99%
250ºC	Ácido	θe 42,86º (σe 3,70)	θe 57,14º (σe 5,28)	+33,32%
	Básico	θe 39,03º (σe 4,29)	θe 51,21º (σe 6,08)	+31,21%

Tabela 3 – Comparação dos ângulos de contato antes e após silanização.



Figura 14 – Amostras LA8 e LB10 após silanização ocorrida a 250°C, $\theta_e = 61,60^{00}$ e $\theta_e = 44,80^{\circ}$ respectivamente.

Fonte: Autoria própria, 2019.

As amostras tratadas com o produto comercial, registraram ângulos de contato médio e desvio padrão apresentados na Tabela 4 (APÊNDICE H).

Tabela 4 – Ângulos de contato de amostras tratadas com produto comercial.

AMOSTRA	θe	σe		
LE	87,45°	3,59		
LEA	108,58°	3,99		

Fonte: Autoria própria, 2019.

Após aplicação do produto comercial, afirma-se que somente amostras ativadas superficialmente pela solução ácida (LEA) são consideradas hidrofóbicas.

Além disso, pode-se perceber que as gotas d'água não rolavam ou desprendiam-se facilmente da superfície do vidro para ambos os processos envolvendo *Dynasylan*® e o produto comercial (Figuras 15 e 16). Tal fato, demonstra que o vidro tratado não pode ser considerado autolimpante, pois segundo Coriand et al. (2011), para que os materiais sejam assim caracterizados, além de ângulo de contato superior a 90°, é necessário que a superfície apresente uma rugosidade com alta razão de aspecto ou seja, a área de contato entre a partícula e o sólido ou substrato deve ser consideravelmente menor do que a área de contato entre a partícula e a gota d'água, reduzindo assim as forças de adesão (CORIAND et al., 2011).

Figura 15 – Gotas de água fixadas (sem ângulo de rolamento) sobre a superfície da amostra LA6 após silanização.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 16 – Gotas de água fixadas (sem ângulo de rolamento) sobre a superfície da amostra LE1 após aplicação do revestimento.



7 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O equipamento para análise de ângulo de contato – goniômetro, demonstrouse ser de descomplicada construção, utilizando-se componentes simples, amplamente disponíveis e de relativo baixo custo quando comparado à equipamentos Ramé-hart (ANEXO A). No entanto, necessita-se de local com condições apropriadas como pouca luminosidade, temperatura controlada e principalmente estabilidade do arranjo físico a fim de obter resultados satisfatórios, próximos e condizentes com a realidade.

Os métodos e procedimentos utilizados demonstraram-se eficazes na questão de funcionalização da superfície de vidro, apresentando maior repelência à água pela via tratamento ácida e mais hidrofílico por meio básico. O procedimento de ativação superficial básico, mesmo com a impossibilidade de registro fotográfico adequado, mostrou-se mais eficiente no quesito de alteração e modificação da superfície do vidro devido ao molhamento praticamente completo. Este fato, demonstra que o ângulo de contato sofreu grande variação, chegando a um valor muito baixo; representando maior variação quando comparada ao procedimento de ativação superficial ácido. Salienta-se que ambos processos de ativação superficial são facilitadores na consolidação de camada protetora, principalmente quando em busca de um revestimento que apresente maior repelência a água como observado pela utilização de temperaturas relativamente baixas na etapa final de silanização (80°C) e pela aplicação de produto comercial.

A reatividade do silano pode ter sido influenciada devido às condições de estocagem como por exemplo a luminosidade, modificando a quantidade de hidroxilas reativas, ocasionando em ângulos de contato de valores relativamente mais baixos do que o esperado.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para possíveis trabalhos futuros:

- Aperfeiçoar o goniômetro com uso de um suporte-base móvel, a fim de facilitar o posicionamento da gota e sua respectiva imagem a ser capturada; fonte de luz
- II. Verificar e comparar a diferença entre o peso das amostras antes e após silanização;
- III. Verificar a formação da camada de revestimento com o auxilio do Espectrofotômetro de Infravermelho;
- IV. Analisar perfil e espessura (Elipsometria) da camada de revestimento com o auxilio de Perfilômetro;
- V. Analisar rugosidade da superfície pela técnica Microscopia de Força Atômica (AFM em inglês). Dey e Naugton (2015) demonstram que limpar/lavar amostras após silanização com metanol por 5 (cinco) minutos é frequentemente efetiva na remoção de moléculas fracamente adsorvidos, obtendo assim uma superfície mais lisa e suave;
- VI. Analisar a refração por Difração de raio X (XRD em inglês);
- VII. Analisar por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM em inglês)

REFERÊNCIAS

ABRAVIDRO. **Panorama Abravidro 2018**: Os números atualizados do setor vidreiro.. 2018. Disponível em: https://abravidro.org.br/punoticias/panorama-abravidro-2018-os-numeros-atualizados-do-setor-vidreiro/. Acesso em: 07 mar. 2019.

ANUSAVICE, Kenneth J.; SHEN, Chiayi; RAWLS, H. Ralph. **Phillips Materiais Dentários.** Tradução: Roberto Braga. 12. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. 592 p.

ARKLES, B. et al. **Silane Coupling Agents:** Connecting Across Boundaries. Morrisville: Gelest Inc., 2014, 3 ed, 76 p. Disponivel em: https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Goods-PDF-brochures-couplingagents.pdf. Acesso em: 12 ago. 2018.

