



Ayrton Alef Castanheira Pereira

**Desenvolvimento de um sistema de análise da forma da
gota acessível para a avaliação de propriedades
superficiais e modificação da superfície da
poliamida para o alcance de uma
superfície superanfifóbica**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro
Setembro 2024



Ayrton Alef Castanheira Pereira

Desenvolvimento de um sistema de análise da forma da gota acessível para a avaliação de propriedades superficiais e modificação da superfície da poliamida para o alcance de uma superfície superanfifóbica

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Profa. Analucia Vieira Fantin

Departamento de Ciências Econômicas – UFSC

Dra. Érica Gervasoni Chaves

Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello –
PETROBRAS

Dr. Marcos Henrique de Pinho Maurício

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Ayrton Alef Castanheira Pereira

Graduou-se em Engenharia Mecânica na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em 2016. Conclui o mestrado em Engenharia Química e de Materiais e Processos Metalúrgicos na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) em 2019. Atualmente trabalha no Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras no grupo de materiais não-metálicos. Possui algumas publicações e participou de alguns congressos na área de engenharia mecânica e de materiais.

Ficha Catalográfica

Pereira, Ayrton Alef Castanheira

Desenvolvimento de um sistema de análise da forma da gota acessível para a avaliação de propriedades superficiais e modificação da superfície da poliamida para o alcance de uma superfície superanfifóbica / Ayrton Alef Castanheira Pereira; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida. – 2024.
390 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2024.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Polímero. 3. Superanfifobicidade. 4. Nanopartículas. 5. Métodos ópticos. 6. Análise da forma da gota. I. Almeida, José Roberto Moraes d'. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Em memória a meu pai,
José.

Agradecimentos

A minha família, em especial a minha mãe, Elenice, pelo carinho, motivação e apoio incondicional, ao meu irmão, José, pelo eterno companheirismo, proteção e aconselhamento, e ao meu pai, José, pelo exemplo de força e caráter que foi para o meu crescimento.

Aos meus amigos do Bully, pelos inúmeros momentos de alegria compartilhados durante o desenvolvimento desta pesquisa dos quais foram imprescindíveis para a manutenção do fôlego para o término desta tese.

Aos meus amigos e colegas da PUC-Rio, em especial ao Geovane de Almeida Santos da Silva, pela ajuda em laboratório e discussões acadêmicas e de vida compartilhadas pelos pátios, corredores, salas.

Ao Prof. José Roberto Moraes d'Almeida pela contínua orientação, atenção, paciência, compreensão e companheirismo. Seus conselhos e incentivos foram imprescindíveis para o meu êxito na conclusão desta tese.

À Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação do DEQM pelo apoio durante o desenvolvimento desta tese.

Ao Jose Marques Felix pela prestatividade e auxílio na usinagem das amostras e construção dos diversos dispositivos.

Ao Lucio Rossi de Souza e ao Xiang Cheng pela prestatividade e auxílio para a obtenção do ligante polimérico.

Ao Marcos Henrique de Pinho Maurício pela prestatividade e auxílio na condução das análises envolvendo microscopia.

Ao Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa por disponibilizar os equipamentos para análise de superfícies presentes no Departamento de Física da PUC-Rio.

Aos colegas do CENPES pelo companheirismo na reta final desta tese, propiciandome disponibilidade para o fechamento desta.

A Sylvia Correa dos Santos Teixeira pelos conselhos e ensinamentos sobre a técnica FTIR.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Pereira, Ayrton Alef Castanheira; d'Almeida, José Roberto Moraes. **Desenvolvimento de um sistema de análise da forma da gota acessível para a avaliação de propriedades superficiais e modificação da superfície da poliamida para o alcance de uma superfície superanfifóbica.** Rio de Janeiro, 2024. 390p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Superfícies superanfifóbicas poliméricas tem atraído grande interesse dentro da comunidade científica e da indústria por conseguirem combinar todas as características vantajosas dos polímeros, com propriedades de superfície únicas, como repelência à líquidos e autolimpeza. Uma variedade de polímeros possui potencial de uso em aplicações que requerem superfícies superanfifóbicas, dentre eles a poliamida (PA). Embora a repelência a água possa ser facilmente atingida, a produção de materiais repelentes a óleo é mais difícil por conta de sua baixa tensão superficial. Como qualquer avanço em pesquisa e inovação, o desenvolvimento de superfícies superanfifóbicas poliméricas requer sua caracterização. Uma maneira rápida de caracterizar a superfície superanfifóbica é por meio da medição do ângulo de contato por análise da forma da gota. Apesar dos progressos na computação e nos dispositivos ópticos, o uso de métodos ópticos para uma avaliação acurada, robusta e profunda das propriedades interfaciais ainda é restrito. Assim, o presente trabalho teve duas frentes de desenvolvimento: (i) construir um sistema de análise da forma da gota acessível, versátil e confiável para a avaliação de propriedades superficiais, e (ii) modificar a superfície da poliamida de modo que se obtenha uma superfície superanfifóbica por um método de fabricação/modificação simples e industrialmente viável. Em relação a primeira frente de trabalho, uma solução gratuita e completa para a investigação de gotas, chamada ZeDrop, foi criada. Em relação a segunda frente de trabalho, uma superfície anfifóbica na PA 6 foi alcançada por meio da combinação de uma rugosidade adequada, obtida pela aplicação de um revestimento formado por nanopartículas e ligante polimérico, e de uma baixa energia de superfície, resultante da ativação da superfície por UVO previamente a sua fluorossilanização.

Palavras-chave

Polímero; superanfifobicidade; nanopartículas; métodos ópticos; análise da forma da gota; ângulo de contato.

Abstract

Pereira, Ayrton Alef Castanheira; d'Almeida, José Roberto Moraes. **Development of an affordable droplet shape analysis system for the evaluation of surface properties and surface modification of polyamide to achieve a superamphiphobic surface.** Rio de Janeiro, 2024. 390p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Polymeric superamphiphobic surfaces have attracted great interest within the scientific community and industry because they combine all the advantageous characteristics of polymers with unique surface properties, such as liquid repellency and self-cleaning. A variety of polymers have potential for use in applications that require superamphiphobic surfaces, among them polyamide (PA). Although water repellency can be easily achieved, the production of oil-repellent materials is more difficult due to oil low surface tension. Just like any advance in research and development, progress in polymeric superamphiphobic surfaces requires characterization. A fast way to characterize superamphiphobicity is measuring the contact angle of a drop shape in touch with the surface. Despite advances in computing and optical devices, the use of optical methods for an accurate, robust and in-depth evaluation of interfacial properties is still limited. Thus, the present work had two development fronts: (i) build an accessible, versatile and reliable droplet shape analysis system for the evaluation of surface properties, and (ii) modify the polyamide surface to reach superamphiphobicity by a simple and industrially viable fabrication/modification method. Regarding the first work front, a free and complete solution for drop research, called ZeDrop, was created. Regarding the second work front, an amphiphobic surface on PA 6 was achieved by combining an adequate roughness, obtained by the application of a coating formed by nanoparticles and polymeric binder, and a low surface energy, resulting from the activation of the surface by UVO prior to its fluorosilanization.

Keywords

Polymer; superamphiphobicity; nanoparticles; optical methods; drop shape analysis; contact angle.

Sumário

1 Introdução	30
2 Sistema de análise da forma da gota	32
2.1. Introdução	32
2.1.1. Motivação.....	44
2.1.2. Objetivos	46
2.1.2.1. Objetivo Geral	46
2.1.2.2. Objetivos Específicos	46
2.1.3. Organização da seção	47
2.2. ZeDropSIM.....	48
2.2.1. Descrição geral	48
2.2.2. Configurações de gota	51
2.2.2.1. Gota pendente	51
2.2.2.2. Gota séssil	53
2.2.2.3. Gota inclinada	54
2.2.3. Simulação perfil teórico - gotas esféricas	55
2.2.3.1. Teoria.....	55
2.2.3.2. Implementação.....	59
2.2.4. Simulação perfil teórico - gotas axissimétricas (pendente e séssil)	60
2.2.4.1. Teoria.....	60
2.2.4.2. Implementação.....	64
2.2.4.3. Validação	67
2.2.5. Simulação perfil teórico - gotas inclinadas.....	69
2.2.5.1. Teoria.....	70
2.2.5.2. Implementação.....	77

2.2.5.3. Validação	82
2.2.6. Simulação de imagens	84
2.2.6.1. Imagens sintéticas binárias	85
2.2.6.2. Imagens sintéticas em tons de cinza	88
2.2.7. Simulação da superfície 3D da gota	94
2.2.8. Simulação de fontes de erro	97
2.2.8.1. Nitidez da borda	98
2.2.8.2. Desalinhamento vertical da câmera	100
2.2.8.3. Perturbação normal ao perfil da gota	103
2.2.8.4. Iluminação	106
2.2.8.4.1. Falta de contraste	107
2.2.8.4.2. Iluminação não-uniforme	109
2.2.8.5. Ruído	111
2.2.8.5.1. Ruído uniforme	113
2.2.8.5.2. Ruído gaussiano	116
2.2.8.5.3. Ruído de impulso (sal-pimenta)	119
2.2.8.6. Gotículas satélites	122
2.2.9. Simulação de experimento quasi-estático	125
2.2.9.1. Gota pendente	125
2.2.9.2. Gota inclinada	131
2.3. ZeDropACT	135
2.3.1. Descrição geral	135
2.3.2. Goniômetro (<i>hardware</i>)	137
2.3.3. Programa (<i>software</i>)	140
2.3.4. Validação	144
2.3.4.1. Gota pendente	144
2.3.4.2. Gota séssil	153

2.4. ZeDropEVAL.....	169
2.4.1. Descrição geral	169
2.4.2. Validação	177
2.4.2.1. Acurácia, precisão e robustez	179
2.4.2.1.1. Gota séssil (sem agulha)	182
2.4.2.1.2. Gota séssil (com agulha)	187
2.4.2.1.3. Gota inclinada (nivelada).....	191
2.4.2.2. Potencial de aplicação	196
2.4.2.2.1. Gota pendente	196
2.4.2.2.2. Gota séssil (sem agulha)	198
2.4.2.2.3. Gota séssil (com agulha)	200
2.4.2.2.4. Gota inclinada (nivelada).....	202
2.5. Conclusão	203
2.5.1. ZeDropSIM.....	204
2.5.2. ZeDropACT	204
2.5.3. ZeDropEVAL.....	205
2.6. Sugestões para trabalhos futuros.....	207
3 Modificação da superfície da poliamida para o alcance da superanfifobicidade	211
3.1. Introdução	211
3.1.1. Motivação.....	213
3.1.2. Objetivos	215
3.1.2.1. Objetivo Geral	215
3.1.2.2. Objetivos Específicos	215
3.1.3. Organização da seção	216
3.2. Conceitos fundamentais teóricos	217
3.2.1. Superanfifobicidade.....	217

3.2.1.1. Interações sobre a superfície e definição de ângulo de contato	217
3.2.1.2. Estados de Wenzel e Cassie-Baxter	221
3.2.1.3. Histerese do ângulo de contato	225
3.2.1.4. Transição do estado de molhamento (<i>wetting transition</i>).....	228
3.2.1.5. Estabilidade do estado de Cassie-Baxter	232
3.2.1.6. Métodos para fabricação de superfícies superanfifóbicas	233
3.2.1.6.1. Métodos de geração de rugosidade	238
3.2.1.6.1.1. Gravura (<i>etching</i>)	239
3.2.1.6.1.2. Micropadronização (<i>micropatterning</i>)	239
3.2.1.6.1.3. Encapsulamento de nanopartículas.....	239
3.2.1.6.1.4. Nanopartícula + polímero	241
3.2.1.6.2. Técnicas de fluoração	244
3.2.1.6.2.1. Fluoropolímeros	244
3.2.1.6.2.2. Fluorosilanos e fluorotióis	245
3.2.1.6.2.3. Fluoroplasma.....	246
3.2.1.6.2.4. Fluorosurfactantes.....	247
3.2.1.6.3. Ativação da superfície	247
3.2.1.6.4. Técnicas para a deposição do revestimento.....	250
3.3. Materiais e métodos experimentais	250
3.3.1. Preparação das amostras	250
3.3.2. Otimização da superfície anfifóbica.....	259
3.3.2.1. Planejamento de experimentos	260
3.3.2.2. Execução dos ensaios	265
3.3.2.3. Modelagem	267
3.3.2.4. Análise dos Resíduos.....	268
3.3.2.5. Construção da superfície de resposta	270
3.3.3. Caracterização do material.....	270

3.3.3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	271
3.3.3.2. Perfilometria de contato.....	272
3.3.3.3. Molhabilidade	275
3.3.3.4. Autolimpeza	278
3.4. Resultados e discussões.....	282
3.4.1. Otimização da anfifobicidade	282
3.4.1.1. Água deionizada	287
3.4.1.2. Hexadecano	301
3.4.1.3. Ensaio 12	311
3.4.1.3.1. Molhabilidade	312
3.4.1.3.2. Análise química (FTIR).....	320
3.4.1.3.3. Topografia e morfologia.....	325
3.4.1.3.4. Autolimpeza	329
3.4.2. Efeito dos diferentes tratamentos na produção da superfície anfifóbica	332
3.4.2.1. Molhabilidade	332
3.4.2.2. Análise química (FTIR).....	341
3.4.2.3. Topografia e morfologia	343
3.4.2.4. Autolimpeza	350
3.5. Conclusão	360
3.6. Sugestões para trabalhos futuros.....	363
4 Conclusão.....	366
5 Referências bibliográficas	369

Lista de figuras

Figura 2.1. Fluxograma de todas as funcionalidades oferecidas pelo ZeDropSIM.....	50
Figura 2.2. Desenho esquemático da gota pendente.	52
Figura 2.3. Desenho esquemático da gota séssil.	54
Figura 2.4. Desenho esquemático da gota inclinada.	55
Figura 2.5. Desenho esquemático exibindo as relações geométricas existentes em uma calota esférica quando $CA \leq 90^\circ$	58
Figura 2.6. Desenho esquemático exibindo as relações geométricas existentes em uma calota esférica quando $CA > 90^\circ$	58
Figura 2.7. Fluxograma do algoritmo implementado no ZeDropSIM para a obtenção das principais propriedades de uma gota séssil esférica.	59
Figura 2.8. Definição do sistema de coordenadas nas gotas (a) séssil e (b) pendente.....	65
Figura 2.9. Fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a obtenção do perfil teórico de gotas axissimétricas (pendente ou séssil).	66
Figura 2.10. Limitação do perfil teórico axissimétrico obtido de acordo com (a) dh e (b) CA	66
Figura 2.11. Resultados tabelados por Bashforth e Adams e obtidos com o ZeDropSIM para a simulação de gotas sésseis com diferentes Bo , b e CA . (a) Perfil teórico obtido e (b) volume da gota estimado (V). ...	68
Figura 2.12. Resultados tabelados por Bashforth, Adams e Fordham e obtidos com o ZeDropSIM para a simulação de gotas pendentes com diferentes Bo e b . (a) Perfil teórico obtido e (b) volume da gota estimado (V).....	69
Figura 2.13. Desenho esquemático de uma gota inclinada: visão (a) lateral e (b) superior.	71
Figura 2.14. Relação entre o sistema de coordenadas cartesiano e o sistema de coordenadas cilíndrico.	72
Figura 2.15. Fluxograma do algoritmo usado no ZeDropSIM para a obtenção do perfil teórico de uma gota inclinada.	77

Figura 2.16. Desenho esquemático da superfície teórica da gota inclinada destacando os pontos obtidos ($j\Delta\theta, k\Delta W$) durante a execução do algoritmo.	78
Figura 2.17. (a) Área superficial (A) e (b) volume da gota (V) obtidos ao longo do eixo W por Larkin e com o uso do ZeDropSIM.	82
Figura 2.18. Raio adimensional (U) obtidos para (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$ e (c) $\theta = 180^\circ$ ao longo do eixo W por Larkin e com o uso do ZeDropSIM.	83
Figura 2.19. Ângulo de interseção formado entre a interface fluida e a superfície sólida (φ) obtidos para (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 180^\circ$ e (c) $\theta = \theta_0$ ao longo do eixo W por Larkin e com o uso do ZeDropSIM.	83
Figura 2.20. Fluxograma genérico do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a geração de imagens sintéticas binárias.....	86
Figura 2.21. Imagens sintéticas binárias obtidas com o uso do ZeDropSIM para diferentes configurações de gota: gota pendente (a) sem e (b) com agulha, gota séssil (c) sem e (d) com agulha, e gota inclinada (e) nivelada e (f) inclinada.	88
Figura 2.22. Perfil de intensidade de cinza obtido ao longo do eixo normal de um determinado ponto pertencente ao contorno da interface. (a) Perfil de intensidade medido (A) e ajuste da função sigmoide (Boltzmann) (B) (modificado de (Song & Springer, 1996b)). (b) Linha sólida representa o ajuste não-linear da função sigmoide (Boltzmann) (modificado de (Cabezas et al., 2007)).	89
Figura 2.23. Desenhos esquemáticos das etapas envolvidas no procedimento proposto por Cabezas et.al. (a) Definição dos pontos normais, (b) cálculo da intensidade e (c) determinação da intensidade de cinza de cada pixel (modificado de (Cabezas et al., 2007)).....	90
Figura 2.24. Fluxograma genérico do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a geração de imagens sintéticas em tons de cinza.	92
Figura 2.25. Imagens sintéticas em tons de cinza obtidas com o uso do ZeDropSIM para diferentes configurações de gota: gota pendente (a) sem e (b) com agulha, gota séssil (c) sem e (d) com agulha, e gota inclinada (e) nivelada e (f) inclinada.	93
Figura 2.26. Perfil de intensidade obtido ao longo da normal a um ponto pertencente ao contorno da gota da Figura 2.25c.	94

Figura 2.27. Fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para simulação da superfície 3D da gota.	95
Figura 2.28. Desenho esquemático da revolução do perfil teórico de uma gota pendente com agulha para a obtenção da superfície 3D.	96
Figura 2.29. (a) Representação gráfica da malha da superfície de uma gota pendente com agulha (<i>nmesh</i>) e (b) visualização 3D do arquivo .obj exportado.	97
Figura 2.30. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de falta de nitidez da borda.	99
Figura 2.31. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com diferentes larguras de borda: (a) $W = 0$ e (b) $W = 2$ pixels.	100
Figura 2.32. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de desalinhamento vertical da câmera.	102
Figura 2.33. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas sésseis simuladas com mesmo valor de desalinhamento vertical da câmera, porém com sentido de rotação distinto: (a) $\varphi = +2^\circ$ e (b) $\varphi = -2^\circ$	102
Figura 2.34. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de desalinhamento vertical da câmera.	104
Figura 2.35. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com níveis de perturbação normal distintos. (a) $pert = 0,5$ pixel e (b) $pert = 2,0$ pixels.	106
Figura 2.36. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de falta de contraste.	108
Figura 2.37. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas inclinadas simuladas com níveis de falta de contraste distintos: (a) $\Delta g = 80$ e (b) $\Delta g = 200$	109
Figura 2.38. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de iluminação não-uniforme.	110
Figura 2.39. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com diferentes níveis de intensidade de iluminação não-uniforme: (a) $\delta g = 18$ e (b) $\delta g = 60$	111

Figura 2.40. Funções de densidade de probabilidades usadas para a simulação dos ruídos: (a) uniforme, (b) gaussiana e (c) sal-pimenta (modificado de (Gonzalez & Woods, 2018)).	113
Figura 2.41. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de ruído uniforme aleatório.	114
Figura 2.42. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas sésseis simuladas com diferentes níveis de intensidade de ruído uniforme: (a) $\varepsilon = 13$ e (b) $\varepsilon = 64$.	116
Figura 2.43. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de ruído gaussiano.	117
Figura 2.44. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas inclinadas simuladas com diferentes níveis de intensidade de ruído gaussiano: (a) $\mu = 0$ e $\sigma = 0,005$ e (b) $\mu = 0$ e $\sigma = 0,050$.	119
Figura 2.45. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de ruído de impulso (sal-pimenta).	120
Figura 2.46. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com diferentes níveis de intensidade de ruído de impulso (sal-pimenta): (a) $P = 0,02$ e (b) $P = 0,20$.	122
Figura 2.47. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de gotículas satélite.	123
Figura 2.48. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas sésseis simuladas com diferentes níveis de densidade de gotículas satélite: (a) $dsat = 0,006$ cm e $a = 0,012$ e (b) $dsat = 0,006$ cm e $a = 0,060$.	124
Figura 2.49. Fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de experimento quasi-estático contínuo envolvendo gotas pendentes.	127
Figura 2.50. Fluxograma do algoritmo de determinação do perfil teórico e propriedades da gota pendente dados c , V e dh .	129
Figura 2.51. Exemplo de sequência de imagens obtidas por meio da simulação de experimento quasi-estático contínuo de gotas pendentes no ZeDropSIM. Dados: $c = 13,55$ cm ⁻² e $dh = 0,0908$ cm. ...	131
Figura 2.52. Fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de experimento quasi-estático envolvendo gotas inclinadas.	133