BRUGNARA, M. **Contact Angle plugin** (for ImageJ software), 2006; marco.brugnara@ing.unitn.it; http://rsbweb.nih.gov/ij/plugins/ contact-angle.html (accessed Sep 2010).

CALLISTER, Willian D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e Engenharia de Materiais:** uma Introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. 817 p.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials:** Science and Engineering. New York: Springer, 2007. 716 p.

CLEGG, Carl. **Goniometer inquire.** [mensagem pessoal] Mensagem recebida por: <Gustavo Duque>. em: 29 maio 2019.

CORIAND, Luisa et al. **Definition of roughness structures for superhydrophobic** and hydrophilic optical coatings on glass. Applied Optics, Jena, v. 50, n. 9, p.257-263, 20 mar. 2011. Semanal.

CRAS, J. et al. Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. Biosensors and Bioelectronics, v. 14, n. 8-9, p. 683-688, 1999.

DEY, Tania; NAUGHTON, Daragh. Cleaning and anti-reflective (AR) hydrophobic coating of glass surface: a review from materials science perspective. Journal Of Sol-gel Science And Technology, [s.l.], v. 77, n. 1, p.1-27, 30 out. 2015. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s10971-015-3879-x.

DUQUE, Tiago R. F. **Gota de água sobre folha de roseira**. 2017. 2 fotografias, 2448 px X 3264 px.

EVONIK (Alemanha). **Dynasylan**®: Product Range. Hanau, 2016. 16 p. Disponível em: https://www.dynasylan.com/product/dynasylan/downloads/dynasylan-product-range-en.pdf>. Acesso em: 22 out. 2018.

EXTRAND, C. W.. Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands. Langmuir, Chaska, v. 19, n. 9, p.3793-3796, abr. 2003. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/la0268350.

FENG, L. et al. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 14, n. 24, p.1857-1860, 17 dez. 2002. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/adma.200290020.

FERREIRA, Lúcia Marisa Vieira. **Revestimentos Hidrofóbicos.** 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013.

FLUKA CHEMIE AG (Switzerland). **Silylation Overview.** 2. ed. Buchs: Fluka Chemika, 1995. 45 p.

GAO, Lichao; MCCARTHY, Thomas J.. How Wenzel and Cassie Were Wrong. Langmuir, Amherst, Ma, v. 23, n. 7, p.3762-3765, mar. 2007. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/la062634a.

HAN, Y. et al. Surface activation of thin silicon oxides by wet cleaning and silanization. Thin Solid Films, [s.l.], v. 510, n. 1-2, p.175-180, jul. 2006. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.048.

HIEMENZ, Paul C.; RAJAGOPALAN, Raj. **Principles of Colloid and Surface Chemistry:** Third Edition, Revised and Expanded. 3. ed. New York: Crc Press, 1997. 672 p.

INAMURA, Chikara et al. Additive Manufacturing of Transparent Glass Structures. **3d Printing And Additive Manufacturing**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.269-283, dez. 2018. Mary Ann Liebert Inc. http://dx.doi.org/10.1089/3dp.2018.0157.

KRUSS (Alemanha). **Technical Note 311e**: Practical Contact Angle Measurement (1). Hamburg, 2007. 3 p.

KRUSS (Alemanha). **Technical Note 314e**: Practical Contact Angle Measurement (4). Hamburg, 2008. 4 p.

KRUSS. **Spreading**. Disponível em: https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/spreading/. Acesso em: 14 ago. 2019.

LI, Perry. **Surface Texturing.** 2011. Disponível em: http://www.me.umn.edu/~lixxx099/EFRI_CAES/Research/texturing.htm. Acesso em: 20 maio 2017

LIU, Jianlin; MEI, Yue; XIA, Re. **A New Wetting Mechanism Based upon Triple Contact Line Pinning.** Langmuir, China, v. 27, n. 1, p.196-200, 4 jan. 2011. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/la103652s.

CIÊNCIA DOS MATERIAIS MULTIMÍDIA (Minas Gerais). **Cap.12. Superfícies e** Interfaces. 2005. Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=17>. Acesso em: 14 ago. 2019.

MITSUBISHI INTERNATIONAL POLYMERTRADE CORPORATION (United States).SilaneCouplingAgents.2017.Disponívelem:<http://www.micchem.com/silane_coupling_agents.html>. Acesso em: 16 maio 2017.

OLIVEIRA, M.R.S. **Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litográficas**. 2011. 106. Tese Doutorado Engenharia Elétrica - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

PILKINGTON (Japão). **The Step-by-step Manufacturing of Float Glass.** Disponível em: https://www.pilkington.com/en/global/about/education/the-float-process/the-float-process-step-by-step. Acesso em: 23 ago. 2017

PIRES, Elmo (Ed.). Editorial. **Tecnologia & Vidro**, Taubaté, v. 4, n. 120, p.6-6, jul. 2018. Bimestral.

QORPAK (Estados Unidos). **Glass Bottle Manufacturing Process.** Disponível em: http://www.qorpak.com/pages/glassbottlemanufacturingprocess. Acesso em: 23 ago. 2018.

SAINT-GOBAIN. **Group:** Our history. Disponível em: https://www.saint-gobain.com/en/group/our-history. Acesso em: 22 mar. 2017.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S. & ELICEIRI, K. W. (2012), "NIH Image to 25 ImageJ: vears of image analysis <http://www.nature.com/nmeth/journal/v9/n7/full/nmeth.2089.html>", Nature methods 671-675, 9(7): PMID 22930834 (on Google Scholar http://scholar.google.com/scholar?cluster=1774858333144211891).

SHIN-ETSU SILICONE (Japão). **Silane Coupling Agents**. 3 ed., 2015. 24 p. Disponível em: http://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/SilaneCouplingAgents_e.pdf. Acesso em: 17 out. 2018.

STRONGWELL (Estados Unidos). **PULSTAR®:** Pultrusion machinery, equipment & services. Disponível em: https://www.strongwell.com/wp-content/uploads/2013/04/PULSTAR-Brochure.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2018.

STROPPA, Daniel G. et al. Brazing & Soldering Today: Measuring Contact Angles on Sessile Drop Test Samples. **Welding Journal,** Campinas, p.47-49, Mar. 2010.

THOMPSON, Ken. **How plants clean themselves by repelling water:** Ingenious methods of repelling water and staying clean mean plants can stay healthy. 2015. Disponível em: https://www.telegraph.co.uk/gardening/11731048/How-plants-clean-themsleves-by-repelling-water.html. Acesso em: 13 maio 2019.

WEBB, Hayden K. et al. Wettability of natural superhydrophobic surfaces. **Advances In Colloid And Interface Science**,[s.l.], v. 210, p.58-64, ago. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.01.020.

WINTOUR, N. **The glass industry:** Recent trends and changes in working conditions and employment relations. Geneva: International Labour Organization, 2015. (WP 301). ISBN:9789221301172; 9789221301189.

XIAMETER. Dow Corning Co. **A Guide to Silane Solutions:** The Basics Of Silane Chemistry. 2009. 6 p.

YUAN, Yuehua; LEE, T. Randall. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, Gianangelo; HOLST, Bodil (Ed.). **Surface Science Techniques.** Berlin: Springer, 2013. Cap. 1. p. 3-34.

ZANOTTO, Edgar D.; MAURO, John C.. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 471, p.490-495, set. 2017. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados ângulo de contato das amostras LNA (LA1 a LA10).

- **APÊNDICE B –** Resultados ângulo de contato das amostras LNB (LB1 a LB10).
- **APÊNDICE C –** Resultados ângulo de contato das amostras LA2, LA3 e LA4 antes e após ativação superficial.
- APÊNDICE D Resultados ângulo de contato das amostras LA5, LA6 e LA7 antes e após silanização à 80ºC.
- **APÊNDICE E –** Resultados ângulo de contato das amostras LB5, LB6 e LB7 antes e após silanização à 80ºC.
- **APÊNDICE F –** Resultados ângulo de contato das amostras LA8, LA9 e LA10 antes e após silanização à 250°C.
- **APÊNDICE G –** Resultados ângulo de contato das amostras LB8, LB9 e LB10 antes e após silanização à 250°C.
- **APÊNDICE H –** Resultados ângulo de contato das amostras tratadas com produto comercial para revestimento hidrofóbico.

APÊNDICE A

Resultados ângulo de contato das amostras LNA (LA1 a LA10)

		-			. ,			
Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (°)	σα	θe (°)	G e	Pontos
\overline{x}		42,73	42,47	81,30	3,70	42,60	4,29	
	173,94	41,70	42,60	38,90	0,67	42,10	4,75	108
	174,89	29,70	31,40	198,10	386730191.988667000	30,60	4,71	108
LA1	175,90	40,40	35,50	34,40	0,64	38,00	3,50	108
	176,20	36,50	36,80	35,90	0,41	36,60	2,78	108
	172,47	34,20	29,50	96,50	1035043895.286081300	31,80	3,56	108
	176,88	42,80	34,70	38,90	0,79	38,80	5,25	108
	175,28	40,10	40,70	74,20	270238676.941508800	40,40	3,10	108
	175,59	45,20	41,40	41,40	0,51	43,30	3,80	108
LAZ	177,13	46,80	50,90	48,10	0,46	48,90	1,83	108
	175,81	62,70	60,50	125,90	29,38	61,60	3,60	108
	176,24	56,20	53,80	54,60	0,40	55,00	4,89	108
	176,02	51,00	53,10	49,40	0,32	52,00	3,60	108
LA3	176,66	42,80	45,10	114,70	33,87	44,00	3,53	108
	176,08	61,00	61,20	58,90	0,23	61,10	1,65	108
	176,10	30,80	35,90	33,50	0,59	33,40	7,96	108
	172,51	24,10	33,50	83,70	348141048.664210140	28,80	7,98	108
	175,29	48,90	49,70	50,00	0,36	49,30	3,73	108
	175,89	47,40	46,60	115,50	1012884171.266411500	47,00	4,26	108
	176,11	49,00	48,70	49,60	0,54	48,80	3,01	108
1.4.4	175,90	33,70	34,90	33,20	0,32	34,30	5,02	108
LA4	175,64	44,10	37,90	228,70	364236407.320889060	41,00	4,02	108
	175,10	31,00	33,70	64,10	1139722123.121346200	32,40	3,73	108
	175,28	40,90	39,20	41,40	0,55	40,00	4,55	108
	174,89	51,20	51,00	99,40	1246680321.159355200	51,10	6,22	108
1 4 5	175,32	52,60	46,20	47,80	0,55	49,40	3,83	108
LAJ	175,85	35,60	33,10	66,40	1068501267.082900000	34,40	6,88	108
	175,64	44,20	40,60	184,00	114908001.635642400	42,40	2,97	108

Tabela 5 – Resultados ângulo de contato das amostras LNA (LA1 a LA10).