Figura 2.53. Fluxograma do algoritmo de determinação do perfil teórico e propriedades da gota inclinada dados c , V , CA e α	134
Figura 2.54. Exemplo de sequência de imagens obtidas por meio da simulação de experimento quasi-estático contínuo de gotas inclinadas no ZeDropSIM. Dados: $c = 13,55 \text{ cm}^2$, $V = 5 \text{ }\mu\text{L}$ e $CA = 70^\circ$.	135
Figura 2.55. Fotografia do goniômetro desenvolvido com o módulo de posicionamento do substrato sólido conectado.	139
Figura 2.56. Fluxograma de todas as funcionalidades oferecidas pelo ZeDropACT.....	143
Figura 2.57. Resultados de tensão superficial do líquido (γ_{lv}) com a variação do volume da gota (V_{gon}) obtidos com diferentes vazões ($taxaDepEns$) a partir de ensaio (a) intermitente e (b) contínuo envolvendo gota pendente.	146
Figura 2.58. Alteração na forma da gota com o aumento do seu volume em um ensaio envolvendo gota pendente.	147
Figura 2.59. Tensão superficial do líquido (γ_{lv}) calculada para diferentes limiares de número de Bond ($Bolim$), considerando dados provindos de ensaios (a) intermitente e (b) contínuo envolvendo gota pendente.	148
Figura 2.60. Tempo total de ensaio intermitente com a variação do número de paradas ($nStops$).....	150
Figura 2.61. Relação entre o volume da gota monitorado pelo programa (V_{gon}) e o volume real da gota (V_{giada}) para diferentes números de parada ($nStops$).....	151
Figura 2.62. Discrepância entre volume da gota monitorado pelo programa e volume real da gota (δV) ao longo de um ensaio intermitente envolvendo gota pendente para diferente número de paradas ($nStops$).....	151
Figura 2.63. Resultados de ângulo de contato (CA) obtidos durante o recuo da gota decorrentes da execução de ensaios contínuo de gota sésil com diferentes volumes iniciais de recuo ($volGotaRecIni$).	155
Figura 2.64. Funções de Gompertz médias para o comportamento do ângulo de contato (CA) com a variação do volume da gota (ΔV) para	

diferentes vazões de deposição (<i>taxaDepAdv</i>) durante o avanço em ensaios contínuos de gota séssil.....	158
Figura 2.65. Resultados de ângulo de contato (<i>CA</i>) com a variação do volume da gota (ΔV) obtidos durante o avanço em ensaio contínuo de gota séssil com uma vazão de deposição de (a) 1,0 $\mu\text{L/s}$ e (b) 0,8 $\mu\text{L/s}$	160
Figura 2.66. Funções de Gompertz médias para o comportamento do ângulo de contato (<i>CA</i>) com a variação do volume da gota (ΔV) para diferentes vazões de coleta (<i>taxaDepRec</i>) durante o recuo em ensaios contínuos de gota séssil.....	161
Figura 2.67. Resultados de ângulo de contato (<i>CA</i>) com a variação do volume da gota (ΔV) obtidos durante o recuo em ensaio contínuo de gota séssil com uma vazão de deposição de 1,0 $\mu\text{L/s}$	162
Figura 2.68. Resultados dos parâmetros investigados, advindos de análise estatística independente considerando apenas os eventos de aceleração, conforme a variação da vazão de deposição (<i>taxaDepAdv</i>) durante o avanço em ensaio contínuo envolvendo gota séssil.....	164
Figura 2.69. Resultados dos parâmetros investigados, advindos de análise estatística independente considerando apenas os eventos de aceleração, conforme a variação da vazão de coleta (<i>taxaDepRec</i>) durante o recuo em ensaio contínuo envolvendo gota séssil.	165
Figura 2.70. Resultados de ângulo de contato (<i>CA</i>) com a variação do volume da gota (ΔV) obtidos durante (a) o avanço e (b) o recuo contínuo de gota séssil na solução comercial.	168
Figura 2.71. Fluxograma de todas as possibilidades de ensaio avaliadas pelo ZeDropEVAL	170
Figura 2.72. Fluxograma das etapas envolvidas na avaliação de gotas sésseis e inclinadas usando o programa ZeDropEVAL. As caixas pretas são seguidas independentemente do tipo de ensaio, enquanto a caixa laranja é necessária somente no caso de avaliação de imagens provenientes de ensaios contínuos envolvendo gotas sésseis com agulha.	172

Figura 2.73. Indicação de pontos, de distância conhecida entre si, em uma imagem para a determinação do fator de escala.	173
Figura 2.74. Delimitação da região de interesse.	173
Figura 2.75. Resultado da indicação de pontos chave para a identificação da agulha.	174
Figura 2.76. Exemplo de imagem resultante da aplicação do método de ajuste por círculo.	175
Figura 2.77. Exemplos de imagem de gota inclinada (a) não nivelada e (b) nivelada.	176
Figura 2.78. Classificação em cores do erro relativo obtido em relação (a) ao ângulo de contato (CA) e (b) à tensão superficial do líquido (γ_{lv}).	181
Figura 2.79. Erro absoluto médio obtido na medição do CA com o uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (sem agulha).	185
Figura 2.80. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (sem agulha).	187
Figura 2.81. Erro absoluto médio obtido na medição do CA com o uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).	190
Figura 2.82. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).	191
Figura 2.83. Erro absoluto médio obtido na medição do CA com o uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).	194
Figura 2.84. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso de diferentes combinações de rotinas de	

determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).	195
Figura 2.85. Erro absoluto médio obtido na determinação da γ_{lv} com o uso do ZeDropEVAL (<i>Giada</i>) e outros programas de análise da forma da gota na avaliação de gotas pendentes.	197
Figura 2.86. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso do ZeDropEVAL (<i>Giada</i>) e outros programas de análise da forma gota na avaliação de gotas pendentes.	198
Figura 2.87. Erro absoluto médio obtido na determinação da CA com o uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (sem agulha).	199
Figura 2.88. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma gota na avaliação de gotas sésseis (sem agulha).	199
Figura 2.89. Erro absoluto médio obtido na determinação da CA com o uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).	200
Figura 2.90. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).	201
Figura 2.91. Erro absoluto médio obtido na determinação da CA com o uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).	202
Figura 2.92. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma gota na avaliação de gotas inclinadas (nivelada).	203
Figura 3.1. Ângulo de contato e interações superficiais em uma gota que molha parcialmente um substrato sólido (modificado de (Brown & Bhushan, 2016a)).	218
Figura 3.2. Ilustrações esquemáticas de uma gota líquida em contato com superfícies sólidas superliquifóbica, liquifóbica, liquifílica e superliquifílica (modificado de (Bhushan, 2018a)).	220

Figura 3.3. Variação da energia livre de superfície dado um avanço infinitesimal da linha de contato (modificado de (Shirtcliffe et al., 2010)).	221
Figura 3.4. Ângulo de contato formado em uma superfície rugosa no estado de (a) Wenzel e (b) Cassie-Baxter (modificado de (Shirtcliffe et al., 2010)).	222
Figura 3.5. (a) Ângulo de contato em uma superfície rugosa (CAW), considerando o estado de Wenzel, em função do fator de rugosidade (r) para superfícies com diferentes ângulos de contato de equilíbrio ($CA0$) e (b) ilustração esquemática de asperezas piramidais de base quadrada e topo hemisférico (modificado de (Nosonovsky & Bhushan, 2005))	223
Figura 3.6. (a) Gota líquida em contato com uma superfície rugosa com líquido sendo adicionado ou removido (ângulo de contato de avanço ($CAadv$) e de recuo ($CArec$)) e (b) perfil da gota em movimento sobre uma superfície inclinada (ângulo de contato de descida ($CAdown$), ângulo de contato de subida ($CAup$) e ângulo de deslizamento (α)) (modificado de (Bhushan, 2018a)).	226
Figura 3.7. Deslizamento de uma gota líquida sobre uma (a) superfície liquifóbica inclinada, onde a gota perpassa sobre as partículas contaminantes e (b) superfície superliquiofóbica inclinada, onde as partículas contaminantes são coletadas pela gota e retiradas da superfície (autolimpeza) (Li et al., 2007).	227
Figura 3.8. Ângulo de contato em função da rugosidade. O estado estável de Wenzel (i) pode se transformar no estado estável de Cassie-Baxter com um aumento da rugosidade (ii). O estado metaestável de Cassie-Baxter (iii) pode se transformar repentinamente (iv) no estado estável de Wenzel. A transição i-ii se dá pela equidade de energia livre entre os estados de Wenzel e Cassie-Baxter, enquanto a transição iii-iv está relacionada a uma dissipação significativa de energia, e assim é irreversível (modificado de (Bhushan, 2018a; Nosonovsky & Bhushan, 2008d)).	229
Figura 3.9. Ilustrações esquemáticas mostrando os perfis de energia livre de uma gota sobre uma superfície. (a) Descrição em uma escala	

macro: os mínimos de energia correspondem aos estados de Cassie e Wenzel. (b) Descrição em uma escala micro: existência de múltiplos mínimos de energia devido a rugosidade superficial. O maior e menor valor de ângulo de contato correspondentes a mínimos de energia definem os ângulos de contato limites, e.g. CA_{adv} e CA_{rec} , respectivamente. (c) Barreira energética associada a transição Cassie-Wenzel e Wenzel-Cassie em função da posição da interface líquido-ar (h) (modificado de (Bhushan, 2018a; Nosonovsky & Bhushan, 2008c)).230

Figura 3.10. Ilustrações esquemáticas de três tipos de geometrias reentrantes hipotéticas cobertas por líquidos com variados ângulos de contato característico: (a) padrão de rugosidade cilíndrico e trapezoidal, (b) padrão de rugosidade esférico e (c) geometrias reentrantes simples e dupla. A superfície pode ser completamente molhada ou formar uma interface compósita dependendo da geometria da superfície e de seu ângulo de contato de equilíbrio com o líquido em questão (modificado de (Bhushan, 2018))...... 236

Figura 3.11. Ilustração esquemática das principais técnicas usadas para a fabricação de superfícies fluoradas superanfifóbicas induzidas por rugosidade (modificado de (Bhushan, 2018))...... 238

Figura 3.12. Descrição química de cada etapa do processo de revestimento. (a) Deposição de nanopartículas e ligante, (b) ativação da superfície por UVO e (c) deposição de fluorossilano, que se liga aos grupos -OH para a obtenção de propriedades superanfifóbicas (modificado de (Bhushan & Martin, 2018)). 244

Figura 3.13. Ilustração esquemática da irradiação usando UV e UVO. (a) Detalhes das reações químicas envolvidas no processo e (b) descrição do processo de ativação da superfície (modificado de (Martin et al., 2017))...... 249

Figura 3.14. Ilustração esquemática das etapas envolvidas na obtenção do substrato sólido. 251

Figura 3.15. Banho ultrassônico de 2L da *Allcrom*. 251

Figura 3.16. Ilustração esquemática das etapas envolvidas para a obtenção de uma superfície hierárquica, reentrante e de baixa energia superficial na PA6. 252

Figura 3.17. Dispensador digital T-25 ULTRA TURRAX da <i>IKA</i> em funcionamento com velocidade de rotação de 6000 rpm.	253
Figura 3.18. Sistema de posicionamento (tipo CNC) desenvolvido pelo autor.....	254
Figura 3.19. (a) Detalhes dos componentes do cabeçote de pintura. (b) Sistema de posicionamento com cabeçote de pintura em funcionamento.	255
Figura 3.20. Aerógrafo de dupla ação e compressor da <i>OneTools</i>	256
Figura 3.21. Representação de um passe de deposição do revestimento.	256
Figura 3.22. Estufa a vácuo <i>Nova Ética</i> . Mantida a 50 °C durante a preparação das amostras.....	257
Figura 3.23. Ilustração esquemática da câmara UVO desenvolvida.....	258
Figura 3.24. Imagem esquemática da configuração empregada para deposição química de vapor de fluorossilano sobre as amostras.	258
Figura 3.25. Ilustração do espaço de experimentos para um planejamento composto central para três fatores.....	260
Figura 3.26. Espectrômetro FTIR Spectrum Two (<i>Perkin Elmer</i>).....	272
Figura 3.27. (a) Perfilômetro de contato DektaXT (<i>Bruker</i>).....	273
Figura 3.28. Ilustração esquemática da técnica degrau e da varredura realizada para a medição da espessura do revestimento.....	274
Figura 3.29. Exemplo de gráfico resultante da varredura tipo traço executada transversalmente a interface entre superfície “crua” e revestida.	275
Figura 3.30. Imagem capturada durante ensaio de gota estática usando hexadecano para a combinação B (PA 6 + NPs/ligante).	277
Figura 3.31. Goniômetro automático modelo 590 F3 Series da <i>Ramé-Hart Instruments Co.</i> com acessório de inclinação automática da mesa.	278
Figura 3.32. Dispositivo de contaminação.....	279
Figura 3.33. (a) Dispositiva de limpeza. (b) Detalhes da formação da gota e limpeza da superfície.	281
Figura 3.34. Resultados de ângulo de contato estático (<i>CAstat</i>), de avanço (<i>CAadv</i>), de recuo (<i>CArec</i>) e histerese do ângulo de contato	

(ΔCA) obtidos para os diferentes ensaios da matriz de experimentos usando-se água deionizada como líquido de prova.	284
Figura 3.35. Resultados de ângulo de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), de recuo (CA_{rec}) e histerese do ângulo de contato (ΔCA) obtidos para os diferentes ensaios da matriz de experimentos usando-se hexadecano como líquido de prova.	285
Figura 3.36. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(CA_{adv})_{wat}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.....	289
Figura 3.37. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(CA_{rec})_{wat}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.....	290
Figura 3.38. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(\Delta CA)_{wat}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.....	290
Figura 3.39. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(CA_{adv})_{wat}$, excluindo o ensaio 12: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão. ...	293
Figura 3.40. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(CA_{rec})_{wat}$, excluindo o ensaio 12: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.	293
Figura 3.41. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(\Delta CA)_{wat}$, excluindo o ensaio 12: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.	294
Figura 3.42. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático aos dados de $(CA_{adv})_{wat}$, excluindo o ensaio 12.	295
Figura 3.43. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático aos dados de $(CA_{rec})_{wat}$, excluindo o ensaio 12.	296
Figura 3.44. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático aos dados de histerese do ângulo de contato (ΔCA) com água deionizada, excluindo o ensaio 12.	298

Figura 3.45. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático ao $(CAstat)_{hex}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.....	303
Figura 3.46. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático ao $(CAadv)_{hex}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.....	303
Figura 3.47. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático ao $(CAstat)_{hex}$, excluindo o ensaio 11: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão. ...	306
Figura 3.48. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático ao $(CAadv)_{hex}$, excluindo o ensaio 11: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão. ...	306
Figura 3.49. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático ao $(CAstat)_{hex}$, excluindo o ensaio 11.	307
Figura 3.50. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático $(CAadv)_{hex}$, excluindo o ensaio 11.	309
Figura 3.51. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático $(\Delta CA)_{hex}$, excluindo o ensaio 11.	311
Figura 3.52. Ângulos de contato ($CAstat$, $CAadv$ e $CArec$) e histerese do ângulo de contato (ΔCA) obtidos para as diferentes amostras produzidas no ensaio 12 quando em contato com água deionizada.	312
Figura 3.53. Ângulo de contato (CA) medido durante a adição (avanço) e subtração (recuo) de volume (ΔV) de uma gota de água deionizada sobre a superfície de amostras produzidas no ensaio 12.....	313
Figura 3.54. Resultados obtidos com a condução de ensaios estático e quasi-estático (adição/subtração de volume da gota) nas amostras 8a, 12a e 12b usando (a) água deionizada e (b) hexadecano. Resultados obtidos com a condução de ensaio quasi-estático (plano inclinado) nas amostras 8a, 12a e 12b usando (c) água deionizada e (d) hexadecano.	317

Figura 3.55. Imagens de gotas sésseis estáticas obtidas com a deposição de água e hexadecano sobre a superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental, destacando os valores de ângulos de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), histerese do ângulo de contato (ΔCA) e ângulo de deslizamento de subida ($(\alpha_s)_{up}$).....	319
Figura 3.56. Fórmula química do tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluooctil) silano (PFOCTS).....	320
Figura 3.57. Ilustração do processo de fluorossilização com a formação de siloxanos e compostos fluorados sobre a superfície da PA 6 revestida.....	321
Figura 3.58. (a) Comparação geral dos espectros FTIR-ATR obtidos das amostras 8a, 12a e 12b. (b) e (c) destacam os possíveis grupamentos associados aos picos mais intensos nos espectros obtidos.	323
Figura 3.59. Espectro FTIR-ATR para nanopartículas de sílica (SiO_2) não calcinado e para diferentes temperaturas de calcinação. O aumento da temperatura de calcinação faz com que as ligações de siloxano (Si-OH) tornem-se dominante e as ligações de silanol (Si-O-Si) desapareçam (modificado de (Spitzmüller et al., 2023)).	324
Figura 3.60. Rugosidade média (Ra) e rugosidade média quadrática (Rq) da superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.	326
Figura 3.61. Profundidade total da rugosidade (Rt) da superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.	326
Figura 3.62. Fator de rugosidade (r) da superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.....	326
Figura 3.63. Mapas 3D e 2D de altura com os valores de rugosidade média quadrática (Rq), profundidade total de rugosidade (Rt) e fator de rugosidade (r) de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.	327

Figura 3.64. Micrografias ópticas da superfície contaminada antes e após o ensaio de autolimpeza de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.	330
Figura 3.65. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado em amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.	331
Figura 3.66. Porcentagem (%) de partículas removidas após ensaio de autolimpeza das superfícies de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.	332
Figura 3.67. Resultados obtidos com a condução de ensaios estático e quasi-estático (adição/subtração de volume da gota) sobre a superfície da PA 6 (CR) e das diversas combinações de revestimento usando (a) água deionizada e (b) hexadecano. Resultados obtidos com a condução de ensaio quasi-estático (plano inclinado) sobre a superfície da PA 6 (CR) e das diversas combinações de revestimento usando (c) água deionizada e (d) hexadecano.....	335
Figura 3.68. Imagens de gotas sésseis estáticas obtidas com a deposição de água e hexadecano sobre a superfície do PA 6 (CR) e das combinações de revestimento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) e B (PA 6 + NP/L), destacando os valores de ângulos de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), histerese do ângulo de contato (ΔCA) e ângulo de deslizamento de subida ($(\alpha)_{up}$).	339
Figura 3.69. Imagens de gotas sésseis estáticas obtidas com a deposição de água e hexadecano sobre a superfície das combinações de revestimento C (PA 6 + NP/L + Fluor), D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor), destacando os valores de ângulos de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), histerese do ângulo de contato (ΔCA) e ângulo de deslizamento de subida ($(\alpha)_{up}$).	340
Figura 3.70. Fórmula química da PA 6.	341
Figura 3.71. (a) Comparação dos espectros FTIR-ATR obtidos para os diferentes tratamentos. (b) e (c) destacam os possíveis grupamentos associados aos picos mais intensos nos espectros obtidos.	342
Figura 3.72. Espessura do revestimento para diferentes combinações de preparação da superfície.....	344

Figura 3.73. Rugosidade média (Ra) e rugosidade média quadrática (Rq) da superfície do substrato sólido decorrente das diversas combinações de preparação da superfície.....	345
Figura 3.74. Profundidade total da rugosidade (Rt) da superfície do substrato sólido decorrente das diversas combinações de preparação da superfície.	346
Figura 3.75. Fator de rugosidade (r) da superfície do substrato sólido decorrente das diversas combinações de preparação da superfície.	347
Figura 3.76. Mapas 3D e 2D de altura com os valores de rugosidade média quadrática (Rq), profundidade total de rugosidade (Rt) e fator de rugosidade (r) para a superfície da PA6 e as combinações revestidas A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) e B (PA 6 + NP/L).....	348
Figura 3.77. Mapas 3D e 2D de altura com os valores de rugosidade média quadrática (Rq), profundidade total de rugosidade (Rt) e fator de rugosidade (r) para as combinações revestidas C (PA 6 + NP/L + Fluor), D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor)..	349
Figura 3.78. Micrografias ópticas da superfície contaminada antes e após o ensaio de autolimpeza da PA6 e das combinações revestidas A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) e B (PA 6 + NP/L).....	351
Figura 3.79. Micrografias ópticas da superfície contaminada antes e após o ensaio de autolimpeza das combinações revestidas C (PA 6 + NP/L + Fluor), D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor).	352
Figura 3.80. Porcentagem (%) de partículas removidas após ensaio de autolimpeza da superfície do substrato sólido decorrente das diversas combinações de preparação da superfície.....	353
Figura 3.81. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado em uma amostra de PA 6 como recebida (CR).	354
Figura 3.82. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado na combinação revestida A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor).....	355
Figura 3.83. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado na combinação revestida B (PA 6 + NP/L).	356

Figura 3.84. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado na combinação revestida C (PA 6 + NP/L + Fluor).	357
Figura 3.85. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado na combinação revestida D (PA 6 + Fluor).	358
Figura 3.86. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado na combinação revestida E (PA 6 + UVO + Fluor).	359

1 Introdução

Nos últimos anos, a superanfifobicidade tem sido perseguida em diversos materiais. A possibilidade de combinar características vantajosas dos polímeros, com propriedades únicas exibidas por superfícies superanfifóbicas, como repelência a água e ao óleo, autolimpeza, anti-incrustamento e baixo arrasto, tem despertado grande interesse na comunidade científica e na indústria (Bhushan, 2018a; Bhushan & Martin, 2018; Hsieh et al., 2005; Muthiah et al., 2013; Wang & Bhushan, 2015).

Embora a repelência a água possa ser facilmente atingida, a produção de superfícies superoleofóbicas é desafiadora por conta da baixa tensão superficial dos óleos. Para se atingir a superoleofobicidade não basta o recobrimento/modificação da superfície com compostos de baixa tensão superficial, é necessário, adicionalmente, a obtenção de uma topografia adequada (Bhushan, 2018a; Bhushan & Martin, 2018; Brown & Bhushan, 2016a).

Diversas metodologias têm sido estudadas para o alcance da superanfifobicidade em polímeros (Bhushan, 2018a; P. S. Brown & Bhushan, 2016a; Crompton, 2014; Martin et al., 2017). Apesar das poliamidas serem um dos principais termoplásticos de engenharia e demonstrarem potencial em aplicações que requerem a maximização da repelência, poucos estudos têm sido conduzidos visando a possibilidade de modificação, adaptação ou controle das propriedades superficiais desses polímeros (Gilbert, 2017; Mark, 2004; Wiebeck & Harada, 2005).