	173,68	27,60	30,00	70,80	660582827.663843300	28,80	3,79	108
	174,64	32,70	38,00	174,30	461756776.660898400	35,40	7,62	108
	175,13	43,20	44,30	43,70	0,36	43,80	6,14	108
	171,06	37,10	29,30	82,80	1195421845.263041000	33,20	6,39	108
LAO	175,60	41,30	43,80	44,50	0,40	42,60	5,54	108
	174,40	48,90	45,20	49,20	0,48	47,00	4,76	108
	174,84	35,00	34,50	35,70	0,45	34,80	5,70	108
	174,29	48,50	48,40	58,60	341660285.275053600	48,40	4,23	108
	173,45	47,90	54,20	161,50	167413639.242907020	51,00	4,75	108
	171,74	41,30	45,20	114,40	78656621.216490310	43,20	5,08	108
LAI	173,67	55,10	57,80	75,80	940791485.291255600	56,40	3,84	108
	176,07	42,70	41,30	39,80	0,28	42,00	2,94	108
	175,23	40,50	32,60	66,50	377872297.927414540	36,60	5,98	108
	175,31	38,90	39,90	37,30	0,37	39,40	4,47	108
	169,51	35,50	49,50	95,00	210900469.621963200	42,50	3,76	108
1 4 8	175,61	37,70	43,50	41,20	0,61	40,60	4,32	108
LAU	175,09	48,30	48,50	173,20	114647311.966175760	48,40	4,06	108
	174,98	36,10	42,80	112,70	37,90	39,40	4,19	108
	174,34	52,50	50,40	49,20	0,57	51,50	3,80	108
	175,27	38,00	40,40	37,00	0,47	39,20	2,66	108
	175,86	40,70	31,50	33,30	0,78	36,10	3,91	108
LA9	176,09	49,80	42,70	42,70	0,77	46,20	3,32	108
	175,25	40,50	42,40	40,40	0,25	41,40	2,91	108
	174,96	36,70	31,20	87,20	1579112108.631515000	34,00	4,07	108
	174,41	38,40	36,90	131,10	394480653.771076100	37,60	3,43	108
	172,60	36,40	35,20	109,60	32096451.300252970	35,80	3,09	108
1 4 1 0	170,69	58,90	60,50	127,30	551805444.520538400	59,70	4,27	108
LAIU	173,85	37,30	38,00	35,30	0,39	37,60	4,12	108
	175,89	48,10	47,70	153,40	382180279.206214200	47,90	4,02	108
	174,87	55,50	47,10	203,20	12659899.254464135	51,30	2,48	108

APÊNDICE B

Resultados ângulo de contato das amostras LNB (LB1 a LB10)

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (º)	σ	θe (°)	G e	Pontos
\overline{x}		42,41	42,24	82,62	0,49	42,32	4,14	
	175,49	44,70	46,80	41,90	0,45	45,80	3,38	108
	173,70	33,30	29,90	187,30	804450637.910370100	31,60	4,01	108
1.84	174,25	42,60	45,10	41,10	0,35	43,90	4,04	108
LDI	176,59	31,30	23,20	219,20	624798340.189396400	27,20	4,58	108
	176,11	51,90	47,20	48,70	0,54	49,60	3,50	108
	175,51	37,70	39,50	36,70	0,36	38,60	3,38	108
	173,69	47,70	45,80	120,40	286344331.726810340	46,80	4,16	108
	175,70	40,30	43,10	97,40	293768482.032654500	41,70	4,74	108
	176,40	49,30	56,30	53,80	0,90	52,80	5,26	108
LB2	175,28	40,50	31,40	103,10	827561903.782359400	36,00	3,44	108
	172,95	59,00	54,70	146,40	492493843.672724800	56,80	4,13	108
	176,44	36,10	42,00	113,80	1018173363.682485500	39,00	7,09	108
	176,26	58,30	60,20	55,10	0,34	59,20	2,33	108
	175,69	46,80	46,10	89,00	484592779.117133900	46,40	3,88	108
	176,00	52,70	52,60	52,20	0,67	52,60	4,06	108
	175,32	52,30	46,90	195,70	259225549.940463660	49,60	3,13	108
LDJ	175,93	48,10	42,50	45,60	0,56	45,30	3,61	108
	175,72	39,80	40,10	37,30	0,25	40,00	3,05	108
	176,13	46,30	46,60	44,30	0,31	46,40	3,19	108
	175,02	42,20	41,50	41,60	0,50	41,80	4,34	108
	174,85	28,70	27,30	120,90	115955636.039932360	28,00	5,12	108
	175,24	29,10	30,70	28,30	0,22	29,90	3,71	108
	175,29	36,60	39,70	37,60	0,40	38,20	3,76	108
LD4	173,94	37,40	36,60	89,70	924439703.148165800	37,00	4,78	108
	175,14	37,90	38,60	36,10	0,34	38,20	5,50	108
	174,76	38,40	36,30	36,80	0,51	37,40	5,26	108
LB5	173,60	37,40	36,00	110,20	244346220.537196640	36,70	4,76	108

Tabela 6 – Resultados ângulo de contato das amostras LB1 a LB10 (LNB).