Uma das principais propriedades usadas para caracterizar a molhabilidade de uma superfície é o ângulo de contato (Andersen & Taboryski, 2017; Erbil et al., 1999; Extrand & Kumagai, 1997; Hoorfar, 2001). Diante dos progressos nas áreas da computação e da eletrônica, os métodos ópticos tem sido os preferidos para a medição do ângulo de contato. Nestes, imagens do perfil da gota são capturadas e o ângulo de contato é determinado analisando-se a forma da gota (Atae-Allah et al.,

2001; Chen et al., 2017, 2018; Chini & Amirfazli, 2011; Hoorfar, 2006; Hoorfar & Neumann, 2006; Neumann et al., 2010; Saad & Neumann, 2015).

Embora a medição do ângulo de contato pareça simples, a obtenção de medidas robustas e que permitam uma caracterização adequada da superfície requer o uso de parâmetros experimentais sofisticados e procedimentos meticulosos (Drelich, 2013; Drelich, 2019; Erbil et al., 1999; Kwok & Neumann, 1999; Marmur et al., 2017; Neumann et al., 2010). Tais requisitos restringem o acesso a medição do ângulo de contato e por conseguintes avanços no estudo da superanfifobicidade.

Diante de tal cenário da complexidade no alcance das soluções, a presente tese desdobrou-se em duas frentes de desenvolvimento: (i) construção de um sistema de análise da forma da gota acessível, versátil e confiável para a avaliação de propriedades superficiais, sobretudo o ângulo de contato, e (ii) modificação da superfície da poliamida de modo que se obtenha uma superfície superanfifóbica por um método simples e industrialmente viável.

Visando melhorar o entendimento dos progressos obtidos em cada frente do trabalho, optou-se por dividir a presente tese em dois grandes capítulos. Assim, o capítulo 2 foi destinado a apresentação das soluções desenvolvidas com a construção do sistema de análise da forma da gota, enquanto o capítulo 3 foi separado para a exposição dos resultados obtidos na tentativa de modificação da superfície da poliamida para o alcance da superanfifobicidade. Cada capítulo possui uma estrutura completa de texto com introdução, motivação, objetivos, apresentação de resultados, discussão, conclusão e sugestões para trabalhos futuros. Ao final da tese, no capítulo 4, resume-se e agrega-se as principais realizações de cada frente de desenvolvimento em uma conclusão geral.

De modo a não tornar o corpo principal da tese mais extenso, algumas informações foram organizadas em apêndices. Ao longo do texto, os apêndices são referenciados e podem ser consultados caso haja interesse. Os apêndices podem ser acessados em: <https://mega.nz/folder/erRi0Dwa#OjgL62Voj6t-e1vyhOzRhQ>.

2

Sistema de análise da forma da gota

2.1.

Introdução

A ciência e engenharia de superfícies ganharam uma importância crescente nos últimos anos devido ao potencial benefício que podem oferecer em muitas aplicações. Os fenômenos de superfícies desempenham um papel relevante em muitas áreas da engenharia, como na engenharia de materiais (Guilizzoni & Sapienza, 2021). Compreender a interação entre fluidos e superfícies sólidas é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais (Hoorfar, 2006).

Fenômenos interfaciais e de capilaridade são reconhecidos como assuntos importantes na ciência de superfícies. Esses fenômenos ocorrem sempre que um líquido está em contato com outro fluido ou sólido. Os exemplos mais comuns são gotas e meniscos formados por líquidos imersos no ar ou em outro líquido, ou em contato com filmes finos ou substrato sólido (Hoorfar, 2001). Muitos processos industriais dependem das propriedades interfaciais dos materiais envolvidos, como lubrificação, pintura, revestimento, adesão de partículas (litografia, xerografia) e processamento mineral (flotação) (Cabezas et al., 2005; Davoudi et al., 2018; Hoorfar, 2006). Recentemente, as propriedades superficiais têm atraído grande atenção devido ao seu papel crucial em tecnologias avançadas, como sistemas microeletromecânicos (MEMS) e em chips usados, entre outras coisas, para detecção e diagnósticos médicos (Cabezas et al., 2006; Favier et al., 2017; Ferrera et al., 2007; Hoorfar, 2006; Neumann et al., 2010).

As grandezas mais usadas para avaliar as propriedades das superfícies são a tensão superficial e o ângulo de contato (Guilizzoni & Sapienza, 2021). As medições relativamente simples da tensão superficial dos líquidos e do ângulo de contato podem fornecer uma avaliação surpreendentemente profunda do estado das superfícies, sendo indicadores relevantes para a caracterização da molhabilidade, adesão e mobilidade das gotas (Carlà & Orlando, 2018; Cheng et al., 1990; Favier

et al., 2017; Guilizzoni & Sapienza, 2021; Hoorfar, 2001, 2006; Hoorfar & Neumann, 2004; Nežerka et al., 2018; Rotenberg et al., 1983).

A tensão superficial de um líquido é uma propriedade física fundamental que indica a tendência de uma superfície fluida adquirir a menor área superficial possível. É um parâmetro chave que rege a interação entre o líquido e outra fase (Chen et al., 2017, 2018; Stalder et al., 2010). Como tal, a medição precisa da tensão superficial de líquidos é de interesse prático em uma ampla gama de áreas científicas e industriais, como de polímeros, coloides, emulsões, indústria de semicondutores e de impressão (Chen et al., 2015; Ferrera et al., 2007; Kumikov & Khokonov, 1983; Li et al., 1995). Além disso, é importante no processo de formação de gotas, fundamental em aplicações como mistura, processamento químico, fiação de fibras, tecnologia de chips e pulverização (Chen et al., 2017, 2018; Stalder et al., 2010).

Quando uma gota líquida é colocada em uma superfície sólida, o ângulo no qual a interface líquido-vapor encontra a superfície sólida é chamado de ângulo de contato (Chen et al., 2018; Kalantarian, 2011). A medição do ângulo de contato é uma maneira rápida e simples de caracterizar as propriedades de superfície e, portanto, é uma medida comum e útil na ciência de superfícies (Andersen & Taboryski, 2017; Erbil et al., 1999; Extrand & Kumagai, 1997; Hoorfar, 2001). O ângulo de contato é uma manifestação macroscópica da complexa interação entre a gota líquida e a superfície sólida. Pode fornecer informações sobre a química da superfície, topografia e forças capilares em escala micro e nano (Akbari & Antonini, 2021; Kwok & Neumann, 1999). Os ângulos de contato desempenham um papel importante em uma série de fenômenos e processos tecnológicos, ambientais e biológicos (Good & Stromberg, 1979; Neumann et al., 2010). Uma medição precisa do ângulo de contato é de fundamental importância não apenas para fins de pesquisa científica, mas também em uma ampla gama de aplicações práticas, como molhabilidade de superfícies sólidas, condensação ou evaporação de gotas, formação de gelo, qualidade da superfície, fenômenos de impacto de gotas e adesão entre gotas e superfícies sólidas (Biolè et al., 2016; Gennes, 1985; Förch et al., 2009; Huang et al., 2012; McHale et al., 1998).

A ampla aplicabilidade dos ângulos de contato e da tensão superficial de líquidos gerou grande interesse no desenvolvimento de técnicas de medição. Em um primeiro momento, a medição dessas grandezas parece ser bastante simples e

direta. Entretanto, essa aparente simplicidade é enganosa e a aquisição de medições termodinamicamente significativas requer projetos experimentais minuciosos e ferramentas de análise confiáveis (Drelich, 2013; Drelich, 2019; Erbil et al., 1999; Kwok & Neumann, 1999; Marmur et al., 2017; Neumann et al., 2010).

O conceito de ângulo de contato, para uma gota líquida em uma superfície sólida, foi proposto pela primeira vez por Thomas Young (Young, 1805a). Idealmente, quando uma gota líquida é colocada em uma superfície sólida, existe um ângulo único entre o líquido e a superfície sólida. O valor deste ângulo, chamado de ângulo de contato ideal ou ângulo de contato de Young, pode ser calculado usando-se a equação de Young: $\gamma_{lv} \cos(CA_e) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$, derivada pelo equilíbrio de forças (abordagem mecânica) ou pela minimização da energia livre de Gibbs (abordagem termodinâmica). A equação de Young relaciona o ângulo de contato de equilíbrio, CA_e , às tensões superficiais, γ , atuando na linha de contato trifásica, onde líquido (l), vapor (v) e sólido (s) se encontram (Akbari & Antonini, 2021; Guilizzoni & Sapienza, 2021; Neumann et al., 2010; Quéré, 2008).

A equação de Young assume que a superfície sólida é ideal, ou seja, plana, lisa, quimicamente homogênea, isotrópica e indeformável (Akbari & Antonini, 2021; Chen et al., 2018; Erbil et al., 1999; Guilizzoni & Sapienza, 2021). No entanto, na prática, superfícies sólidas reais normalmente consistem em domínios distribuídos aleatoriamente de energia livre de superfície devido, por exemplo, à rugosidade e heterogeneidade química superficial (Chen et al., 2018; Good & Stromberg, 1979; Rotenberg et al., 1984). Assim, os ângulos de contato observados experimentalmente não são determinados exclusivamente pelas tensões superficiais, existindo uma gama de ângulos de contato possíveis para uma superfície em que a gota se encontra mecanicamente estável (Neumann et al., 2010).

A faixa de valores possíveis de ângulos de contato em uma superfície sólida real é definida por dois ângulos de contato: ângulo de contato de avanço (CA_{adv}) e ângulo de contato de recuo (CA_{rec}) (Chen et al., 2018; Extrand & Kumagai, 1997). O ângulo de contato de avanço (CA_{adv}) pode ser medido avançando a linha de contato tripla sobre uma superfície limpa e seca, enquanto o ângulo de contato de recuo (CA_{rec}) pode ser determinado recuando a linha de contato tripla sobre uma superfície previamente molhada. A diferença entre os ângulos de contato de avanço e de recuo é referida como histerese do ângulo de contato ($\Delta CA = CA_{adv} - CA_{rec}$) (Erbil et al., 1999; Good & Stromberg, 1979; Suciu & Goto, 2010). Do ponto de

vista físico e matemático, a histerese do ângulo de contato pode ser definida como a capacidade da posição da linha de contato permanecer fixa enquanto o valor do ângulo de contato estiver dentro do intervalo definido pelos ângulos de contato de avanço e recuo ($CA_{rec} \leq CA \leq CA_{adv}$). O fenômeno da não singularidade do ângulo de contato em superfícies reais é comumente quantificado pela histerese do ângulo de contato (Neumann et al., 2010). A histerese tem consequências práticas importantes, pois também está associada à força de adesão capilar, que aumenta proporcionalmente com a histerese de adesão ($\Delta H = \gamma_{lv}(\cos CA_{rec} - \cos CA_{adv})$). Como tal, uma redução de adesão e um aumento da mobilidade da gota podem ser alcançados por aumentos nos ângulos de contato e redução da histerese do ângulo de contato (Akbari & Antonini, 2021; Chen et al., 1991; Suciu & Goto, 2010).

Diversos estudos foram realizados nas últimas décadas para compreender a histerese do ângulo de contato, no entanto, as origens e as causas deste fenômeno ainda não são completamente entendidas (Krasovitski & Marmur, 2005; Marmur, 1994, 1996, 2006; Marmur et al., 2017; Neumann et al., 2017a). Historicamente, a histerese do ângulo de contato é proposta como uma medida da não idealidade de superfícies rugosas e quimicamente heterogêneas. Entretanto, estudos recentes sugerem que além da rugosidade e heterogeneidade, outros mecanismos também podem causar histerese em superfícies, como adsorção de vapor, inchamento, reorientação molecular e deformação (Chen et al., 1991; Davoudi et al., 2018; Erbil et al., 1999; Extrand & Kumagai, 1997; Good & Stromberg, 1979; Neumann et al., 2010).

Devido à existência de histerese, a interpretação dos ângulos de contato no contexto da equação de Young é controversa (Neumann et al., 2010). O ângulo de contato de equilíbrio (CA_e), que é consequência direta da equação de Young, pode adquirir qualquer valor intermediário entre os ângulos de contato de avanço (CA_{adv}) e recuo (CA_{rec}), sendo difícil de ser avaliado (Erbil et al., 1999; Kandlikar & Steinke, 2001; Marmur, 1992, 1994, 1996, 2009). Portanto, em superfícies sólidas reais, os ângulos de contato aparentes são geralmente as grandezas de maior interesse e, ao mesmo tempo, os únicos experimentalmente acessíveis (Drelich, 2013; Guilizzoni & Sapienza, 2021). Assim, é uma boa prática caracterizar uma superfície por CA_{adv} e CA_{rec} , medidos por experimentos quasi-estáticos (Akbari & Antonini, 2021). Experimentos quasi-estáticos são caracterizados por baixas taxas de variações da variável de processo (e.g., volume ou inclinação da gota) de forma

a garantir que o sistema caminhe através de posições de equilíbrio termodinâmico. Para isso, geralmente, são utilizados os métodos de adição/subtração de volume da gota e do plano inclinado (Extrand & Kumagai, 1995; Macdougall & Ockrent, 1942; Rotenberg et al., 1984; Tian et al., 2013; Xu, 2013; Xu & Wang, 2015).

No método de adição/subtração de volume de gotas, o substrato sólido permanece na posição horizontal e o líquido é adicionado/removido da gota em baixas taxas. Líquido deve ser adicionado à gota para aumentar o ângulo de contato até que o ângulo de contato de avanço (CA_{adv}) seja alcançado. Da mesma forma, líquido deve ser retirado da gota para diminuir o ângulo de contato até que o ângulo de contato de recuo (CA_{rec}) seja obtido (Huhtamäki et al., 2018; Korhonen et al., 2013; Suciú & Goto, 2010).

O método do plano inclinado considera a determinação dos ângulos de contato de avanço e recuo de uma gota líquida sobre uma superfície sólida inclinada (Macdougall & Ockrent, 1942). Ao contrário do método da adição/subtração de volume da gota, onde os ângulos de contato de avanço e recuo são encontrados pela alteração do volume da gota, no método do plano inclinado, um volume de gota constante é empregado e os ângulos de contato de descida ($CA_{downhill}$) e de subida (CA_{uphill}) são obtidos inclinando o sólido até que o ângulo de deslizamento (α_s) seja alcançado e a gota comece a se mover (Good & Stromberg, 1979). Em uma superfície inclinada a gota apresenta um maior ângulo de contato na frente de avanço e um menor ângulo de contato na borda de recuo ($CA_{downhill} > CA_{uphill}$), sendo muitas vezes os ângulos de descida e de subida referenciados como ângulos de contato máximo (CA_{max}) e mínimo (CA_{min}), respectivamente. Entre estes dois extremos existe uma transição suave de ângulos de contato, ao longo da linha de contato trifásica (Brown et al., 1980; Extrand & Kumagai, 1995; Rotenberg et al., 1984). $CA_{downhill}$ e CA_{uphill} são determinados observando o movimento da gota lateralmente (Dussan & Chow, 1983; Macdougall & Ockrent, 1942).

O ângulo medido na borda de descida da gota ($CA_{downhill}$) se aproxima de CA_{adv} , enquanto o ângulo na borda de subida (CA_{uphill}) se aproxima de CA_{rec} (Rotenberg et al., 1984). Embora $CA_{downhill}$ e CA_{uphill} também possam ser usados para avaliar a histerese, os valores obtidos podem ser diferentes dos ângulos de contato de avanço (CA_{adv}) e recuo (CA_{rec}) obtidos pelo método da adição/subtração de volume da gota. Evidências teóricas sugerem que a relação

entre $CA_{downhill}$ e CA_{adv} , bem como CA_{uphill} e CA_{rec} varia para diferentes combinações de líquido e superfície sólida (Pierce et al., 2008). $CA_{downhill}$ e CA_{uphill} são fortemente dependentes do tamanho da gota (Erbil et al., 1999; Good & Stromberg, 1979; Xu & Wang, 2015). A mobilidade da gota pode ser melhor caracterizada pelo método do plano inclinado por meio do ângulo de deslizamento (α_s) (Pierce et al., 2008).

Inúmeras metodologias existem para a medição das propriedades interfaciais, como a tensão superficial de líquidos e o ângulo de contato (Favier et al., 2017; Hoorfar, 2001; Neumann et al., 2010; Río & Neumann, 1997; Rotenberg et al., 1983). Em geral, esses métodos podem ser categorizados em dois grupos: (i) métodos de tensiometria de força (*force tensiometry methods*) e (ii) métodos ópticos (*optical methods*) (Chen et al., 2017; Hartland, 2004; Neumann et al., 2010; Nežerka et al., 2018; Somasundaran, 2015).

Os métodos de tensiometria de força normalmente obtêm a tensão superficial do líquido medindo a força que atua entre o líquido e um sólido (Chen et al., 2017). Nesta categoria podem ser destacadas a técnica da placa de Wilhelmy (*Wilhelmy plate technique*), o método do anel de Du Nuouy (*Du Nuouy ring method*), o método da queda de peso (*drop weight method*), o método do jato oscilante (*oscillating method*), o método da onda capilar (*capillary wave method*) e o método da gota giratória (*spinning drop method*) (Adamson & Gast, 1997; Hartland, 2004; Hoorfar, 2006; Neumann et al., 2010; Somasundaran, 2015; Wilhelmy, 1863). Embora alguns desses procedimentos também forneçam medições de ângulo de contato, como a técnica da placa de Wilhelmy, eles são tradicionalmente usados para medições de tensão superficial. Os métodos de tensiometria de força são precisos, porém complexos no uso, e.g., exigem equipamentos sofisticados e extrema cautela no processo de medição (Atae-Allah et al., 2001; Erbil et al., 1999; Hartland, 2004; Hoorfar, 2006; Kalantarian, 2011; Neumann et al., 2010).

Os métodos ópticos determinam a tensão superficial do líquido e o ângulo de contato a partir da análise da forma da gota (Biolè et al., 2016; Hoorfar, 2006; Hoorfar & Neumann, 2006; Neumann et al., 2010). Nos últimos anos, progressos significativos no processamento de sinais e imagens permitiram que os métodos ópticos alcançassem precisão adequada, como os métodos tradicionais de tensiometria de força, para medição da tensão superficial dos líquidos e do ângulo

de contato. Comparados com os métodos de tensiometria de força, os métodos ópticos são mais fáceis de manusear, requerem um aparato experimental mais simples, necessitam apenas de pequenas quantidades de líquido e podem ser usados em diversas condições experimentais (Atae-Allah et al., 2001; Saad & Neumann, 2016). Como tal, os métodos ópticos são preferidos em muitas ocasiões (Atae-Allah et al., 2001; Chen et al., 2017, 2018; Chini & Amirfazli, 2011; Hoorfar, 2006; Hoorfar & Neumann, 2006; Neumann et al., 2010; Saad & Neumann, 2015).

Avanços no processamento de imagens e procedimentos computacionais permitiram o desenvolvimento de diversos métodos ópticos para a medição da tensão superficial e do ângulo de contato a partir de imagens experimentais (Akbari & Antonini, 2021; Cabezas et al., 2007; Ferrera et al., 2007; Song & Springer, 1996a). Os principais métodos ópticos usados para medir propriedades superficiais são: (i) método da tangente (*tangent method*), (ii) método de meio-ângulo (*half-angle method*), (iii) métodos de ajuste (*fitting methods*) e (iv) método da máscara (*mask method*) (Akbari & Antonini, 2021).

A maneira mais óbvia de determinar ângulos de contato a partir de gotas é com uma técnica direta, como o método da tangente. O método da tangente, provavelmente, representa o mais simples entre os métodos ópticos. Neste método, uma tangente é traçada ao perfil da gota a partir do ponto de contato com a superfície sólida. Tradicionalmente, para a implementação deste método, é usado um telescópio com uma ocular micrométrica calibrada ou um microscópio de ampliação (Good & Stromberg, 1979; Neumann et al., 2010). Entretanto com o avanço dos dispositivos eletrônicos e dos microcomputadores, uma imagem digital lateral da gota pode ser capturada e o ângulo de contato medido entre a tangente e a linha de contato trifásica, traçadas manualmente por meio de qualquer programa genérico de processamento de imagem (Chini & Amirfazli, 2011; Xu & Lü, 2013). Devido à sua simplicidade, o método da tangente é frequentemente empregado para calcular o ângulo de contato (Neumann et al., 2010). No entanto, este apresenta diversas deficiências como alta carga de trabalho e baixa precisão. A tangente e as interfaces do sistema são identificadas e traçadas manualmente e a medição do ângulo de contato é subjetiva, i.e., depende da experiência e consistência do operador no procedimento de atribuição das linhas tangente e de contato trifásica (Kalantarian, 2011; Nežerka et al., 2018; Skinner et al., 1989; Stalder et al., 2010; Xu, 2014; Xu & Lü, 2013). A precisão do método da tangente é de $\pm 2^\circ$, sendo

adequado em casos em que apenas uma estimativa aproximada do ângulo de contato é necessária (Good & Stromberg, 1979; Hoorfar, 2001; Neumann et al., 2010; Skinner et al., 1989).

Para evitar problemas na determinação da tangente, foi proposta uma técnica simples alternativa chamada de método do meio-ângulo (Williams et al., 2011; Yang & Lin, 2003). A simplificação mais notória da equação de Young-Laplace é aproximar a solução por uma esfera. Considerando que as gotas sésseis são de pequeno volume, a ação de forças como a gravidade pode ser desprezada em comparação aos efeitos da tensão superficial e a forma da gota aproximada a uma esfera. O método do meio-ângulo trata a gota como uma parte de uma esfera (Stalder et al., 2010). Partindo-se dessa simplificação, é possível obter o ângulo de contato a partir de relações geométricas simples usando o diâmetro da base e altura da gota sésil, que por sua vez, podem ser determinados pela identificação das coordenadas de alguns pontos chave do perfil da gota, como o ápice e os pontos de contato triplo (Williams et al., 2011; Xu & Lü, 2013; Yang & Lin, 2003). Como o método do meio-ângulo necessita de apenas três coordenadas do perfil da gota, ao lado do método da tangente, é uma das formas mais convenientes de medição do ângulo de contato. Desde que a hipótese esférica seja válida, este método produz resultados plausíveis. No entanto, para gotas de grande volume, pequena tensão superficial ou elevado ângulo de contato, o método do meio-ângulo pode levar a erros significativos (Stalder et al., 2010; Xu & Lü, 2013; Yang & Lin, 2003). Assim como o método da tangente, este método também depende da habilidade e consistência do operador. Quando a gota se aproxima da forma esférica, o uso do método do meio-ângulo, geralmente, resulta em ângulos de contato mais acurados do que o método da tangente, uma vez que se tem maior precisão na definição de pontos ao longo do perfil da gota do que no posicionamento da tangente (Williams et al., 2011; Xu & Lü, 2013).

Outra forma de medir o ângulo de contato é por meio de ajuste da forma da gota. Os métodos de ajuste consistem em ajustar uma ou mais funções a todo o perfil da gota ou a uma parte dele na vizinhança dos pontos de contato (Biolè et al., 2016). O perfil da gota pode ser assumido como parte de um círculo, elipse ou analisado usando a equação de Young-Laplace. Com a evolução da ciência da computação, os algoritmos de ajuste foram significativamente melhorados e novos métodos de ajuste foram desenvolvidos (Nežerka et al., 2018). Os métodos de ajuste

mais utilizados são: (i) ajuste polinomial (*polynomial fitting*), (ii) ajuste por círculo (*circle fitting*), (iii) ajuste por elipse (*ellipse fitting*) e (iv) ajuste por Young-Laplace (*Young-Laplace fitting*) (Xu, 2014).

No ajuste por círculo, um círculo é ajustado ao perfil da gota (Akbari & Antonini, 2021). Se o volume da gota for pequeno, o efeito da gravidade pode ser desconsiderado e o perfil da gota se aproxima de um círculo. Tradicionalmente, no ajuste por círculo, a equação do círculo é ajustada a todo o perfil da gota e o ângulo de contato é determinado pela extrapolação da equação ajustada aos pontos de contato (Chini & Amirfazli, 2011; Xu, 2014). Os ângulos de contato encontrados pelo método de ajuste por círculo são similares aos do método do meio-ângulo. Os erros dos dois métodos aumentam à medida que o formato da gota se distancia da forma esférica, ou seja, com o aumento do volume da gota, diminuição da tensão superficial ou aumento do ângulo de contato (Xu & Lü, 2013). No entanto, o método de ajuste por círculo apresenta maior repetibilidade, pois utiliza todo o perfil da gota para a determinação do ângulo de contato. Nos últimos anos, alguns pesquisadores propuseram uma modificação no método de ajuste por círculo. Em vez de usar todo o perfil da gota para o ajuste, sugere-se ajustar a equação do círculo a uma parte do perfil da gota, próximo ao ponto de contato triplo. Círculos independentes são ajustados ao lado esquerdo e direito da gota, sendo possível a aplicação do método a gotas não simétricas. Embora esta abordagem aumente a aplicabilidade do método de ajuste por círculo para diferentes formas de gota, deve-se ter cautela na determinação do número de pontos do perfil da gota a serem usados no ajuste (ElSherbini & Jacobi, 2004; Xu & Wang, 2015).

O método de ajuste por elipse é conceitualmente semelhante ao método de ajuste por círculo, porém assume que o perfil da gota faz parte de uma elipse (Xu, 2013). Em alguns casos, o método de ajuste por elipse aproxima-se bem do perfil da gota, sendo a técnica mais recomendada para a medição de ângulo de contato (Xu & Wang, 2015). À medida que o volume da gota aumenta, o perfil da gota aproxima-se gradualmente de uma elipse. Com isso, o método de ajuste por círculo é mais adequado para pequenos ângulos de contato e volumes de gotas, enquanto o método de ajuste por elipse é mais oportuno para volumes de gota e ângulos de contato relativamente maiores (Xu, 2013, 2014a; Xu, 2014b). Em superfícies inclinadas, o método de ajuste por elipse geralmente apresenta os melhores resultados (Xu, 2013). Alternativamente, em vez de ajustar uma elipse a todo o

perfil da gota, duas elipses podem ser independentemente ajustadas à cada lado da gota. O uso de duas elipses é capaz de fornecer resultados mais precisos para a maioria das condições experimentais (Andersen & Taboryski, 2017).

Uma das técnicas mais usadas e confiáveis para a medição das propriedades superficiais é o método de ajuste por Young-Laplace (Andersen & Taboryski, 2017; Cabezas et al., 2005, 2006, 2007; Chen et al., 2018; Ferrera et al., 2007; Guilizzoni & Sapienza, 2021; Hoorfar & Neumann, 2004; Jennings & Pallas, 1988; Kalantarian, 2011; Río & Neumann, 1997; Song & Springer, 1996; Williams et al., 2011). Este método é capaz de usar todo o perímetro da gota e, ao mesmo tempo, ser muito preciso na extrapolação da forma da gota. Ao contrário dos outros métodos ópticos, o método de ajuste por Young-Laplace é derivado das propriedades físicas da gota, portanto, além de medir ângulos de contato, permite a determinação simultânea da tensão superficial do líquido. A metodologia é baseada na integração numérica da equação de Young-Laplace e na correspondência computacional de perfis de gota experimentais com os obtidos teoricamente, tendo a tensão superficial como um dos parâmetros de otimização (Neumann et al., 2010; Río & Neumann, 1997; Skinner et al., 1989). O método de ajuste por Young-Laplace é uma técnica robusta capaz de medir tensão superficial de líquidos e ângulos de contato com precisão de $\pm 0,1$ mN/m e $\pm 0,2^\circ$, respectivamente (Hoorfar, 2006; Neumann et al., 2010). Apesar da alta precisão, o método de ajuste por Young-Laplace apresenta algumas limitações para uso geral como método óptico padrão de análise da forma da gota. A validade da equação de Young Laplace é limitada a forma axissimétrica da gota (Andersen & Taboryski, 2017; Biolè et al., 2016; Neumann et al., 2010). Além disso, apresenta grande desvios nos resultados quando a gota se aproxima de algumas formas, como esférica, cilíndrica, nodoidal (*nodoid*), unduloidal (*unduloid*) e catenoidal (*catenoid*), dependendo do volume e das condições de contorno. Em todos esses casos, a forma adotada pela gota é praticamente independente do valor da tensão superficial, sendo o método de ajuste por Young-Laplace incapaz de fornecer valores precisos (Chen et al., 2018; Chini & Amirfazli, 2011; Ferrera et al., 2007; Hoorfar, 2006; Hoorfar & Neumann, 2004; Hoorfar & Neumann, 2006; Saad & Neumann, 2016).

O método de ajuste polinomial é amplamente utilizado nas medições de ângulos de contato e representa uma alternativa interessante ao ajuste por Young-Laplace para gotas não axissimétricas. No ajuste polinomial, um polinômio é

ajustado a um número de pontos limitado do perfil da gota próximo ao ponto de contato triplo. Este método não assume qualquer forma de gota para o ajuste e, portanto, geralmente fornece uma boa aproximação ao perfil da gota independente dos parâmetros e condições experimentais (Bateni et al., 2003; Biolè et al., 2016; Chini & Amirfazli, 2011; Xu & Wang, 2015). O grau do polinômio, bem como o número de pontos usados no ajuste influenciam significativamente no ângulo de contato determinado. Estes podem variar com o volume da gota e a molhabilidade da superfície (Andersen & Taboryski, 2017; Bateni et al., 2003; Biolè et al., 2016; Stalder et al., 2010; Xu, 2014; Xu & Wang, 2015).

Como alternativa aos métodos de ajuste, o método da máscara foi desenvolvido e proposto mais recentemente (Biolè & Bertola, 2015b, 2015a). No geral, o método da máscara fornece resultados precisos com um custo computacional razoável (Biolè et al., 2016). A ideia que sustenta o método deriva da utilização de uma máscara goniométrica, que não requer ajuste de perfil (Akbari & Antonini, 2021). Formalmente, a máscara é uma matriz cúbica bidimensional de tamanho ímpar. A intensidade dos elementos da máscara é definida pela forma da máscara. Ao sobrepor a máscara goniométrica sobre o perfil da gota, é possível correlacionar a imagem binária ao ângulo de contato, contando o número de zeros (correspondente à presença de líquido) e uns (correspondente ao fundo, ou seja, ar, ou em geral, outro fluido) na área investigada. Do ponto de vista computacional, isso é realizado calculando matrizes de convolução, resultantes do produto da intensidade da imagem com uma matriz de máscara em cada ponto do perfil da gota. A porcentagem de elementos diferentes de zero na matriz resultante permite a determinação da inclinação local ao longo de todo o perfil da gota. Após a identificação do ponto de contato triplo, o ângulo de contato é resultante da inclinação local no ponto de contato (Akbari & Antonini, 2021). Uma das principais vantagens do método da máscara é a possibilidade de identificar automaticamente os pontos de contato triplo, a partir da distribuição das inclinações locais ao longo do perfil. Na maioria das rotinas de análise da forma da gota, a posição dos pontos de contato triplo, ou pelo menos a posição da linha de base, precisa ser manualmente determinada pelo usuário (Akbari & Antonini, 2021).

Resumindo a discussão acima, pode-se verificar que dentre os métodos ópticos, o ajuste por Young-Laplace é aquele que apresenta maior acurácia e robustez. Assim, é a primeira opção de escolha para a medição das propriedades

superficiais. É preferencialmente usado na medição da tensão superficial do líquido em gotas pendentes, onde se consegue garantir a axissimetria da gota durante todo o ensaio. Entretanto para a medição do ângulo de contato em superfícies sólidas reais, seu uso é restrito. Devido a complexa interação entre o substrato sólido e a gota e/ou a não perpendicularidade da ação da gravidade em gotas sésseis ou inclinadas, a forma da gota distancia-se de qualquer simetria, impossibilitando o uso do método de Young-Laplace.

Com isso, métodos ópticos alternativos devem ser empregados para a medição do ângulo de contato. Dos métodos ópticos destacados, surgem como alternativas: (i) o método da tangente, (ii) o ajuste por círculo, considerando um ajuste ao perfil da gota apenas a pontos próximos aos pontos de contato triplo, (iii) o ajuste por elipse, (iv) o ajuste polinomial e (v) o método da máscara. O uso do método do meio-ângulo ou do ajuste de círculo, considerando um ajuste a todo o perfil da gota, é descartado devido a suposição de gota esférica. O método da tangente pode ser usado para análises pontuais. Para a análise de experimentos quasi-estáticos, em que se deve avaliar sequências de imagens devido a necessidade de monitoramento do ângulo de contato com a variação de outros parâmetros experimentais, o uso do método da tangente torna-se extremamente laborioso e inviável. Deve-se lembrar que os métodos ópticos representam a única opção viável para a medição de ângulos de contato em gotas dinâmicas, i.e., fora das condições de equilíbrio, como em gotas se movendo em uma superfície inclinada, gotas sob arraste aerodinâmico e gotas impactando em superfícies sólidas (Biolè et al., 2016).

Tipicamente, o goniômetro é o instrumento de medição usado para a medição das propriedades interfaciais por meio dos métodos ópticos. Normalmente, o goniômetro possui dois subsistemas: (i) subsistema de *hardware* e (ii) subsistema de *software*. Dentre as funções do subsistema de *hardware*, tem-se o posicionamento da superfície sólida, geração de gotas e captura de imagens. Enquanto, o subsistema de *software* é usado para análise das imagens capturadas e cálculo das propriedades superficiais, como tensão superficial do líquido e ângulo de contato (Chen et al., 2018).

2.1.1. Motivação

Progressos na computação e nos dispositivos ópticos levaram a um desenvolvimento considerável dos métodos ópticos para a avaliação das propriedades interfaciais (Kalantarian, 2011; Kalantarian et al., 2009). Avanços significativos foram obtidos no projeto e fabricação de aparatos experimentais, bem como em programas de análise da forma da gota (Neumann et al., 2010). Apesar dos avanços, o uso de métodos ópticos para uma avaliação acurada, robusta e profunda das propriedades interfaciais ainda é restrito.

O *hardware* necessário para a execução de experimentos adequados e confiáveis é sofisticado e caro, e o *software*, onde se encontra toda a parte de controle dos parâmetros experimentais e execução dos métodos ópticos, é comumente comercializado junto ao *hardware*. As rotinas de captura, processamento de imagem, controle das variáveis experimentais e determinação das propriedades interfaciais são implementadas considerando as condições experimentais e de qualidade de imagem entregues pelo aparato experimental comercial. Além disso, as soluções comerciais são comumente vendidas em módulos. Assim, para uma caracterização profunda e assertiva das propriedades interfaciais, e.g., execução de diferentes tipos de ensaios (estático, quase-estático e dinâmico), análise de diferentes configurações de gota (pendente, séssil e inclinada) e medição de propriedades relevantes (ângulo de contato de avanço, ângulo de contato de recuo, histerese do ângulo de contato, ângulo de deslizamento, etc.), diversos módulos são geralmente necessários e uma grande quantia deve ser despendida.

Nos últimos anos, soluções gratuitas para o uso de métodos ópticos para a medição de propriedades superficiais tem surgido, tanto do ponto de vista de *hardware* quanto de *software*. Em relação ao *hardware*, propôs-se a redução do número de componentes necessários para a realização dos ensaios e substituição de equipamentos mecânicos, eletrônicos e ópticos sofisticados e inacessíveis por componentes mais baratos e de fácil acesso, e.g., peças impressas 3D, *Raspberry Pi* e *smartphone* (Carlà & Orlando, 2018; Chen et al., 2017; Favier et al., 2017; Guilizzoni & Sapienza, 2021; Nežerka et al., 2018; Williams et al., 2011). Quanto ao *software*, programas/rotinas de código aberto foram desenvolvidos em diversas

linguagens de programação implementando a maioria dos métodos ópticos disponíveis até o momento para a medição das propriedades interfaciais (Akbari & Antonini, 2021; Andersen & Taboryski, 2017; Busoni et al., 2001; Carlà & Orlando, 2018; Daerr & Mogné, 2016; Favier et al., 2017; Gassin, 2013, 2014; Konduru, 2010; Liu et al., 2019; Nežerka et al., 2018; Orella et al., 2021; Srinivasan et al., 2011; Stacy, 2009; Stalder et al., 2006, 2010; Williams et al., 2010).

Embora diversas soluções acessíveis tenham surgido na área, tem-se dúvidas sobre a acurácia e a confiabilidade dessas para a medição das propriedades interfaciais. A implementação de um sistema de análise da forma da gota pode ser simples e direta, porém a obtenção de propriedades superficiais relevantes é complexa. Em relação ao aparato experimental, para se determinar tensões superficiais e ângulos de contato termodinamicamente significativos, deve-se ter um procedimento de medição bem elaborado, elevado controle e monitoramento dos parâmetros experimentais e minimização das possíveis fontes de erro. O emprego de um método óptico para a determinação de uma propriedade superficial é apenas a última etapa da análise da forma da gota. Anteriormente, após a captura da imagem, o perfil da gota deve ser identificado e os pontos de contato triplo determinados. Com isso, os programas devem conter rotinas de pré-processamento, detecção de contornos e determinação da linha de base suficientemente robustas para lidar com diferentes qualidades de imagem. Além do mais, devido a necessidade de minimização da subjetividade da ação do operador e avaliação de sequências de imagens (necessária em experimentos quasi-estáticos e dinâmicos), a execução automática das rotinas é requerida e a capacidade de processamento do programa deve ser elevada.

Infelizmente as soluções gratuitas disponíveis atualmente não conseguem prover tais requisitos. Algumas funcionam bem em experimentos e configurações de gota específicas, porém, no geral, não podem ser postas como sistemas de análise da forma da gota confiáveis para a medição das propriedades superficiais, como tensão superficial do líquido e ângulo de contato.

2.1.2. Objetivos

2.1.2.1. Objetivo Geral

Assim, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver um sistema de análise da forma da gota (*hardware + software*) acessível, versátil e confiável para a avaliação de propriedades superficiais, principalmente medição da tensão superficial de líquido e de ângulos de contato, em superfícies reais.

2.1.2.2. Objetivos Específicos

De forma a cumprir o objetivo geral, diversos objetivos específicos devem ser alcançados, como:

- Desenvolvimento de um goniômetro (aparato experimental) de baixo custo, flexível e robusto para a condução de diferentes tipos de experimentos e análise de diferentes configurações de gota;
- Desenvolvimento de um programa gratuito e amigável para controle do aparato experimental e execução de diferentes tipos de experimentos em diferentes configurações de gota;
- Implementação de procedimentos experimentais para a medição de propriedades superficiais relevantes para a avaliação da molhabilidade, adesão e mobilidade da gota em superfícies reais;
- Desenvolvimento de um programa de análise da forma da gota gratuito, interativo, versátil e confiável para a medição das propriedades interfaciais;
- Inclusão no programa de análise da forma da gota de diversas rotinas automáticas de pré-processamento, detecção de contornos e identificação da linha de base e dos pontos de contato triplo, possibilitando a avaliação de diferentes qualidades de imagem e análise de sequência de imagens;
- Inclusão no programa de análise da forma da gota de diferentes métodos ópticos para a medição das propriedades interfaciais em diferentes configurações e formatos de gota;
- Desenvolvimento de um programa gratuito de simulação de gota para validação de rotinas de análise da forma da gota e estudo dos efeitos das

diversas variáveis de processo sobre a medição das propriedades superficiais;

- Inclusão no programa de simulação de gota da possibilidade de geração de imagens, binárias e em escala de cinza, de diferentes configurações de gota, como pendente, sésil e inclinada;
- Inclusão no programa de simulação de gota da possibilidade de adição de diferentes fontes de erro experimentais.

2.1.3. Organização da seção

A presente seção está dividida em seis grandes subcapítulos conforme descrito a seguir.

O primeiro subcapítulo, já apresentado, expõe uma breve contextualização sobre os principais tópicos a serem desenvolvidos nesta seção, explicitando as motivações que desencadearam o presente estudo, assim como os objetivos que se pretende alcançar.

O segundo subcapítulo apresenta o programa de simulação de gotas, ZeDropSIM. Em seu início há uma descrição geral sobre o programa, sendo apresentados ao longo do capítulo detalhes sobre suas diversas funcionalidades, como simulação de gotas pendentes, gotas sésseis e inclinadas, geração de imagens binárias e em escala de cinza, possibilidade de renderização 3D da gota e adição de diversas fontes de erro. Ao final do subcapítulo, exibe-se a validação das rotinas de simulação de gotas pendentes, sésseis e inclinadas. Em caso de dúvidas quanto ao uso do programa, aconselha-se ir ao Apêndice A. Lá apresenta-se um guia prático de uso do programa, descrevendo-se maiores detalhes sobre sua execução e acesso as diversas funcionalidades.

O terceiro subcapítulo apresenta a solução para a condução de ensaios envolvendo gotas, ZeDropACT. Assim como no capítulo anterior, inicialmente faz-se uma descrição geral sobre a solução. A criação do ZeDropACT contempla tanto o desenvolvimento de *hardware* quanto de *software*. Assim, o subcapítulo contém seções dedicadas a descrição do goniômetro projetado (*hardware*) e do programa ZeDropACT (*software*) para o controle do goniômetro. Ao final do subcapítulo, exibe-se a validação do uso do ZeDropACT para a condução de ensaios envolvendo gotas pendentes e sésseis. Maiores detalhes do goniômetro projetado podem ser

encontrados no Apêndice B. Particularidades da investigação da velocidade real de rotação dos motores de passo podem ser encontradas no Apêndice C. O Apêndice D apresenta detalhes de todas as rotinas contidas no programa ZeDropACT, enquanto um guia prático de uso é descrito no Apêndice E. Uma descrição completa do método HPDSA, usado para a avaliação de ângulos de contato em gotas sésseis, pode ser encontrada no Apêndice F.

O quarto subcapítulo apresenta o programa para análise da forma da gota e determinação das propriedades superficiais, ZeDropEVAL. Assim como nos outros subcapítulos, inicialmente faz-se uma descrição geral sobre o programa. Apresenta-se um resumo sobre todas as funcionalidades do programa relacionadas a avaliação de gotas pendentes, sésseis e inclinadas. Ao final, exibe-se um estudo de avaliação da acurácia, precisão e robustez do programa quanto a análise de gotas em diferentes condições experimentais, sendo os resultados comparados com outros programas de código aberto e comercial, evidenciando o potencial de uso do ZeDropEVAL. Maiores detalhes das rotinas contidas no ZeDropEVAL podem ser obtidos no Apêndice G, enquanto um guia prático de uso está presente no Apêndice H. No Apêndice I, descreve-se os diversos programas de código aberto e comercial usados. Maiores detalhes sobre os resultados de acurácia, precisão e robustez obtidos para o ZeDropEVAL podem ser encontrados no Apêndice J. Um resumo das principais características e resultados obtidos com os diversos programas de análise da forma da gota é apresentado no Apêndice K.

No quinto subcapítulo, conclusões sobre o desenvolvimento da solução ZeDrop (ZeDropSIM, ZeDropACT e ZeDropEVAL) são descritas e, por último, no sexto subcapítulo, sugestões de melhorias são apresentadas para trabalhos futuros.

2.2. ZeDropSIM

2.2.1. Descrição geral

Ao longo da história, o homem desenvolveu diferentes tipos de técnicas para poder compreender e controlar a natureza, sendo a simulação computacional uma das mais recentes. Uma simulação pode ser definida como um modelo matemático que descreve ou cria computacionalmente um processo de um determinado sistema. As simulações se enquadram na categoria de experimentos não materiais,

executadas por meio de dispositivos computacionais (Smallwood et al., 2004; Vallverdú, 2014).

A simulação faz parte das práticas científicas contemporâneas. Esta é usada como modelagem científica de sistemas naturais ou humanos para obter informações sobre o seu funcionamento. Pode ser empregada quando o sistema real não pode ser acionado, está sendo projetado ou simplesmente não existe. A simulação é capaz de mostrar eventuais efeitos reais de condições e cursos de ação alternativos. Ao alterar as variáveis na simulação, podem ser feitas previsões sobre o comportamento do sistema. A simulação é uma ferramenta poderosa de investigação virtual do comportamento do sistema em estudo (Sokolowski & Banks, 2009).