	171,21	49,50	56,90	72,00	1650426952.539230600	53,20	5,67	108
	172,70	36,70	33,50	92,40	147346846.901989850	35,10	4,53	108
	176,05	45,20	39,90	161,70	66733408.334509820	42,60	3,71	108
	175,65	41,10	45,60	310,50	542881513.341528800	43,40	4,78	108
	175,26	35,60	43,20	38,30	0,65	39,40	2,44	108
	175,23	33,90	32,80	30,70	0,52	33,40	5,29	108
LB6	173,33	57,00	59,20	57,70	0,78	58,10	3,94	108
	170,06	45,70	48,40	64,50	1320056162.500296400	47,00	3,84	108
	173,66	37,50	45,60	111,80	425700600.547596340	41,60	4,35	108
	174,63	56,80	56,70	57,40	0,77	56,80	3,57	108
	174,37	57,50	56,10	55,60	0,31	56,80	2,87	108
	171,63	46,60	46,70	68,70	608625988.703973900	46,60	3,80	108
LD/	173,98	38,50	39,20	38,80	0,46	38,80	4,41	108
	175,64	51,90	52,30	50,80	0,65	52,10	1,97	108
	175,79	46,80	51,30	49,00	0,42	49,00	4,16	108
	169,88	35,30	37,90	85,20	2479046235.269278000	36,60	4,73	108
	175,61	45,20	45,20	44,20	0,19	45,20	3,96	108
LDO	170,26	30,50	34,40	92,90	1261650566.122696400	32,40	4,14	108
	173,87	44,20	44,90	42,60	0,29	44,60	4,14	108
	175,06	36,90	37,30	33,30	0,32	37,10	2,58	108
	175,95	35,40	33,50	33,10	0,48	34,40	4,16	108
I BO	174,29	38,60	40,30	37,40	0,37	39,40	3,26	108
LD9	174,73	43,50	41,50	40,60	0,30	42,50	4,24	108
	176,83	41,20	48,00	223,20	541600535.763459800	44,60	3,36	108
	174,61	42,80	42,40	78,70	1275956714.510118000	42,60	4,93	108
	176,02	47,70	36,60	39,60	1,05	42,10	4,55	108
	174,88	37,20	33,50	60,30	299315779.662253740	35,40	4,48	108
LB10	175,29	37,80	34,10	90,20	14539273.805820074	36,00	6,14	108
	176,02	47,40	34,60	36,20	0,91	41,00	3,85	108
	176,87	29,70	33,80	232,30	210993298.862473460	31,80	4,87	108
	170,75	39,40	38,00	132,30	922952196.427214300	38,70	5,26	108

APÊNDICE C

Resultados ângulo de contato das amostras LA2, LA3 e LA4 antes e após ativação superficial.

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (º)	σα	θe (°)	σ e	Pontos
\overline{x}		44,36	44,53	72,54	5,26	44,45	4,20	
	176,88	42,80	34,70	38,90	0,79	38,80	5,25	108
	175,28	40,10	40,70	74,20	270238676.941508800	40,40	3,10	108
LA2	175,59	45,20	41,40	41,40	0,51	43,30	3,80	108
	177,13	46,80	50,90	48,10	0,46	48,90	1,83	108
	175,81	62,70	60,50	125,90	29,38	61,60	3,60	108
	176,24	56,20	53,80	54,60	0,40	55,00	4,89	108
	176,02	51,00	53,10	49,40	0,32	52,00	3,60	108
	176,66	42,80	45,10	114,70	33,87	44,00	3,53	108
1 4 2	176,08	61,00	61,20	58,90	0,23	61,10	1,65	108
LAJ	176,10	30,80	35,90	33,50	0,59	33,40	7,96	108
	172,51	24,10	33,50	83,70	348141048.664210140	28,80	7,98	108
	175,29	48,90	49,70	50,00	0,36	49,30	3,73	108
	175,89	47,40	46,60	115,50	1012884171.266411500	47,00	4,26	108
	176,11	49,00	48,70	49,60	0,54	48,80	3,01	108
1.4.4	175,90	33,70	34,90	33,20	0,32	34,30	5,02	108
LA4	175,64	44,10	37,90	228,70	364236407.320889060	41,00	4,02	108
	175,10	31,00	33,70	64,10	1139722123.121346200	32,40	3,73	108
	175,28	40,90	39,20	41,40	0,55	40,00	4,55	108

Tabela 7- Resultados ângulo de contato das amostras LA2, LA3 e LA4 antes da ativação superficial.

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (º)	σ c	θe (°)	σ e	Pontos
\overline{x}		56,53	56,45	82,64	0,58	56,48	3,86	
	175,28	47,10	47,80	44,40	0,67	47,40	4,18	108
	176,95	53,60	56,50	106,80	103477458.724413000	55,00	3,04	108
	175,53	55,10	54,00	52,00	0,29	54,60	3,49	108
LAZ	174,42	42,20	42,40	43,90	0,63	42,30	4,53	108
	174,38	67,40	66,80	64,40	0,32	67,10	3,08	108
	174,11	61,60	70,20	146,70	849461651.317955700	65,90	4,71	108
	175,89	66,60	65,40	65,20	0,25	66,00	2,76	108
	175,78	59,00	62,30	200,00	452067920.098351600	60,60	4,85	108
	174,34	55,60	55,00	53,10	0,65	55,30	4,51	108
LAJ	176,31	36,70	33,40	111,80	625321722.516479100	35,00	3,64	108
	174,64	62,90	64,50	104,90	390422712.672073300	63,70	3,02	108
	175,33	70,90	61,80	63,10	0,93	66,40	3,56	108
	175,65	64,50	66,80	63,00	0,68	65,60	3,79	108
	175,09	58,10	55,60	57,80	0,30	56,80	3,78	108
LA4	174,36	60,10	66,60	61,40	0,63	63,40	2,74	108
	175,14	51,30	41,30	48,70	1,26	46,30	7,59	108
	171,94	60,40	59,40	156,90	588831896.677886500	59,90	3,66	108
	177,02	44,40	46,30	43,50	0,40	45,40	2,60	108

Tabela 8 – Resultados ângulo de contato das amostras LA2, LA3 e LA4 após ativação superficial.