No caso de gotas, a simulação é importante na compreensão do seu comportamento em diferentes configurações, na avaliação dos efeitos dos parâmetros de processo sobre sua forma e na verificação e validação de novas rotinas de análise para a medição das propriedades superficiais. Neste último caso, é imprescindível que imagens da gota possam ser geradas e fontes de erro, presentes durante o processo de medição, possam ser reproduzidas e isoladas de forma a avaliar a acurácia e a robustez das rotinas desenvolvidas na avaliação de configurações de gotas reais.

Com isso, o programa ZeDropSIM foi desenvolvido para verificação e simulação de diferentes configurações de gota, como gota pendente, séssil e inclinada. O programa possui diversas funcionalidades: perfis de gota bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D) podem ser gerados, imagens binárias e em tons de cinza podem ser simuladas e sequências de imagens consecutivas podem ser criadas simulando experimentos quasi-estáticos. Além disso, diversas fontes de erro podem ser adicionadas a imagem simulada, como: falta de nitidez, falta de contraste, iluminação não uniforme, perturbação aleatória no perfil da gota, desalinhamento vertical da câmera, ruído uniforme, ruído gaussiano, ruído de impulso e gotículas satélite. A **Figura 2.1** apresenta um fluxograma que resume todas as funcionalidades oferecidas pelo ZeDropSIM.

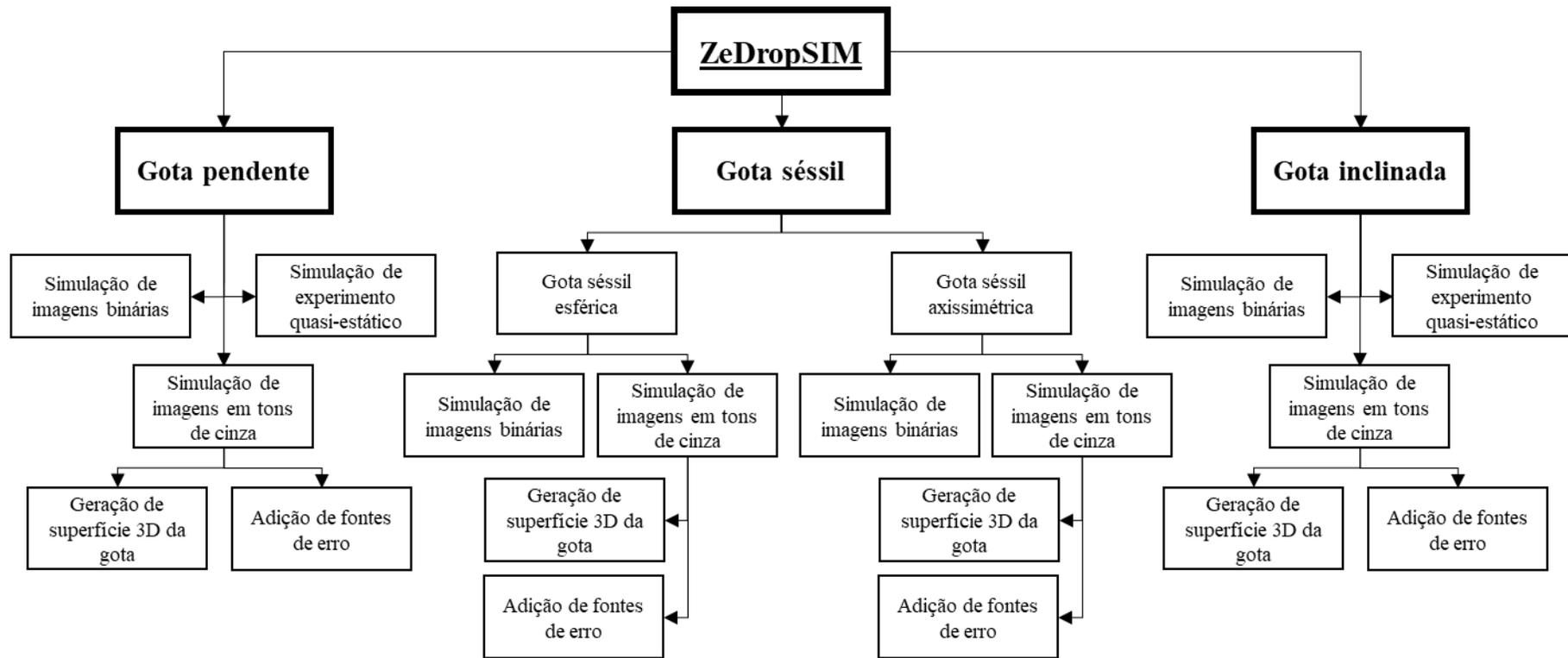


Figura 2.1. Fluxograma de todas as funcionalidades oferecidas pelo ZeDropSIM.

O ZeDropSIM faz parte de uma tríade de programas que compõem a solução ZeDrop, desenvolvida nessa tese, para a avaliação de propriedades superficiais por meio de análise da forma da gota. O programa foi desenvolvido em *Matlab* e está disponível gratuitamente em Pereira & d’Almeida (2023). As seções seguintes apresentam detalhes das principais funcionalidades do ZeDropSIM. Em cada seção, procurou-se destacar a importância da funcionalidade, apresentar um contexto teórico, quando necessário, e descrever, de forma resumida, o algoritmo implementado. O Apêndice A contém um guia prático de uso do programa, onde detalha-se todas as opções oferecidas, dados de entrada necessários, fluxo de uso e resultados esperados.

2.2.2. Configurações de gota

As configurações de gota pendente, gota séssil e gota inclinada são conhecidas por serem muito apropriadas para a medição da tensão interfacial e ângulo de contato (Cabezas et al., 2007; ElSherbini & Jacobi, 2004; Saad & Neumann, 2016). Elas são relativamente simples, requerem apenas pequenas quantidades de líquido e são aplicáveis a muitas situações experimentais (Cheng et al., 1990; Rotenberg et al., 1983; Saad & Neumann, 2015). Cada configuração é formada controlando/limitando alguns parâmetros físicos, possui parâmetros independentes únicos que afetam o formato da gota e apresenta peculiaridades no procedimento de medição das propriedades interfaciais (Saad & Neumann, 2015, 2016).

2.2.2.1. Gota pendente

A gota pendente faz parte da categoria de gotas limitadas por volume-raio, em que a forma da gota é controlada pelo volume e por uma escala de comprimento, geralmente o raio de um suporte, pedestal ou agulha que segura a gota (Saad & Neumann, 2016). No caso da gota pendente, o líquido fica pendurado em uma agulha ou disco de diâmetro d_h formando uma gota de volume V (**Figura 2.2**). A ponta da agulha é afiada, de modo que o líquido ancore perfeitamente a ela, evitando o movimento da linha de contato (Ferrera et al., 2007). O equilíbrio entre a gravidade e as forças superficiais determina o perfil da gota (Morita et al., 2002).

Na configuração de gota pendente, cinco parâmetros independentes afetam a forma da gota: (i) a tensão superficial da gota, γ_{lv} , (ii) a diferença de densidade entre a gota e o fluido circundante, $\Delta\rho$, (iii) a aceleração da gravidade, g , (iv) o volume da gota, V , e (v) o diâmetro do suporte/pedestal, d_h . De acordo com os valores destes cinco parâmetros, a gota assume uma curvatura específica no ápice, b . Portanto, é lógico que $b = 1/R_0 = f(d_h, V, \gamma, \Delta\rho, g)$, onde R_0 é o raio de curvatura no ápice da gota. As gotas pendentes podem ser descritas pela integração numérica da equação de Young-Laplace, sendo necessário o informe do diâmetro do suporte/pedestal (d_h), da curvatura no ápice da gota (b) e da constante de capilaridade, $c = \Delta\rho g/\gamma$. O ângulo de contato não afeta nem define a forma da gota pendente (Saad & Neumann, 2015).

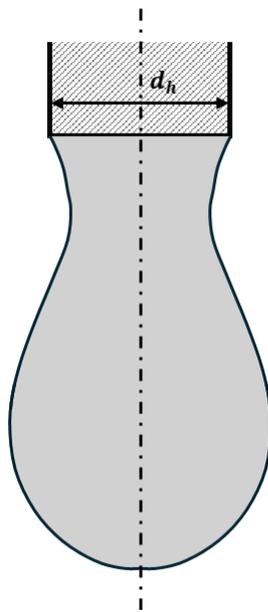


Figura 2.2. Desenho esquemático da gota pendente.

A gota pendente é provavelmente uma das configurações mais populares usadas para medir a tensão superficial de líquidos. É um método absoluto, independente do ângulo de contato e possui configuração experimental bastante simples. Por meio da configuração de gota pendente, se é capaz de medir tensões estáticas e dinâmicas, sendo aplicável à medição de tensões interfaciais de diferentes grandezas (Good & Stromberg, 1979; Lin et al., 1996; Morita et al., 2002).

Estudos anteriores mostram que os valores de tensão superficial obtidos em experimentos com gota pendente são mais precisos e reproduzíveis do que aqueles obtidos em experimentos com gota séssil. Verificou-se que as gotas séssis são

muito sensíveis à qualidade das superfícies sólidas. Uma superfície sólida ligeiramente não-ideal pode levar a distorções na linha de contato trifásica, que tornam a gota não simétrica (Hoorfar, 2001). Além disso, as gotas sésseis tendem a ser mais esféricas. Os métodos ópticos de análise da forma da gota apresentam limitações na determinação da tensão superficial de gotas quase-esféricas. Para gotas sésseis, o desvio da forma da gota em relação a forma esférica é bastante pequeno, mesmo para gotas grandes (Hoorfar & Neumann, 2004; Hoorfar & Neumann, 2006; Saad & Neumann, 2015).

O uso da configuração de gota pendente propicia uma medição da tensão superficial entre interfaces fluido-fluido com uma precisão de até $\pm 0,1$ mN/m (Lin et al., 1995).

2.2.2.2. Gota séssil

A configuração de gota tipicamente usada para medições de ângulo de contato (CA) é a gota séssil (Saad & Neumann, 2016). O uso da configuração de gota séssil é vantajoso por vários motivos. Envolve a formação de gota axissimétrica, é necessário apenas pequenas quantidades de líquido e somente alguns milímetros quadrados de substrato sólido (Good & Stromberg, 1979; Skinner et al., 1989).

Na configuração de gota séssil, uma gota é formada no topo de uma superfície horizontal plana (**Figura 2.3**). As gotas sésseis são formadas controlando o volume da gota e como consequência do ângulo de contato formado com a superfície plana do substrato sólido. Portanto, esta configuração pertence a uma categoria diferente de forma de gota, sendo limitada por volume-ângulo (Saad & Neumann, 2015). Líquido pode ser adicionado tanto pela parte superior quanto pela parte inferior da gota, por meio de um furo no substrato sólido. A variação de volume da gota, permite a determinação do ângulo de contato de avanço (CA_{adv}) e do ângulo de contato de recuo (CA_{rec}).

Os parâmetros independentes que afetam a forma da gota são diferentes da gota pendente. Não há escala de comprimento (d_h), em vez disso, existe o ângulo de contato, CA , que atua como um novo parâmetro. Portanto, os cinco parâmetros independentes que definem a forma da gota são: (i) tensão superficial da gota, γ_{lv} , (ii) diferença de densidade entre a gota e o fluido circundante, $\Delta\rho$, (iii) a aceleração gravitacional, g , (iv) o volume da gota, V , e (v) o ângulo de contato entre a gota

líquida e a superfície sólida, CA . Tem-se, analogamente à configuração de gota pendente, $b = 1/R_0 = f(CA, V, \gamma, \Delta\rho, g)$. As gotas sésseis também podem ser descritas pela equação de Young-Laplace, sendo sua forma definida de acordo com o ângulo de contato (CA), curvatura no ápice da gota (b) e a constante de capilaridade (c) (Saad & Neumann, 2015).

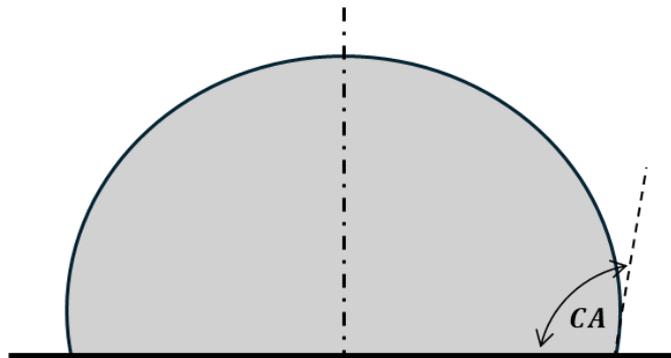


Figura 2.3. Desenho esquemático da gota sésseis.

2.2.2.3. Gota inclinada

A gota inclinada é uma configuração alternativa para medir ângulo de contato, sendo mais propícia para a caracterização da adesão e mobilidade da gota. A gota pode ser depositada com o substrato sólido já inclinado ou pode ser colocada no substrato sólido horizontal, que posteriormente é gradualmente inclinado até o ângulo de deslizamento da gota (α_s). Nas medições de ângulo de contato com gotas inclinadas normalmente se definem o ângulo de contato máximo ou ângulo de contato de descida (CA_{max} ou $CA_{downhill}$), e o ângulo de contato mínimo ou ângulo de contato de subida (CA_{min} ou CA_{uphill}). Esses ângulos são definidos quando a gota começa a deslizar sobre a superfície (Furmidge, 1962; Macdougall & Ockrent, 1942; Pierce et al., 2008) (**Figura 2.4**).

Ao contrário das gotas anteriores, existem três parâmetros limitantes para o formato da gota na configuração de gota inclinada, são eles: volume, ângulo de contato e ângulo de inclinação. Assim, na configuração de gota inclinada, seis parâmetros independentes impactam a forma da gota: (i) a tensão superficial da gota, γ_{lv} , (ii) a diferença de densidade entre a gota e o fluido circundante, $\Delta\rho$, (iii) a aceleração da gravidade, g , (iv) o volume da gota, V , (v) o ângulo de contato, CA e (vi) o ângulo de inclinação, α .

Por não apresentarem axissimetria, a forma da gota não pode ser diretamente descrita pela integração numérica da equação de Young-Laplace, sendo necessário a resolução de um sistema de equações diferenciais parciais (EDPs). A definição da forma da gota depende do informe da curvatura no ápice da gota (b), da constante de capilaridade (c), do ângulo de contato (CA) e do ângulo de inclinação (α).

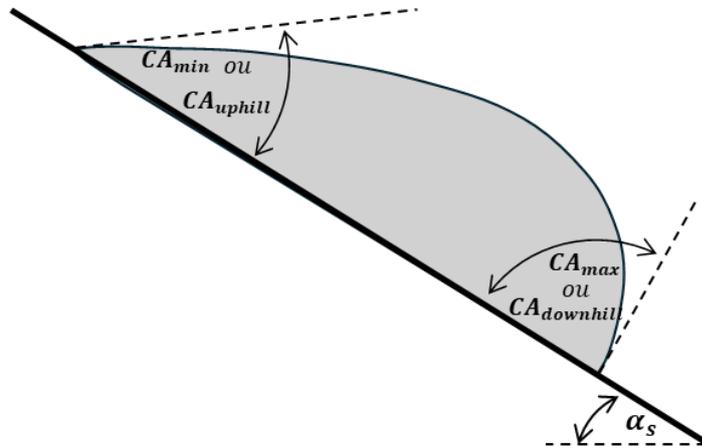


Figura 2.4. Desenho esquemático da gota inclinada.

2.2.3. Simulação perfil teórico - gotas esféricas

2.2.3.1. Teoria

Uma gota líquida que reside sobre uma superfície sólida horizontal tem a sua forma determinada pela ação simultânea das forças gravitacional e capilar. A força capilar tende a dar à gota a forma de parte de uma esfera, uma vez que a esfera é o objeto sólido mais compacto, i.e., possui a menor área superficial relativa dentre as formas geométricas; enquanto a gravidade tende a achatar a gota (Bikerman, 1941).

A hipótese da forma da gota séssil ser descrita por uma calota esférica pode ser quantificada usando o número de Bond (Bo), também conhecido como número de Eötvös (EO). Bo é dado pela razão entre o efeito gravitacional e o efeito capilar (Stacy, 2009; Yang & Lin, 2003):

$$Bo = \frac{\Delta\rho g L^2}{\gamma_{lv}} \quad (2.1)$$

onde L é o comprimento característico.

O número de Bond (Bo) é uma grandeza adimensional. $Bo = 1$ implica que o efeito gravitacional é similar ao efeito capilar; $Bo > 1$ significa que o efeito

gravitacional é dominante e $Bo < 1$ indica que o efeito capilar é predominante na definição da forma da gota (Stacy, 2009). Quanto maior for Bo , maior a predominância da força gravitacional e maior a distorção da gota em relação a esfera.

O comprimento capilar (λ_c), similarmente conhecido como constante de Laplace, também pode ser usado para quantificar o efeito gravitacional. Esta é uma propriedade física fundamental que rege o comportamento dos meniscos e é encontrada quando as forças de corpo (gravidade) e as forças superficiais (pressão de Laplace) estão em equilíbrio (Bracco & Holst, 2013; Law & Zhao, 2016):

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma_{lv}}{\Delta\rho g}} \quad (2.2)$$

Outra grandeza geralmente usada para exprimir a relação entre os efeitos gravitacional e capilar é a própria constante de capilaridade (c). O número de Bond (Bo), o comprimento capilar (λ_c) e a constante de capilaridade (c) podem ser relacionados por meio das seguintes equações:

$$Bo = \left(\frac{L}{\lambda_c}\right)^2 \quad (2.3)$$

$$Bo = cL^2 \quad (2.4)$$

Ao contrário do número de Bond (Bo), o comprimento capilar (λ_c) e a constante de capilaridade (c) são números dimensionais. Comumente, o comprimento capilar (λ_c) é expresso em mm e a constante de capilaridade (c) é descrita em cm^{-2} . Tanto λ_c quanto c resumem a susceptibilidade de um líquido aos efeitos gravitacional e capilar. Por exemplo, quanto menor o comprimento capilar (λ_c) ou maior a constante de capilaridade (c), maior a sensibilidade do líquido ao efeito gravitacional.

Em termos de volume da gota, o comprimento capilar (λ_c) pode ser facilmente comparado com um comprimento característico (L), para se ter uma ideia do efeito dominante na gota dependendo do seu tamanho. Para superfícies liquifóbicas ($CA > 90^\circ$), L é frequentemente dado pelo raio equatorial da gota (r_{eq}). Para superfícies liquifílicas ($CA \leq 90^\circ$), L é comumente associado ao raio molhado da gota (r_w). Alguns autores usam ainda o raio de curvatura no ápice da gota (R_0) como L . Entretanto, como R_0 é geralmente de difícil medição, esta definição é pouco usada

(Yang & Lin, 2003). Para $L > \lambda_c$, tem-se que a força gravitacional irá preponderar, enquanto para $L < \lambda_c$, tem-se que a força capilar irá governar a forma da gota.

Os cálculos envolvidos na determinação do perfil teórico de uma gota séssil esférica são muito mais simples que os necessários para se encontrar a forma de uma gota séssil genérica. Com isso, desde que o efeito da força gravitacional seja pequeno se comparado ao efeito capilar, é preferível a simulação do perfil teórico considerando a gota séssil esférica. Para se ter uma ideia da magnitude do efeito da força gravitacional sob a forma da gota, c , λ_c e Bo podem ser analisados.

Por meio do emprego de relações geométricas, o perfil teórico de uma gota séssil esférica pode ser completamente definido pelo informe de apenas duas variáveis: (i) o volume da gota (V) e (ii) o ângulo de contato (CA).

O volume de uma gota esférica (V) pode ser determinado em função da altura da gota (h) e do raio da esfera (r):

$$V = \frac{1}{3}\pi h^2(3r - h) \quad (2.5)$$

Dependendo do ângulo de contato (CA), as relações geométricas usadas para a determinação de r e h podem mudar. Caso $CA \leq 90^\circ$ (superfície liquifílica) (**Figura 2.5**), as relações entre as principais dimensões da gota são dadas por:

$$\beta = CA \quad (2.6)$$

$$a = r \sin \beta \quad (2.7)$$

$$b = r \cos \beta \quad (2.8)$$

$$h = r(1 - \cos \beta) \quad (2.9)$$

em que a é o raio molhado, b é a distância entre o centro da esfera e o centro da área molhada e β é o ângulo formado entre r e b considerando a linha de contato tripla (sólido-líquido-vapor).

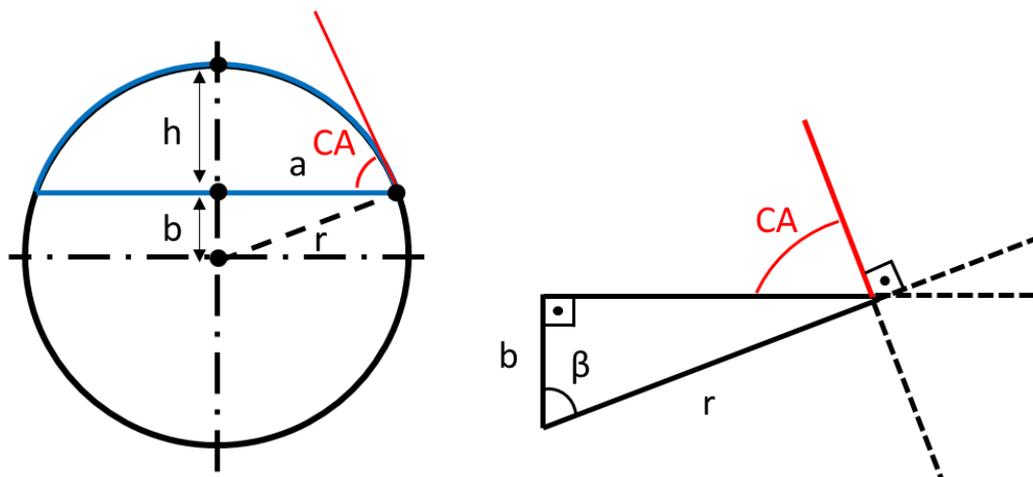


Figura 2.5. Desenho esquemático exibindo as relações geométricas existentes em uma calota esférica quando $CA \leq 90^\circ$.