APÊNDICE D

Resultados ângulo de contato das amostras LA5, LA6 e LA7 antes e após silanização à 80ºC

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (º)	σα	θe (°)	σe	Pontos
\overline{x}		42,67	42,09	83,25	0,42	42,38	5,10	
	174,89	51,20	51,00	99,40	1246680321.15935520 0	51,10	6,22	108
	175,32	52,60	46,20	47,80	0,55	49,40	3,83	108
LA5	175,85	35,60	33,10	66,40	1068501267.08290000 0	34,40	6,88	108
	175,64	44,20	40,60	184,00	114908001.635642400	42,40	2,97	108
	173,68	27,60	30,00	70,80	660582827.663843300	28,80	3,79	108
	174,64	32,70	38,00	174,30	461756776.660898400	35,40	7,62	108
1 4 6	175,13	43,20	44,30	43,70	0,36	43,80	6,14	108
	171,06	37,10	29,30	82,80	1195421845.26304100 0	33,20	6,39	108
-	175,60	41,30	43,80	44,50	0,40	42,60	5,54	108
	174,40	48,90	45,20	49,20	0,48	47,00	4,76	108
	174,84	35,00	34,50	35,70	0,45	34,80	5,70	108
	174,29	48,50	48,40	58,60	341660285.275053600	48,40	4,23	108
	173,45	47,90	54,20	161,50	167413639.242907020	51,00	4,75	108
	171,74	41,30	45,20	114,40	78656621.216490310	43,20	5,08	108
LA7	173,67	55,10	57,80	75,80	940791485.291255600	56,40	3,84	108
	176,07	42,70	41,30	39,80	0,28	42,00	2,94	108
	175,23	40,50	32,60	66,50	377872297.927414540	36,60	5,98	108

Tabela 9 – Resultados ângulo de contato das amostras LA5, LA6 e LA7 antes da ativação superficial.

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (°)	σα	θe (°)	σ e	Pontos
\overline{x}		65,53	66,61	70,71	6,25	66,08	5,10	
	176,77	69,10	71,40	67,10	0,96	70,20	5,65	108
LA5	176,78	69,60	73,60	66,70	0,74	71,60	4,39	108
	176,56	65,90	67,70	127,30	39,19	66,80	3,33	108
	177,14	59,00	62,80	60,30	0,87	60,90	8,43	108
LA6	177,90	63,60	65,50	62,70	0,48	64,60	5,03	108
	174,51	61,40	57,70	68,00	405061153.362345640	59,60	5,30	108
	174,98	67,20	69,40	56,90	300670866.605546500	68,30	4,09	108
LA7	176,30	61,60	59,90	60,00	0,80	60,80	5,69	108
	175,30	72,40	71,50	67,40	0,70	71,90	4,03	108

Tabela 10 - Resultados ângulo de contato das amostras LA5, LA6 e LA7 após silanização 80ªC.

APÊNDICE E

Resultados ângulo de contato das amostras LB5, LB6 e LB7 antes e após silanização à 80ºC

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (º)	σα	θe (°)	σ e	Pontos
\overline{x}		44,86	46,46	85,63	0,57	45,66	4,00	
	173,60	37,40	36,00	110,20	244346220.537196640	36,70	4,76	108
LB5	171,21	49,50	56,90	72,00	1650426952.539230600	53,20	5,67	108
	172,70	36,70	33,50	92,40	147346846.901989850	35,10	4,53	108
	176,05	45,20	39,90	161,70	66733408.334509820	42,60	3,71	108
	175,65	41,10	45,60	310,50	542881513.341528800	43,40	4,78	108
	175,26	35,60	43,20	38,30	0,65	39,40	2,44	108
	175,23	33,90	32,80	30,70	0,52	33,40	5,29	108
LB6	173,33	57,00	59,20	57,70	0,78	58,10	3,94	108
	170,06	45,70	48,40	64,50	1320056162.500296400	47,00	3,84	108
	173,66	37,50	45,60	111,80	425700600.547596340	41,60	4,35	108
	174,63	56,80	56,70	57,40	0,77	56,80	3,57	108
	174,37	57,50	56,10	55,60	0,31	56,80	2,87	108
	171,63	46,60	46,70	68,70	608625988.703973900	46,60	3,80	108
LB7	173,98	38,50	39,20	38,80	0,46	38,80	4,41	108
	175,64	51,90	52,30	50,80	0,65	52,10	1,97	108
	175,79	46,80	51,30	49,00	0,42	49,00	4,16	108

Tabela 11 - Resultados ângulo de contato das amostras LB5, LB6 e LB7 antes da ativação superficial.

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (º)	σ	θe (°)	σ e	Pontos
\overline{x}		68,6	72,0	82,1	5,7	70,3	3,9	
	177,15	73,70	73,50	69,10	0,68	73,60	3,17	108
LB5	176,00	77,80	73,90	70,50	0,84	75,80	3,75	108
	176,62	75,40	79,00	73,30	0,63	77,20	4,17	108
	174,43	64,20	71,20	63,30	1,04	67,70	4,38	108
	175,91	70,80	76,90	69,80	0,97	73,80	3,29	108
LDO	178,04	60,60	63,70	127,10	39,70	62,20	4,19	108
	178,61	66,10	68,30	139,70	98879073.342074560	67,20	2,82	108
LB7	177,94	66,30	71,10	66,00	0,72	68,70	4,67	108
	176,38	62,90	70,20	60,30	1,07	66,60	5,09	108

Tabela 12 - Resultados ângulo de contato das amostras LB5, LB6 e LB7 silanizadas à 80ºC.