Caso $CA > 90^\circ$ (superfície liquifóbica) (**Figura 2.6**), as eqs. (2.7 e 2.8) continuam válidas, porém β e h devem ser definidas por:

$$\beta = 180 - CA \quad (2.10)$$

$$h = r(1 + \cos \beta) \quad (2.11)$$

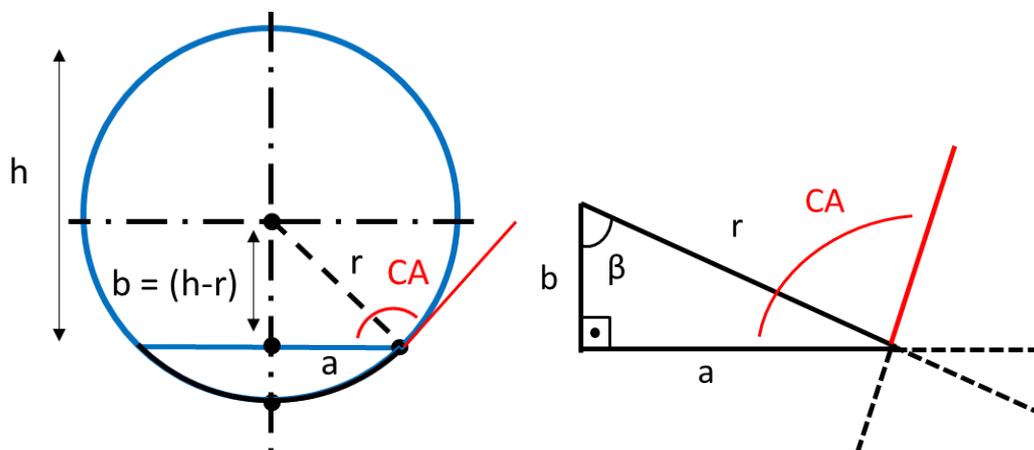


Figura 2.6. Desenho esquemático exibindo as relações geométricas existentes em uma calota esférica quando $CA > 90^\circ$.

Com o aumento do volume da gota (V) e do ângulo de contato (CA), a influência da gravidade torna-se maior, fazendo com que a gota se afaste do formato esférico (Xu, 2013). Deve-se ter atenção também as propriedades do líquido. Para líquidos de maior massa específica ($\Delta\rho$) e menor tensão superficial (γ_{lv}), i.e., menor comprimento capilar (λ_c) ou maior constante de capilaridade (c), a distorção causada pelo efeito gravitacional é mais severa. O tamanho da gota possui maior influência sobre a forma da gota do que as propriedades do líquido. Assim, gotas pequenas geralmente se aproximam de uma calota esférica (Yang & Lin, 2003).

2.2.3.2. Implementação

A **Figura 2.7** apresenta um fluxograma do algoritmo implementado no programa ZeDropSIM para a obtenção das principais propriedades de uma gota séssil esférica, dados o volume da gota (V) e o ângulo de contato (CA).

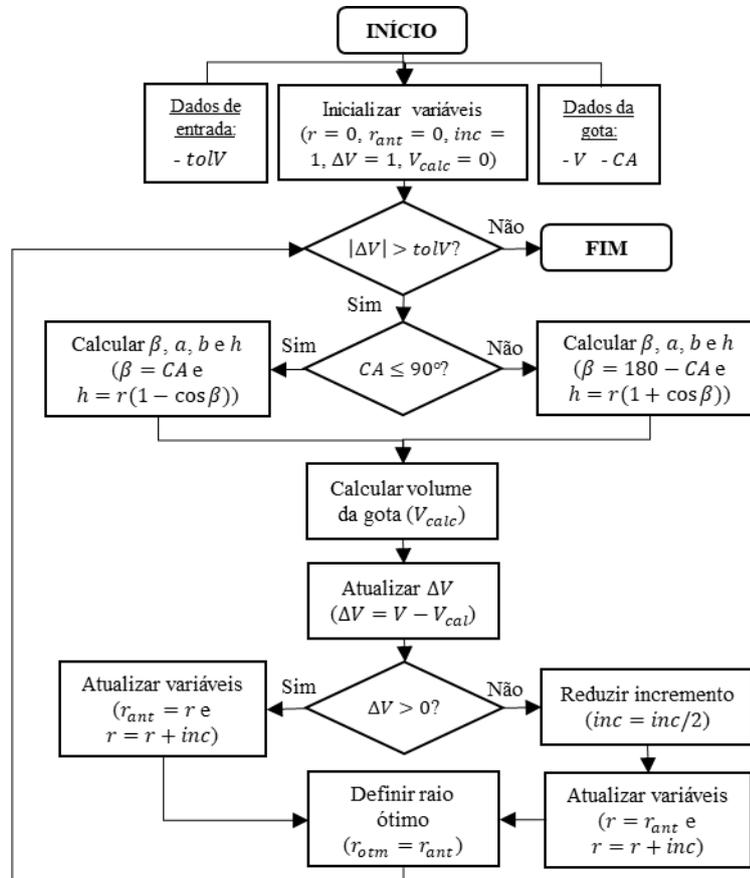


Figura 2.7. Fluxograma do algoritmo implementado no ZeDropSIM para a obtenção das principais propriedades de uma gota séssil esférica.

Como variáveis de entrada o algoritmo necessita de dados que definam a forma da gota séssil esférica, como (i) volume da gota (V) e (ii) ângulo de contato (CA). Para a execução do algoritmo é necessário determinar também a tolerância para a aproximação do volume ($tolV$).

Resumidamente, o algoritmo contém um *loop* principal em que sucessivas iterações são realizadas, considerando um ângulo de contato fixo (CA) e um raio de esfera crescente (r), de forma a encontrar as dimensões da gota séssil esférica de volume desejado (V). A busca pelas dimensões da gota relacionadas ao V só termina quando uma tolerância de aproximação em relação a V é alcançada ($tolV$). A aproximação é quantificada pela diferença entre o volume desejado e o volume

obtido a partir do raio de esfera da iteração ($\Delta V = V - V_{calc}$). Inicialmente um raio de esfera igual a zero é considerado. A cada iteração o raio de esfera é incrementado por inc .

Dependendo do CA inicialmente informado, equações distintas são empregadas para o cálculo de β , a , b e h . Independente do CA , as eqs. (2.7 e 2.8) são sempre aplicadas. Entretanto, caso $CA \leq 90^\circ$, as eqs. (2.6 e 2.9) são usadas e caso $CA > 90^\circ$, as eqs. (2.10 e 2.11) são empregadas.

De posse dos valores do raio da esfera (r) e da altura da gota (h), o volume da gota (V_{calc}) é obtido por meio da eq. (2.5). Então, ΔV é calculado. Dependendo do valor de ΔV , duas ações podem ser tomadas. Caso $\Delta V > 0$, o valor do raio de esfera (r) é armazenado em uma variável chamada de r_{ant} e, em seguida, incrementado ($r = r + inc$). Um $\Delta V > 0$, indica que o volume de gota calculado (V_{calc}) é menor do que o volume desejado (V), necessitando incrementar o valor de r para a próxima iteração. Caso $\Delta V < 0$, o valor do incremento (inc) é reduzido, sendo r_{ant} e r atualizados. Um $\Delta V < 0$, indica que V_{calc} ultrapassou V , sendo necessária a redução de inc e reexecução da iteração com o mesmo valor de r . A variável r_{otm} recebe o valor de r_{ant} . Durante as iterações, r_{otm} armazena o valor de raio de esfera encontrado mais próximo ao volume desejado.

Então, o módulo de ΔV é comparado com a tolerância pré-determinada ($tolV$). Caso $|\Delta V| > tolV$, uma nova iteração é executada com o novo valor de r . Entretanto, caso $|\Delta V| < tolV$, o volume desejado (V) já foi alcançado dentro da tolerância pré-determinada ($tolV$), retornando o algoritmo os valores de r_{otm} , a , b e h determinados na última iteração.

Embora o algoritmo não retorne efetivamente as coordenadas do perfil teórico, os valores de r_{otm} , a , b e h podem ser usados junto a equação de uma esfera para determinar o perfil teórico da gota séssil esférica desejada.

2.2.4.

Simulação perfil teórico - gotas axissimétricas (pendente e séssil)

2.2.4.1.

Teoria

Em muitas situações, não é aceitável o uso da suposição esférica e a determinação do perfil teórico de uma gota líquida torna-se um problema complexo

(Atae-Allah et al., 2001). Dependendo do tamanho da gota e das características do líquido, a gravidade pode exercer influência significativa sobre a forma gota. Assim, para a obtenção de um perfil teórico mais verossímil com a realidade, é necessário a inclusão do efeito gravitacional (Neumann et al., 2010; Stalder et al., 2010).

Embora a esfericidade da gota não possa ser considerada, nos casos de gotas pendente e séssil, em uma superfície sólida horizontal e homogênea, pode-se assumir a axissimetria da gota. Esta hipótese permite simplificar o equacionamento necessário para a descrição da forma da gota, sendo possível a obtenção do perfil teórico pela solução de um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs).

Quando os raios de curvatura são suficientemente grandes comparados a espessura de um filme não homogêneo que separa duas fases, a diferença de pressão através da interface pode ser descrita pela equação fundamental da capilaridade, também conhecida como equação de Young-Laplace. A equação de Young-Laplace estabelece a condição de equilíbrio mecânico para dois fluidos homogêneos separados por uma interface, relacionando o gradiente de pressão através de uma superfície à sua tensão superficial e à sua curvatura (Laplace, 1805; Young, 1805a):

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.12)$$

em que ΔP é a diferença de pressão através da superfície, γ é a tensão superficial entre as fases e R_1 e R_2 são os raios principais de curvatura.

Na ausência de quaisquer forças externas além da gravidade, ΔP pode ser expresso como função linear da elevação:

$$\Delta P = \Delta P_0 \pm \Delta \rho g z \quad (2.13)$$

onde ΔP_0 é a diferença de pressão em um plano de referência e z é a altura vertical da gota medida a partir do plano de referência.

Dependendo da configuração da gota, o termo associado à altura vertical da gota (z) na eq. (2.13) pode ser positivo (gota séssil) ou negativo (gota pendente) (**Figura 2.8**). O sistema de coordenadas é estabelecido considerando que o eixo X é tangente à interface curva e normal ao eixo de simetria (eixo Z). A origem é definida no ápice da gota, sendo φ o ângulo de rotação medido entre a tangente à interface em um ponto e o plano horizontal. R_1 gira em torno do plano X - Z , enquanto R_2 é definido em um plano perpendicular a R_1 , girando em torno do eixo de simetria (Rotenberg et al., 1983).

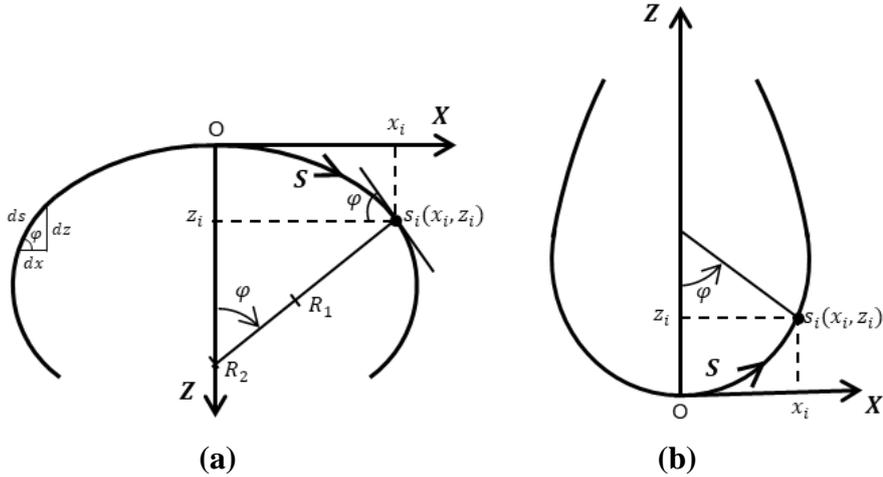


Figura 2.8. Definição do sistema de coordenadas nas gotas (a) séssil e (b) pendente.

Matematicamente, a interface pode ser completamente descrita por $u = u(x, y, z)$. Devido à axissimetria do sistema, apenas uma seção meridiana da gota necessita ser analisada. O perfil da gota pode ser representado na forma paramétrica $x = x(s)$ e $z = z(s)$, sendo s o comprimento do arco medido a partir da origem (Neumann et al., 2010).

Com base na **Figura 2.8**, relações geométricas dão origem as seguintes identidades diferenciais (Río & Neumann, 1997):

$$\frac{dx}{ds} = \cos \varphi \quad (2.14)$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin \varphi \quad (2.15)$$

Devido à simetria axial da interface, a curvatura no ápice da gota é constante em todas as direções e os dois raios principais de curvatura são iguais em $s = 0$, i.e., $1/R_1 = 1/R_2 = 1/R_0 = b$, onde R_0 é o raio de curvatura na origem e b é a curvatura na origem. Assim, da eq. (2.12), a diferença de pressão na origem pode ser dada por (Neumann et al., 2010; Saad & Neumann, 2016):

$$\Delta P_0 = \frac{2\gamma}{R_0} = 2b\gamma \quad (2.16)$$

Em coordenadas esféricas, os raios principais de curvatura (R_1 e R_2) podem ser relacionados ao comprimento do arco (s) e ao ângulo de inclinação da interface em relação à horizontal (φ) por (Kalantarian, 2011; Neumann et al., 2010):

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d\varphi}{ds} \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{R_1} = \frac{\sin \varphi}{x} \quad (2.18)$$

Combinando as eqs. (2.12, 2.13, 2.16-2.18) tem-se:

$$\frac{d\varphi}{ds} = 2b \pm \frac{\Delta\rho g z}{\gamma} - \frac{\sin \varphi}{x} \quad (2.19)$$

onde $d\varphi/ds$ é o raio de curvatura R_1 em coordenadas esféricas, $2b$ é o termo relacionado a curvatura no ápice da gota, $\Delta\rho g z/\gamma$ representa a relação entre os efeitos gravitacionais e os capilares e $\sin \varphi/x$ é o raio de curvatura R_2 em coordenadas esféricas (Stacy, 2009).

De forma a tornar a eq. (2.19) mais genérica, a constante de capilaridade do líquido (c) pode ser usada para adimensionalizar os termos da equação, sendo as coordenadas adimensionais do perfil da gota (X , Z e S) e a curvatura no ápice da gota (B) definidas por:

$$X = x\sqrt{c} \quad (2.20)$$

$$Z = z\sqrt{c} \quad (2.21)$$

$$S = s\sqrt{c} \quad (2.22)$$

$$B = b\sqrt{c} \quad (2.23)$$

Aplicando-se a adimensionalização (eqs. (2.20-2.23)) à eq. (2.19) e adicionando-se as relações geométricas (eqs. 2.14 e 2.15), tem-se como resultado o seguinte sistema de equações diferenciais (EDOs) de 1ª ordem:

$$\frac{d\varphi}{dS} = 2B \pm Z - \frac{\sin \varphi}{X} \quad (2.24)$$

$$\frac{dX}{dS} = \cos \varphi \quad (2.25)$$

$$\frac{dZ}{dS} = \sin \varphi \quad (2.26)$$

$$\frac{d\Omega}{dS} = 2\pi X \quad (2.27)$$

$$\frac{d\vartheta}{dS} = \pi X^2 \sin \varphi \quad (2.28)$$

onde Ω e ϑ correspondem a área superficial e o volume da gota adimensionalizados.

Uma vez conhecidos b e c , a forma completa da gota pode ser obtida pela integração do conjunto de eqs. (2.24-2.26). No entanto, não existe solução analítica conhecida para este sistema de equações, exceto em casos muito limitados, como por exemplo, para meniscos cilíndricos, i.e., meniscos para os quais uma das

curvaturas principais ($1/R$) é zero. Para o caso especial de gotas axissimétricas, o sistema de eqs. (2.24-2.28) pode ser integrado simultaneamente, em função do parâmetro S , usando um procedimento numérico. Como condição inicial do processo de integração pode-se considerar que $X(0) = Z(0) = \varphi(0) = 0$ (Atae-Allah et al., 2001; Neumann et al., 2010).

Embora a área superficial (Ω) e o volume da gota (ϑ) não sejam necessários para definir o perfil teórico da gota, sua integração conjunta às eqs.(2.24-2.26) não representa aumento significativo no tempo computacional de execução (Neumann et al., 2010). Os valores dimensionais de área superficial (A) e volume da gota (V) podem ser obtidos por:

$$A = \frac{\Omega}{c} \quad (2.29)$$

$$V = \frac{\vartheta}{c^{3/2}} \quad (2.30)$$

Na literatura, existem diversos métodos numéricos que podem ser usados para a resolução de um problema de valor inicial envolvendo sistema de equações diferenciais ordinais (EDOs). Por apresentar eficiência e flexibilidade, um dos métodos numéricos mais usados é o Runge-Kutta (Atae-Allah et al., 2001; Neumann et al., 2010; Ríó & Neumann, 1997; Saad & Neumann, 2016).

2.2.4.2. Implementação

A **Figura 2.9** detalha o algoritmo implementado no programa ZeDropSIM para a obtenção do perfil teórico de uma gota axissimétrica (pendente ou sésil).

Para a obtenção do perfil teórico de gotas axissimétricas, é necessário a inserção de dados relacionados a gota e ao método numérico usado para a integração. Dependendo da configuração da gota, os dados de entrada podem mudar. Independente da configuração da gota, é necessário o informe da constante de capilaridade do líquido (c) e da curvatura no ápice da gota (b). Adicionalmente, para gotas pendentes, deve-se informar o diâmetro do dispositivo de suporte da gota (d_h), enquanto para gotas sésseis, é requisitado a inserção do ângulo de contato (CA).

Para a resolução numérica do problema de valor inicial dado pelo sistema de eqs. (2.24-2.28), a função *ode45* do *Matlab* é usada. O *ode45* é descrito como um

método numérico de média ordem para a solução de equações diferenciais não rígidas. É um solucionador EDO versátil, sendo indicado como a primeira opção de uso para a maioria dos problemas envolvendo EDOs. O *ode45* é baseado em uma fórmula explícita de Runge-Kutta (4,5), o par de Dormand-Prince (Dormand & Prince, 1980). Para a implementação do *ode45* é necessário o informe dos valores da variável independente (S) em que o sistema será resolvido (S_{span}) e das condições iniciais de integração (*initialCo*) (Shampine & Reichelt, 1997).

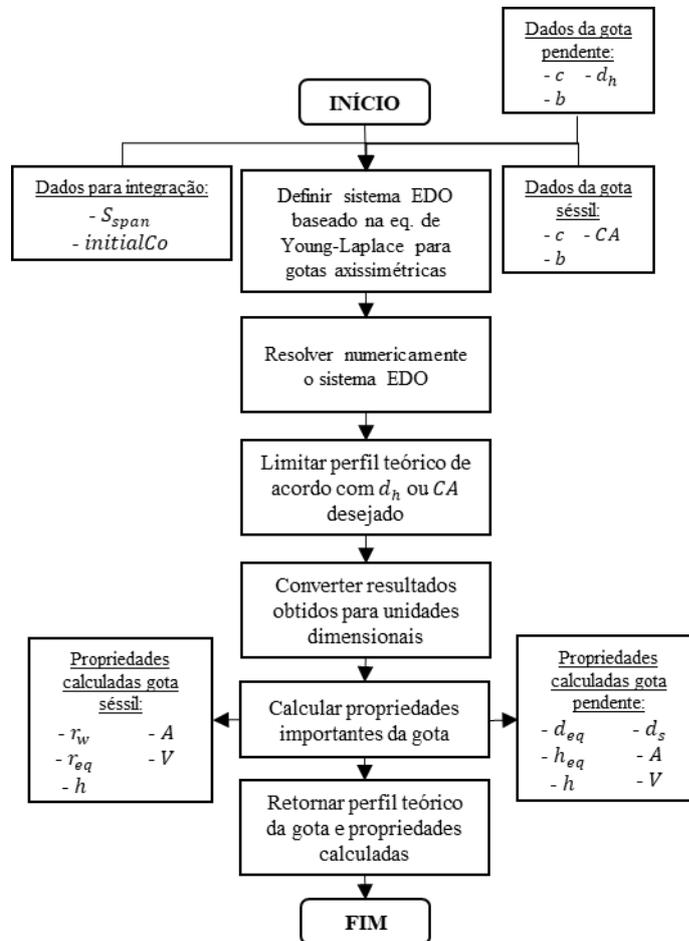


Figura 2.9. Fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a obtenção do perfil teórico de gotas axissimétricas (pendente ou sésil).

Resumidamente o algoritmo é composto de cinco etapas: (i) formulação do problema, (ii) resolução do sistema de EDOs, (iii) limitação do perfil teórico, (iv) dimensionalização dos resultados e (v) cálculo das propriedades.

Inicialmente, na etapa de formulação do problema, o sistema de EDOs é definido de acordo com as eqs. (2.24-2.28).

Em seguida, um perfil preliminar da gota é obtido pelo uso do método numérico de Runge-Kutta (4,5), utilizando-se da função *ode45*. Valores de φ , X , Z ,

Ω e ϑ são obtidos de acordo com S_{span} partindo-se da *initialCo*. No caso de gotas sésseis, a integração é encerrada quando $\varphi = 180^\circ$ e no caso de gotas pendentes, a integração é interrompida quando φ torna-se negativo. Embora nesta etapa se obtenha um perfil teórico com a forma desejada, de acordo com c e b , este ainda não corresponde ao perfil real.

Dependendo da configuração da gota, limita-se o perfil obtido de acordo com d_h ou CA . No caso de gotas pendentes, as interseções entre o perfil obtido e o perfil do dispositivo de suporte da gota são encontradas e o perfil obtido é limitado até o 2º ponto de interseção do perfil da gota com d_h (**Figura 2.10a**). No caso de gotas sésseis, o perfil obtido é limitado até o ponto em que $\varphi = CA$ (**Figura 2.10b**). É importante destacar que quanto menor é o passo entre os valores da variável independente (S), contido em S_{span} , maior será a precisão na limitação do perfil obtido de acordo com d_h ou CA .

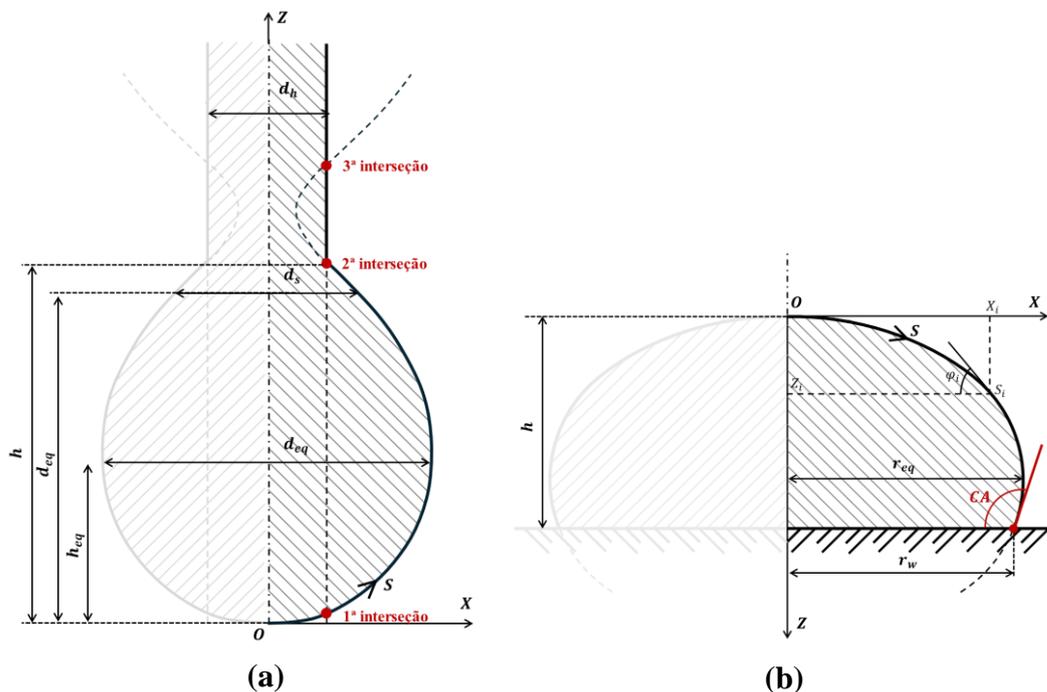


Figura 2.10. Limitação do perfil teórico axissimétrico obtido de acordo com (a) d_h e (b) CA .

Antes do cálculo de propriedades importantes da gota é necessário a dimensionalização de φ , X , Z , Ω e ϑ . Assim, as eq. (2.20-2.23, 2.29 e 2.30) são aplicadas.

De posse dos resultados dimensionalizados, calcula-se importantes propriedades da gota. No caso de gotas pendentes, determina-se: (i) o diâmetro máximo, também chamado de diâmetro equatorial (d_{eq}), (ii) o diâmetro a uma

distância do ápice da gota equivalente ao diâmetro máximo (d_s), (iii) a altura da gota no diâmetro máximo (h_{eq}), (iv) a altura da gota (h), (v) a área superficial da gota (A) e (vi) o volume da gota (V). No caso de gotas sésseis, determina-se: (i) o raio molhado (r_w), (ii) o raio máximo da gota, também chamado de raio equatorial (r_{eq}), (iii) a altura da gota (h) e (iv) a área superficial da gota (A) e (v) volume da gota (V). No caso de gotas com $CA < 90^\circ$, o raio equatorial é igual ao raio molhado ($r_{eq} = r_w$).

Ao final, o algoritmo retorna as coordenadas do perfil teórico dimensionalizadas e as propriedades calculadas.

2.2.4.3. Validação

De forma a validar os perfis teóricos de gotas pendente e sésseis obtidos por meio do ZeDropSIM, os resultados obtidos foram comparados aos dos trabalhos de Bashforth & Adams (1883), no caso de gotas sésseis, e Fordham (1948), no caso de gotas pendentes.

Bashforth e Adams foram dos primeiros pesquisadores a propor uma solução numérica para o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) derivado da equação de Young-Laplace no caso de gotas axissimétricas (eq. 2.24-2.26). Em seu trabalho, Bashforth & Adams (1883) apresentam tabelas contendo coordenadas do perfil e dimensões da gota para diferentes números de Bond (Bo).

Para a comparação dos resultados com os de Bashforth & Adams (1883), perfis teóricos de gotas sésseis foram simulados para uma constante de capilaridade fixa, $c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$ (valor referente a água), enquanto a curvatura no ápice da gota (b) foi variada. Assim, conseguiu-se obter gotas de diferentes tamanhos e números de Bond (Bo).

A **Figura 2.11** exibe os resultados tabelados por Bashforth e Adams e os encontrados com o uso do ZeDropSIM. É possível verificar uma quase perfeita sobreposição tanto dos perfis obtidos quanto dos volumes calculados, independentemente do tamanho da gota e do ângulo de contato. Tais resultados validam o uso do ZeDropSIM na simulação de perfil teórico de gotas sésseis.

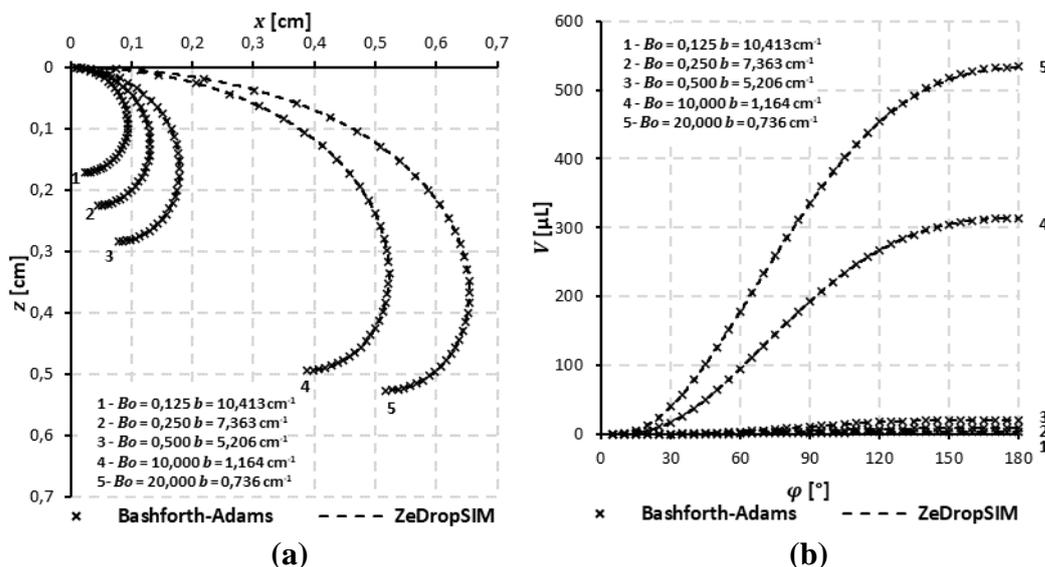


Figura 2.11. Resultados tabelados por Bashforth e Adams e obtidos com o ZeDropSIM para a simulação de gotas sésseis com diferentes Bo , b e CA . (a) Perfil teórico obtido e (b) volume da gota estimado (V).

Para validar a simulação de perfis teóricos de gotas pendentes com o programa ZeDropSIM, além das tabelas geradas por Bashforth e Adams, as tabelas provenientes do trabalho de Fordham (1948) também foram usadas. Fordham ampliou o intervalo de uso das tabelas de Bashforth e Adams para a determinação da tensão superficial do líquido usando gotas pendentes.

Assim como para a simulação de gotas sésseis no ZeDropSIM, a constante de capilaridade do líquido foi fixada, $c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$ (valor referente a água), enquanto a curvatura no ápice da gota (b) foi variada. Com isso, obteve-se gotas de diferentes tamanhos e número de Bond (Bo).

A **Figura 2.12** exibe os resultados encontrados pelo programa ZeDropSIM e os tabelados por Bashforth, Adams e Fordham para gotas pendentes. Os resultados obtidos com o ZeDropSIM foram similares aos tabelados por Bashforth & Adams (1883) e Fordham (1948), validando o uso do programa ZeDropSIM na simulação de perfis de gotas pendentes.

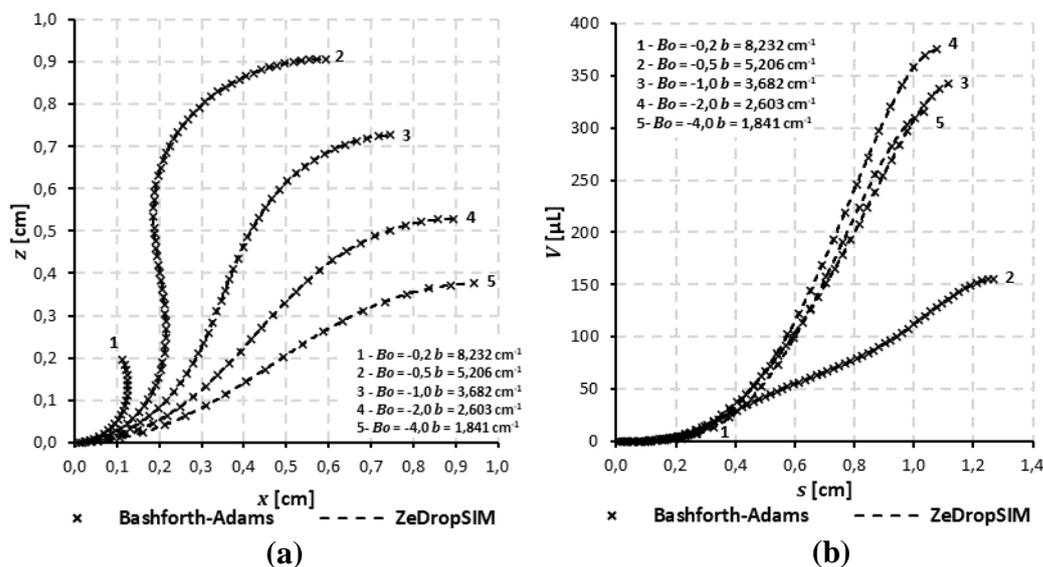


Figura 2.12. Resultados tabelados por Bashforth, Adams e Fordham e obtidos com o ZeDropSIM para a simulação de gotas pendentes com diferentes Bo e b . (a) Perfil teórico obtido e (b) volume da gota estimado (V).

2.2.5. Simulação perfil teórico - gotas inclinadas

Diversos estudos teóricos podem ser encontrados na literatura considerando gotas sésseis fixas ou que deslizam lentamente em uma superfície sólida inclinada (Extrand & Kumagai, 1995). O ZeDropSIM usa o procedimento desenvolvido por Larkin (1967) para a simulação do perfil teórico de gotas inclinadas.

A forma de uma gota em uma superfície inclinada é mais complexa do que a forma da mesma gota em superfície horizontal (Xu & Wang, 2015). Como visto anteriormente, quando gotas repousam sobre uma superfície horizontal, a hipótese de axissimetria pode ser considerada, sendo a interface dada por uma superfície de revolução. Tal interface pode ser descrita por equações diferenciais ordinárias (EDOs). No entanto, para uma gota em uma superfície inclinada, a proposição de axissimetria não é mais válida e a interface é descrita por equações diferenciais parciais (EDPs).

Larkin foi pioneiro no desenvolvimento de um procedimento para o cálculo da forma da gota em superfícies com diferentes inclinações. Equações que descrevem a forma de uma gota apoiada em superfície inclinada foram derivadas e, devido à natureza não linear das equações, um método numérico adequado, baseado na técnica de diferenças finitas, foi proposto para se alcançar a solução (Larkin, 1967).

No procedimento de Larkin considera-se (i) que a equação de Young-Laplace (eq. (2.12)) se aplica à interface líquido-vapor, (ii) que a equação de Young é válida em um ponto da linha de contato tripla em que a normal à linha de contato tripla é perpendicular ao vetor de gravidade, e (iii) que o problema da influência da superfície sólida sobre a interface pode ser tratado usando o ângulo de contato para uma superfície horizontal.

2.2.5.1. Teoria

A **Figura 2.13** apresenta um desenho esquemático de uma gota inclinada mostrando os principais parâmetros de interesse e o posicionamento do sistema de coordenadas para o desenvolvimento das equações. Para uma gota fixada a uma superfície plana, assume-se que em algum ponto a interface possui um plano tangente paralelo à superfície plana, sendo este determinado como a origem. O eixo Z , de um sistema cartesiano, é escolhido para ser perpendicular à superfície plana, sendo positivo em direção à superfície plana. O vetor de atuação do campo gravitacional, \mathbf{g} , intercepta o eixo Z com ângulo de inclinação α . O eixo X é definido no plano determinado por \mathbf{g} e pelo eixo Z , enquanto o eixo Y é fixado assumindo um sistema de coordenadas destro (*right-handed coordinate system*) (Larkin, 1967).

Partindo da suposição de equilíbrio hidrostático, a diferença de pressão ao longo da interface pode ser descrita por:

$$\Delta P = \Delta P_0 + g\Delta\rho(X \sin \alpha - Z \cos \alpha) \quad (2.31)$$

sendo ΔP_0 a diferença de pressão na origem.

Assim como no caso da gota séssil, considera-se que a equação de Young-Laplace (eq. (2.12)) se aplica a toda interface líquido-vapor, inclusive, ao ponto de origem (eq. (2.16)). Os termos de diferença de pressão podem ser eliminados combinando as eqs. (2.12, 2.16 e 2.31):

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{R_0} + \frac{g\Delta\rho}{\gamma}(X \sin \alpha - Z \cos \alpha) \quad (2.32)$$

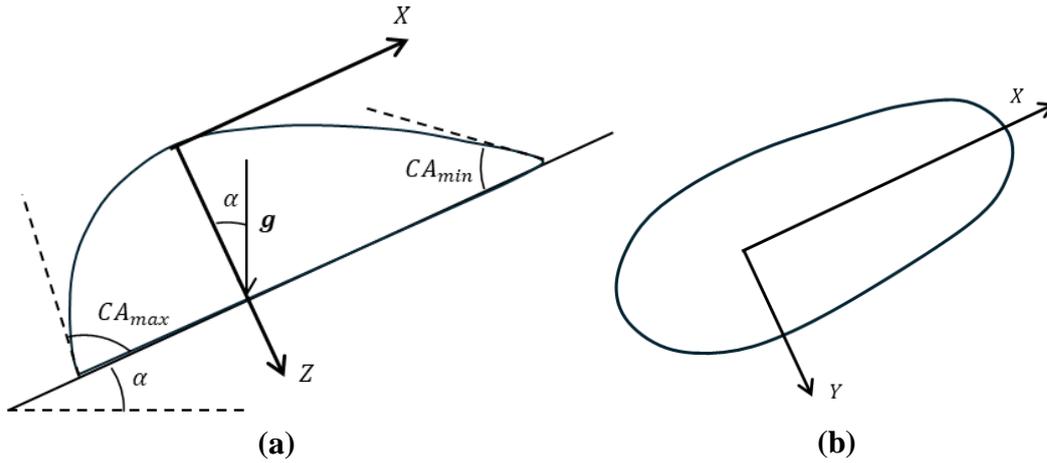


Figura 2.13. Desenho esquemático de uma gota inclinada: visão (a) lateral e (b) superior.

A interface é representada por uma relação entre as coordenadas X , Y e Z de um ponto da superfície. Esta relação pode ser descrita como $Z = f(X, Y)$, onde f possui segundas derivadas parciais contínuas. Neste caso, os termos de curvaturas presentes na eq. (2.32) podem ser reescritos como derivadas (Larkin, 1967; Sobolev, 1964):

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{p}{H} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{q}{H} \right) \quad (2.33)$$

onde $p = \partial Z / \partial X = Z_x$, $q = \partial Z / \partial Y = Z_y$ e $H = \sqrt{(1 + p^2 + q^2)}$.

Combinando as eqs. (2.31-2.33) obtém-se a seguinte equação diferencial parcial (EDP), que descreve o perfil da gota inclinada considerando um sistema cartesiano de coordenadas:

$$\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{Z_x}{H} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{Z_y}{H} \right) = \frac{2}{R_0} + \frac{g\Delta\rho}{\gamma} (X \sin \alpha - Z \cos \alpha) \quad (2.34)$$

Certas condições de contorno são necessárias para complementar a formulação do problema. Diante do posicionamento da origem, têm-se que $\partial Z / \partial X = \partial Z / \partial Y = 0$ na origem e $Z(0,0) = 0$. Como o plano XZ é um plano de simetria, é necessário solucionar o problema apenas para metade da gota, e.g., para valores positivos de Y (Larkin, 1967).

Para a resolução da equação que descreve a forma da gota em uma superfície inclinada, a aplicação de coordenadas cilíndricas demonstra-se mais eficiente do que o uso de coordenadas cartesianas. As seguintes equações expressam a transformação do sistema cartesiano de coordenadas para o sistema cilíndrico de coordenadas (Larkin, 1967; Xu & Wang, 2015):

$$\begin{aligned}
 X &= R_0 U \cos \theta \\
 Y &= R_0 U \sin \theta \\
 Z &= R_0 W
 \end{aligned}
 \tag{2.35}$$

em que U é um raio adimensional, W é uma distância axial adimensional e θ equivale ao ângulo formado entre U e o eixo X (**Figura 2.14**). O raio de curvatura no ápice da gota (R_0) é usado para adimensionalizar as variáveis, tornando as equações ainda mais genéricas.

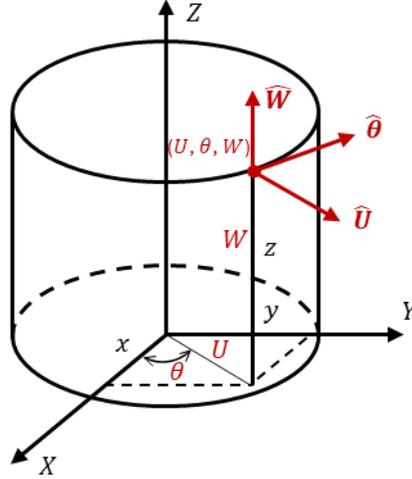


Figura 2.14. Relação entre o sistema de coordenadas cartesiano e o sistema de coordenadas cilíndrico.

No novo sistema de coordenadas, a equação que define a interface da gota é dada por (Larkin, 1967):

$$\begin{aligned}
 &\left(1 + \frac{W_\theta^2}{U^2}\right) W_{uu} - \frac{2W_{uu}}{U^2} W_\theta W_{u\theta} + (1 + W_u^2) \frac{W_{\theta\theta}}{U^2} \\
 &\quad + \left(1 + W_u^2 + \frac{2W_\theta^2}{U^2}\right) \frac{W_u}{U} \\
 &= [2 + Bo(U \sin \alpha \cos \theta - W \cos \alpha)] \left(1 + W_u^2 + \frac{W_\theta^2}{U^2}\right)^{3/2}
 \end{aligned}
 \tag{2.36}$$

onde $Bo = g\Delta\rho R_0^2/\gamma$.

Resolvendo-se a eq. (2.36) por diferenças finitas, os resultados são dados por um conjunto de valores W estabelecidos em vértices no plano U - θ . Esta não é a forma mais conveniente de lidar com o problema, uma vez que a gota termina em uma superfície plana (W é constante). Assim, necessita-se transformar as variáveis independentes U e θ da eq. (2.36) para as variáveis independentes W e θ . Para isso, é necessário o uso das seguintes identidades (Larkin, 1967):

$$\begin{aligned}
W_u &= U_w^{-1} \\
W_\theta &= -U_w^{-1}U_\theta \\
W_{uu} &= -U_w^{-3}U_{ww} \\
W_{u\theta} &= U_w^{-3}U_\theta U_{ww} - U_w^{-2}U_{w\theta} \\
W_{\theta\theta} &= 2U_\theta U_w^{-2}U_{w\theta} - U_w^{-1}U_{\theta\theta} - U_\theta^2 U_w^{-3}U_{ww}
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Substituindo-se as identidades (eq. (2.37)) na eq. (2.36) e simplificando a equação resultante, obtém-se a seguinte equação diferencial parcial (EDP) (Larkin, 1967):

$$AU_{ww} + 2BU_{w\theta} + CU_{\theta\theta} + D = 0 \tag{2.38}$$

onde

$$\begin{aligned}
A &= 1 + \frac{U_\theta^2}{U^2} \\
B &= -\frac{U_w U_\theta}{U^2} \\
C &= \frac{1 + U_w^2}{U^2}
\end{aligned} \tag{2.39}$$

$$\begin{aligned}
D &= [2 + Bo(U \sin \alpha \cos \theta - W \cos \alpha)] \left(1 + U_w^2 + \frac{U_\theta^2}{U^2}\right)^{\frac{3}{2}} \\
&\quad - \frac{1}{U} \left(1 + U_w^2 + \frac{2U_\theta^2}{U^2}\right)
\end{aligned}$$

A eq. (2.38) é a forma genérica da equação da capilaridade para uma gota em uma superfície inclinada em coordenadas cilíndricas. Certas formas particulares desta equação podem ser resolvidas com relativa facilidade. Caso $Bo = 0$, têm-se a equação de uma superfície esférica. Caso $\alpha = 0$, têm-se uma superfície de revolução, com isso, todas as derivadas em relação a θ ($\partial/\partial\theta$) desaparecem e a eq. (2.38) torna-se uma equação diferencial ordinária (EDO) (Larkin, 1967).