APÊNDICE F

Resultados ângulo de contato das amostras LA8, LA9 e LA10 antes e após silanização à 250ºC

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (°)	σα	θe (°)	σ e	Pontos
\overline{x}		42,90	42,84	88,77	4,68	42,86	3,70	
	175,31	38,90	39,90	37,30	0,37	39,40	4,47	108
	169,51	35,50	49,50	95,00	210900469.621963200	42,50	3,76	108
	175,61	37,70	43,50	41,20	0,61	40,60	4,32	108
LAO	175,09	48,30	48,50	173,20	114647311.966175760	48,40	4,06	108
	174,98	36,10	42,80	112,70	37,90	39,40	4,19	108
	174,34	52,50	50,40	49,20	0,57	51,50	3,80	108
	175,27	38,00	40,40	37,00	0,47	39,20	2,66	108
	175,86	40,70	31,50	33,30	0,78	36,10	3,91	108
LA9	176,09	49,80	42,70	42,70	0,77	46,20	3,32	108
	175,25	40,50	42,40	40,40	0,25	41,40	2,91	108
	174,96	36,70	31,20	87,20	1579112108.631515000	34,00	4,07	108
	174,41	38,40	36,90	131,10	394480653.771076100	37,60	3,43	108
	172,60	36,40	35,20	109,60	32096451.300252970	35,80	3,09	108
1 4 1 0	170,69	58,90	60,50	127,30	551805444.520538400	59,70	4,27	108
LA10	173,85	37,30	38,00	35,30	0,39	37,60	4,12	108
	175,89	48,10	47,70	153,40	382180279.206214200	47,90	4,02	108
	174,87	55,50	47,10	203,20	12659899.254464135	51,30	2,48	108

Tabela 13 - Resultados ângulo de contato das amostras LA8, LA9 e LA10 antes da ativação superficial.

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (°)	σα	θe (°)	σ_{e}	Pontos
\overline{x}		56,21	58,13	50,32	0,85	57,14	5,28	
	174,45	70,80	68,50	69,30	0,60	69,60	4,65	108
LA8	175,57	71,70	79,80	73,20	1,35	75,80	3,89	108
	171,79	59,70	63,60	75,10	955099589.827542900	61,60	4,25	108
	174,95	62,90	64,70	61,70	0,86	63,80	4,32	108
LA9	176,11	57,80	59,50	54,90	0,59	58,60	3,81	108
	170,97	46,40	46,50	-25,30	1200616472.610266200	46,40	5,60	108
	171,08	57,00	51,10	72,20	1026462606.118868700	54,00	5,62	108
LA10	175,01	29,80	40,80	111,40	480079653.074034900	35,30	10,78	108
	174,52	49,80	48,70	-39,60	1226810058.422279400	49,20	4,63	108

Tabela 14 - Resultados ângulo de contato das amostras LA8, LA9 e LA10 após silanização 250ºC.

APÊNDICE G

Resultados ângulo de contato das amostras LB8, LB9 e LB10 antes e após silanização à 250ºC.

Tabela 1	Tabela 15 - Resultados ângulo de contato das amostras LB8, LB9 e LB10 antes da ativação superficial.										
Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (°)	σc	θe (°)	σe	Pontos			
\overline{x}		39,55	38,50	81,38	0,49	39,03	4,29				
	169,88	35,30	37,90	85,20	2479046235.269278000	36,60	4,73	108			
LB8	175,61	45,20	45,20	44,20	0,19	45,20	3,96	108			
	170,26	30,50	34,40	92,90	1261650566.122696400	32,40	4,14	108			
	173,87	44,20	44,90	42,60	0,29	44,60	4,14	108			
	175,06	36,90	37,30	33,30	0,32	37,10	2,58	108			
	175,95	35,40	33,50	33,10	0,48	34,40	4,16	108			
	174,29	38,60	40,30	37,40	0,37	39,40	3,26	108			
LD9	174,73	43,50	41,50	40,60	0,30	42,50	4,24	108			
	176,83	41,20	48,00	223,20	541600535.763459800	44,60	3,36	108			
	174,61	42,80	42,40	78,70	1275956714.510118000	42,60	4,93	108			
	176,02	47,70	36,60	39,60	1,05	42,10	4,55	108			
	174,88	37,20	33,50	60,30	299315779.662253740	35,40	4,48	108			
	175,29	37,80	34,10	90,20	14539273.805820074	36,00	6,14	108			
LB10	176,02	47,40	34,60	36,20	0,91	41,00	3,85	108			
	176,87	29,70	33,80	232,30	210993298.862473460	31,80	4,87	108			
	170,75	39,40	38,00	132,30	922952196.427214300	38,70	5,26	108			

Fonte: Autoria própria, 2019.

Tabela 16 - Resultados ângulo de contato das amostras LB8, LB9 e LB10 silanizadas à 250°C.

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (º)	σα	θe (°)	σ e	Pontos
\overline{x}		50,40	52,05	64,48	0,70	51,21	6,08	
	174,96	59,50	61,10	58,70	0,39	60,30	4,42	108
LB8	172,57	41,70	53,20	98,20	1133366772.016854300	47,40	8,59	108
	175,59	60,20	59,80	85,80	166266545.960021440	60,00	5,57	108
	175,40	70,00	68,80	65,40	0,58	69,40	4,67	108
I RO	175,28	45,90	40,00	41,70	0,74	43,00	4,24	108
LB9	175,40	37,90	44,20	40,20	0,89	41,00	7,47	108
LB10	175,55	42,80	46,90	45,60	0,90	44,80	8,71	108
	174,64	45,20	42,40	80,20	722649826.146737200	43,80	4,98	108

APÊNDICE H

Resultados ângulo de contato das amostras tratadas com produto comercial para revestimento hidrofóbico

-1 apela 17 - Nesullauos alluulo de colliaio das allusitas LET e LEZ italadas colli ploquio collectiai.	Tabela 17 -	 Resultados ângulo 	de contato das amostras l	LE1 e LE2 tratadas com	produto comercial.
---	-------------	---------------------------------------	---------------------------	------------------------	--------------------

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (º)	σα	θe (°)	G e	Pontos
\overline{x}		86,70	88,20	81,58	0,81	87,45	3.59	
LE1	178,22	73.30	73.40	69.80	0.504913025	73.40	3.946480009	108
	-179,65	83.60	89.30	80.30	1.013006717	86.40	3.491498455	108
LE2	178,13	90.80	92.80	85.50	0.825562225	91.80	3.298727803	108
	-177,65	99.10	97.30	90.70	0.895287702	98.20	3.629549451	108

Fonte: Autoria própria, 2019.

Tabela 18 - Resultados ângulo de contato das amostras LEA1 e LEA2 com ativação superficial ácida e tratadas com produto comercial.

Amostra	Linha Base (º)	θesq (°)	θdir (°)	θc (°)	σ	θe (°)	σ e	Pontos
\overline{x}		108,38	108,80	120,03	11,97	108,58	4,00	
	178,64	105.60	107.00	153.70	33.550929149	106.30	3.009035728	108
LEAT	179,81	110.30	108.20	100.30	1.343248096	109.20	4.508662696	109
	179,59	110.10	110.20	103.20	1.029321752	110.20	3.294459615	108
LEA2	177,60	107.50	109.80	122.90	248166647.750384270	108.60	5.149789028	108

ANEXOS

ANEXO A – Comparação goniômetros ramé-hart: características e valores (USD)

ANEXO A

Comparação goniômetros ramé-hart: características e valores (USD)



ramé-hart instrument co.

Goniometer / Tensiometer Product Matrix January 2019

	Model 90 Base	Model 90 Pro	Model 210	Model 250	Model 260	Model 290	Model 400	Model 500	Model 590
List Price in USD	\$5k	\$7k	\$11k	\$13k	\$15k	\$21k	\$15k	\$16k	\$24.5k
Measures Contact Angle	~	~	~	~	~	~	~	~	~
Surface Energy Tools Included	+	t	\checkmark	~	~	✓	✓	~	~
(including Acid-Base, Surface Energy, Work of	f Adhesi	on, Zisma	n's Plot, S	olid-Liqu	id-Liquid,	Multi-liqu	id, and O	ne-liquid :	SE Tools)
Surface and Interfacial Tension	+	~	✓	✓	✓	1	1	✓	\checkmark
Digital Camera, Series U1	U3	U3	U1						
Supports U2 High Speed Camera	+	+	t	~	*	✓	+	✓	\checkmark
Goniometer / Tensiometer	+	✓	\checkmark	~	~	✓	✓	✓	\checkmark
Edition of DROPimage Software	CA	Pro	Pro	Adv	Adv	Pro	Adv	Adv	Adv
System Includes PC and LCD		✓	~	\checkmark	✓	\checkmark	\checkmark	✓	\checkmark
Form Factor—Based on Rail Length	16"	16"	16"	16"	16"	21"	21"	21"	21"
Supports Manual Tilting Base	✓	~	\checkmark	\checkmark	\checkmark	^	~	\checkmark	^
Supports Automated Tilting Base	†	t	t	\checkmark	✓	Std^	~	\checkmark	Std^
Standard Leveling Stage	✓	1	\checkmark	\checkmark		~	~		
Advanced 3-axis Modular Stage					\checkmark			\checkmark	✓
Supports Automated Dispensing	1	✓	~	✓	✓	Std^	✓	~	Std^
Supports Optional Oscillator	+	t	t	~	✓	✓	+	~	\checkmark
Supports Overhead Imaging Kit			t	~	✓	✓	+	~	\checkmark
Supports Environmental Fixture	\checkmark	✓	\checkmark	~	✓	✓	✓	~	~
Supports Peltier Chamber			\checkmark	\checkmark	~	~	~	~	~
Supports Environmental Chamber					~		~	~	1
Supports Heated Environmental Cell	\checkmark	✓	\checkmark	~	~	✓	✓	✓	~
Supports Hot Plate	✓	\checkmark							
Supports Advanced Chamber								\checkmark	~
Maximum Wafer Support Diameter			4"	4"	4"	12"+	12"	12"	12"
Includes 1-year Warranty	~	×	~	✓	~	~	✓	~	1
Available in 115V and 230V	✓	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	✓	1	4

+ - feature available with software upgrade; + - Model 400 supports up to 12" wafer support and includes 8" wafer support; Std = included;

^ - Models 290 and 590 include the Automated Tilting Base

ramé-hart instrument co · www.ramehart.com · carl@ramehart.com · 973-448-0305 · fax 0315 19 Route 10 East, Suite 11 · Succasunna · New Jersey · 07876 · USA