A eq. (2.38) é uma equação diferencial parcial não homogênea de 2ª ordem (Pinchover & Rubinstein, 2005). Devido a essas características, o desenvolvimento de uma solução exata torna-se difícil. Assim, Larkin propôs um método numérico de simples resolução que perpassa pelo uso de diferenças finitas (Larkin, 1967). Os métodos numéricos baseiam-se na substituição das variáveis contínuas por variáveis discretas. Assim, o problema do contínuo, representado pela EDP, é transformado em um problema discreto com um número finito de variáveis (Pinchover & Rubinstein, 2005).

Soluções de diferenças finitas podem ser geradas usando as variáveis dependentes V e Q , definidas por (Larkin, 1967):

$$\begin{aligned} V &= \frac{\partial U}{\partial W} = U_w \\ Q &= \frac{\partial U}{\partial \theta} = U_\theta \end{aligned} \quad (2.40)$$

Com isso, a equação a ser resolvida (eq. (2.38)) transforma-se em:

$$A \frac{\partial V}{\partial W} + 2B \frac{\partial V}{\partial \theta} + C \frac{\partial Q}{\partial \theta} + D = 0 \quad (2.41)$$

onde

$$\begin{aligned} A &= 1 + \frac{Q^2}{U^2} \\ B &= -\frac{VQ}{U^2} \\ C &= \frac{1 + V^2}{U^2} \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} D &= [2 + Bo(U \sin \alpha \cos \theta - W \cos \alpha)] \left(1 + V^2 + \frac{Q^2}{U^2}\right)^{\frac{3}{2}} \\ &\quad - \frac{1}{U} \left(1 + V^2 + \frac{2Q^2}{U^2}\right) \end{aligned}$$

e

$$\frac{\partial V}{\partial \theta} = \frac{\partial Q}{\partial W} \quad (2.43)$$

As soluções são geradas para um conjunto de vértices no plano θ - W . Usando N pontos igualmente espaçados no intervalo $0 \leq \theta \leq \pi$ para gerar a solução, o incremento $\Delta\theta$ é dado por (Larkin, 1967):

$$\Delta\theta = \frac{\pi}{N - 1} \quad (2.44)$$

Se for assumido que os coeficientes A , B , C e D são conhecidos na linha k então as variáveis dependentes são encontradas na linha $k + 1$ resolvendo (Larkin, 1967):

$$\begin{aligned} \frac{A}{\Delta W} (V_{j,k+1} - V_{j,k}) + \frac{B}{\Delta \theta} (V_{j+1,k+1} - V_{j-1,k+1}) \\ + \frac{C}{2\Delta \theta} (Q_{j+1,k} - Q_{j-1,k}) + D = 0 \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$Q_{j,k+1} - Q_{j,k} = \frac{\Delta W}{2\Delta \theta} (V_{j+1,k+1} - V_{j-1,k+1}) \quad (2.46)$$

$$U_{j,k+1} - U_{j,k} = \frac{\Delta W}{2} (V_{j,k+1} + V_{j,k}) \quad (2.47)$$

Os subscritos presentes nas variáveis dependentes designam pontos na superfície da gota, por exemplo, $V_{j,k} = V(j\Delta\theta, k\Delta W)$. Têm-se que as derivadas de U e V em relação a θ são iguais a 0 em $\theta = 0$ ($j = 0$) e $\theta = \pi$ ($j = N$). Estas condições de contorno podem ser aproximadas usando equações do tipo (Larkin, 1967):

$$3U_{1,k} - 4U_{2,k} + U_{3,k} = 0 \quad (2.48)$$

$$3U_{N,k} - 4U_{N-1,k} + U_{N-2,k} = 0 \quad (2.49)$$

$$3V_{1,k} - 4V_{2,k} + V_{3,k} = 0 \quad (2.50)$$

$$3V_{N,k} - 4V_{N-1,k} + V_{N-2,k} = 0 \quad (2.51)$$

Não é possível a resolução explícita das eqs. (2.45-2.47). Assim, é necessário tratar um sistema de equações simultâneas para cada linha k (esquema implícito). Em geral, esquemas implícitos se comportam melhor do que os esquemas explícitos. Entretanto, a cada iteração é necessário a resolução de um sistema algébrico com $N - 2$ incógnitas (Larkin, 1967; Pinchover & Rubinstein, 2005).

Os cálculos são iniciados em $k = 1$ e não em $k = 0$. Para a região entre $k = 0$ e $k = 1$ (o primeiro incremento de ΔW), a superfície é assumida como esférica. Com isso, os valores iniciais para os cálculos na linha $k = 1$ são obtidos a partir de aproximação esférica (Larkin, 1967):

$$j = 1, 2, \dots, n \left\{ \begin{array}{l} U_{j,1} = \sqrt{2\Delta W} \\ V_{j,1} = \frac{(1 - \Delta W)}{U_{j,1}} \\ Q_{j,1} = 0 \end{array} \right. \quad (2.52)$$

Tanto a área superficial quanto o volume da gota em $k = 1$ também são calculados assumindo esfericidade. Incrementos adicionais de área (ΔA) e de volume (ΔV) entre as linhas k e $k + 1$ são estimados por (Larkin, 1967):

$$S_j = \sqrt{\Delta W^2 + (U_{j,k+1} - U_{j,k})^2} \quad (2.53)$$

$$\Delta A = \frac{\Delta\theta}{2} \sum_{j=0}^{N-2} (S_j + S_{j+1})(U_{j,k+1} + U_{j+1,k+1}) \quad (2.54)$$

$$\Delta V = \frac{\Delta W \Delta\theta}{4} \sum_{j=0}^{N-2} (U_{j,k+1} + U_{j+1,k+1})^2 \quad (2.55)$$

Os cálculos são finalizados em uma linha $k + 1$ quando um determinado ângulo de contato é obtido. Devido a não ortogonalidade da atuação do campo gravitacional em relação a superfície sólida, sabe-se que o ângulo de contato formado entre a gota e a superfície sólida quando inclinada não é constante ao longo da linha de contato tripla (sólido-líquido-vapor), mas varia com a posição (Bikerman, 1950; Furmidge, 1962; Kawasaki, 1960). Assim, há a necessidade de uma definição mais geral do ângulo de contato para usá-lo como critério de parada (Larkin, 1967).

Em uma superfície inclinada, também é possível encontrar um ponto em que a linha de contato tripla se mova perpendicularmente a \mathbf{g} . Seja $\boldsymbol{\lambda}$ um vetor presente no mesmo plano da superfície sólida e normal a linha de contato tripla, as direções de \mathbf{g} e $\boldsymbol{\lambda}$ podem ser definidas por $(\sin \alpha, 0, \cos \alpha)$ e $(\partial Z / \partial X, \partial Z / \partial Y, 0)$, respectivamente. Com isso, $\boldsymbol{\lambda}$ será perpendicular a \mathbf{g} sempre que $\partial Z / \partial X = 0$. Este requisito é satisfeito sempre que $h(\theta) = 0$, onde (Larkin, 1967):

$$h(\theta) = \cos \theta + \frac{\sin \theta}{U} U_{\theta} \quad (2.56)$$

Nota-se que $h(0) = 1$ e $h(\pi) = -1$. Assumindo que $h(\theta)$ é uma função contínua independentemente do valor de θ , haverá, então, um valor θ_0 , entre 0 e π , tal que $h(\theta_0) = 0$. Considerando que o ângulo de contato formado ao longo da linha de contato tripla é termodinamicamente válido, então um equilíbrio de forças em θ_0 levará à equação de Young. Assim, em θ_0 , o ângulo de interseção entre a gota e a superfície sólida inclinada será igual ao ângulo de contato observado em superfícies horizontais (CA) (Larkin, 1967).

O ângulo de interseção formado na interface fluida da gota ao longo do contato com a superfície sólida (φ) pode ser obtido por (Larkin, 1967):

$$\varphi = \frac{\pi}{2} + \tan^{-1} \left(U_w \sqrt{1 + \left(\frac{U_{\theta}}{U} \right)^2} \right) \quad (2.57)$$

As iterações para a determinação do perfil da gota inclinada devem terminar quando $h(\theta_0) = 0$. No plano de base da gota, os ângulos de contato máximo (CA_{max}), também conhecido como $CA_{downhill}$, e mínimo (CA_{min}), também definido como CA_{uphill} , são iguais a $\varphi(0)$ e $\varphi(\pi)$, respectivamente.

2.2.5.2. Implementação

A **Figura 2.15** resume o algoritmo implementado no programa ZeDropSIM para a obtenção do perfil teórico de uma gota inclinada seguindo o procedimento desenvolvido por Larkin (1967).

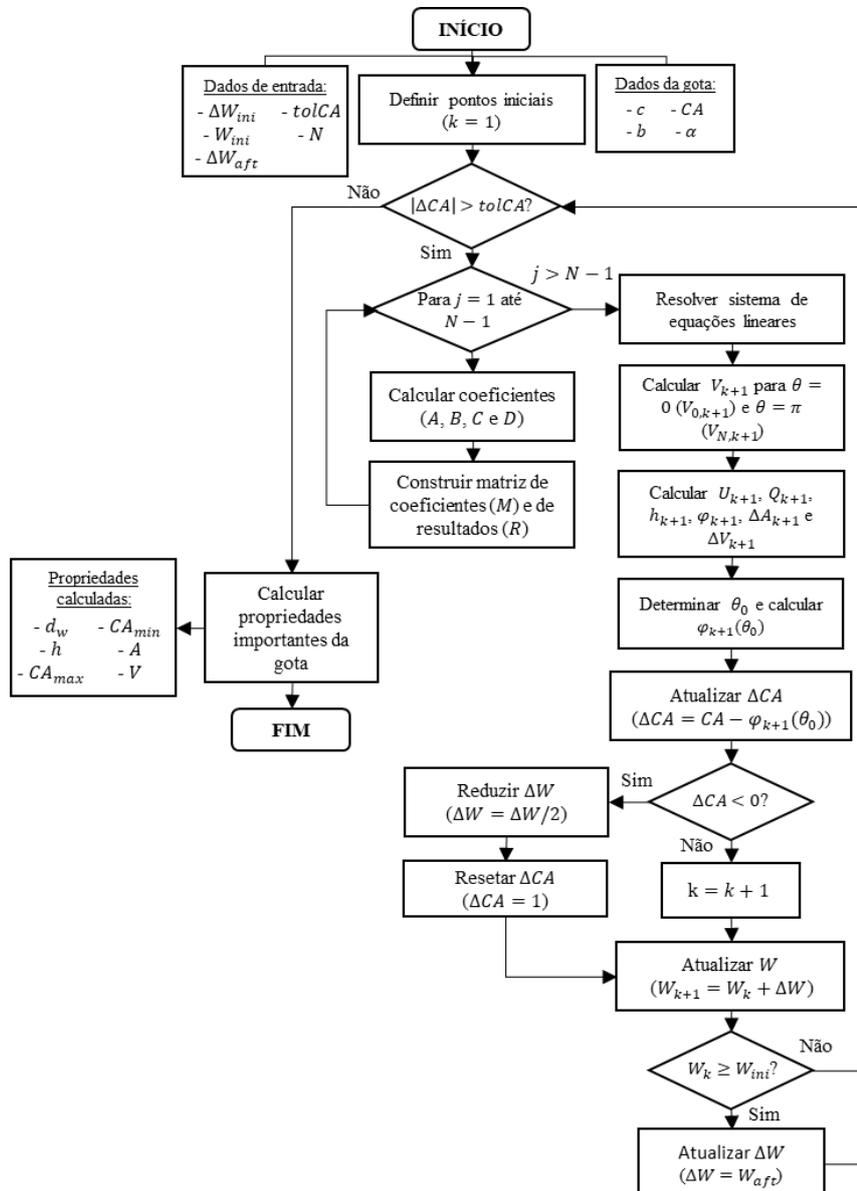


Figura 2.15. Fluxograma do algoritmo usado no ZeDropSIM para a obtenção do perfil teórico de uma gota inclinada.

Para a obtenção do perfil teórico, o algoritmo requer o informe de parâmetros chave que caracterizam a forma da gota inclinada, como: (i) constante de capilaridade do líquido (c), (ii) curvatura no ápice da gota (b), (iii) ângulo de contato formado caso a superfície fosse horizontal (CA) e (iv) ângulo de inclinação (α). Para a execução do algoritmo também é necessário informar: (i) o incremento

inicial ao longo do eixo W (ΔW_{ini}), (ii) a distância axial do ápice da gota para a mudança de incremento ao longo do eixo W (W_{ini}), (iii) o incremento a ser usado após o alcance de W_{ini} (ΔW_{aft}), (iv) a tolerância usada para a aproximação do ângulo de contato ($tolCA$) e (v) o número de perfis simulados ao longo do plano θ - W (N).

A **Figura 2.16** exibe um desenho esquemático da superfície teórica da gota inclinada obtida durante a execução do algoritmo. Os perfis teóricos de interesse, em que CA_{max} e CA_{min} são determinados, são obtidos para $\theta = 0$ e $\theta = \pi$.

Resumidamente, a obtenção da superfície teórica da gota inclinada se dá por iterações sucessivas ao longo do eixo W . Cada iteração é caracterizada por um incremento ΔW na direção \widehat{W} . As iterações se iniciam a partir de $k = 1$.

Entre $k = 0$ e $k = 1$, considera-se que a superfície da gota se aproxima de uma esfera, sendo os pontos para $k = 1$ calculados por meio da eq. (2.52). O número de pontos determinados ao longo do plano θ - U depende do incremento $\Delta\theta$. $\Delta\theta$ é definido a partir de N de acordo com a eq. (2.44).

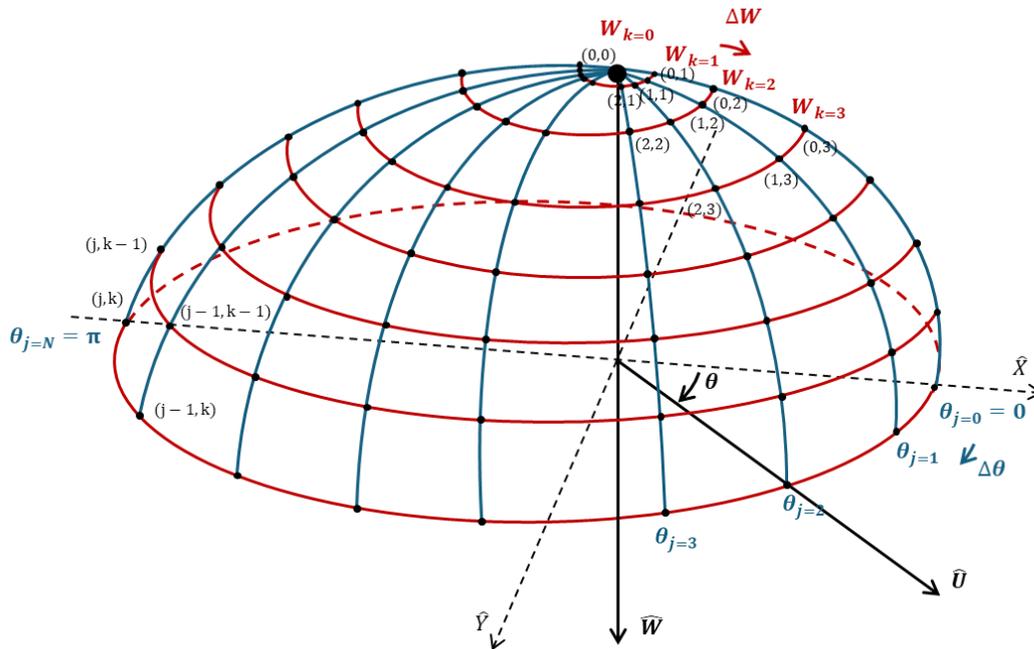


Figura 2.16. Desenho esquemático da superfície teórica da gota inclinada destacando os pontos obtidos $(j\Delta\theta, k\Delta W)$ durante a execução do algoritmo.

A partir de $k = 1$, os pontos ao longo da superfície da gota são determinados por uma resolução simultânea de equações relacionadas as linhas k e $k + 1$. As equações caracterizam as relações existentes entre os pontos presentes no plano U - θ para W_k e W_{k+1} . Devido a simetria da gota inclinada em relação ao eixo X , é

necessária somente a resolução das equações dos pontos correspondentes a parte positiva do eixo Y , i.e., de $\theta = 0$ ($j = 0$) até $\theta = \pi$ ($j = N$).

Computacionalmente, um sistema de equações lineares pode ser facilmente resolvido quando representado na forma matricial $MS = R$, em que M é a matriz dos coeficientes, S é a matriz das variáveis e R é a matriz das constantes. Aplicando-se as eqs. (2.45, 2.50 e 2.51) para $j = 1$ até $j = N - 1$, tem-se:

$$M = \begin{bmatrix} \left(\frac{A_1}{\Delta W} - \frac{4B_1}{3\Delta\theta}\right) & \frac{4B_1}{3\Delta\theta} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{B_2}{\Delta\theta} & \frac{A_2}{\Delta W} & \frac{B_2}{\Delta\theta} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\frac{B_3}{\Delta\theta} & \frac{A_3}{\Delta W} & \frac{B_3}{\Delta\theta} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & -\frac{B_{N-3}}{\Delta\theta} & \frac{A_{N-3}}{\Delta W} & \frac{B_{N-3}}{\Delta\theta} & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & -\frac{B_{N-2}}{\Delta\theta} & \frac{A_{N-2}}{\Delta W} & \frac{B_{N-2}}{\Delta\theta} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & -\frac{4B_{N-1}}{3\Delta\theta} & \left(\frac{A_{N-1}}{\Delta W} + \frac{4B_{N-1}}{3\Delta\theta}\right) \end{bmatrix}_{(N-2) \times (N-2)}$$

$$S = \begin{bmatrix} V_{1,k+1} \\ V_{2,k+1} \\ V_{3,k+1} \\ \vdots \\ V_{N-3,k+1} \\ V_{N-2,k+1} \\ V_{N-1,k+1} \end{bmatrix}_{(N-2) \times 1}$$

$$R = \begin{bmatrix} \frac{A_1}{\Delta W}(V_{1,k+1}) - \frac{C_1}{2\Delta\theta}(Q_{2,k} - Q_{0,k}) - D \\ \frac{A_2}{\Delta W}(V_{2,k+1}) - \frac{C_2}{2\Delta\theta}(Q_{3,k} - Q_{1,k}) - D \\ \frac{A_3}{\Delta W}(V_{3,k+1}) - \frac{C_3}{2\Delta\theta}(Q_{4,k} - Q_{2,k}) - D \\ \vdots \\ \frac{A_{N-3}}{\Delta W}(V_{N-3,k+1}) - \frac{C_{N-3}}{2\Delta\theta}(Q_{N-2,k} - Q_{N-4,k}) - D \\ \frac{A_{N-2}}{\Delta W}(V_{N-2,k+1}) - \frac{C_{N-2}}{2\Delta\theta}(Q_{N-1,k} - Q_{N-3,k}) - D \\ \frac{A_{N-1}}{\Delta W}(V_{N-1,k+1}) - \frac{C_{N-1}}{2\Delta\theta}(Q_{N,k} - Q_{N-2,k}) - D \end{bmatrix}_{(N-2) \times 1}$$

Os coeficientes A_j , B_j , C_j e D_j são calculados usando-se a eq. (2.42) para a linha k . A solução do sistema de equações lineares é dada por $S = M^{-1}R$. A solução de S resulta nos valores de $V_{j,k+1}$ para $j = 1$ até $j = N - 1$. As eqs. (2.50 e 2.51)

podem ser usadas para complementar a solução, calculando $V_{j,k+1}$ para $j = 0$ e $j = N$.

De posse dos valores de V , é possível determinar para a linha $k + 1$, os valores de U e Q , por meio do emprego das eqs. (2.46-2.49), de $h(\theta)$ e $\varphi(\theta)$, usando as eqs. (2.56 e 2.57), e dos incrementos de área (ΔA) e de volume (ΔV), com o uso das eqs. (2.53-2.55).

A posição em que a linha de contato tripla se move perpendicularmente a gravidade (θ_0) é encontrada analisando os valores obtidos para $h(\theta)$. θ_0 é determinado quando $h(\theta_0) = 0$. Então, o ângulo de interseção entre a gota e o substrato sólido é obtido em θ_0 ($\varphi(\theta_0)$).

As iterações ao longo do eixo W continuam até que o vértice correspondente a θ_0 exiba um ângulo de interseção ($\varphi(\theta_0)$) que se aproxime, dentro de uma tolerância pré-determinada ($tolCA$), do ângulo de contato informado caso a superfície fosse horizontal (CA). A aproximação entre $\varphi(\theta_0)$ e CA é quantificada por meio da diferença:

$$\Delta CA = \varphi(\theta_0) - CA \quad (2.58)$$

Dependendo do valor de ΔCA ações distintas são executadas. Caso $\Delta CA < 0$, reduz-se o incremento ΔW pela metade ($\Delta W = \Delta W/2$) e não se altera o valor de k . Um $\Delta CA < 0$ indica que o plano $U-\theta$, correspondente a superfície sólida, já foi ultrapassado, sendo necessária a redução do incremento ΔW e reexecução da iteração. Os valores de $\varphi(\theta_0)$ variam de 180° , para $W = 0$, até 90° , no limite de altura para a estabilidade da gota. Caso $\Delta CA \geq 0$, k é incrementado ($k = k + 1$) e o valor de W é atualizado para a próxima iteração ($W_{k+1} = W_k + \Delta W$). Um $\Delta CA \geq 0$ indica que o plano $U-\theta$, correspondente a superfície sólida, ainda não foi alcançado sendo necessário uma nova iteração a uma maior distância axial do ápice da gota.

Próximo ao ápice da gota, os valores de V e Q podem variar pouco ao longo do eixo W , gerando problemas no cálculo de U e outras propriedades subsequentes. Assim, é necessário um incremento ΔW menor nesta região. A precisão na obtenção do perfil teórico da gota inclinada aumenta com a diminuição de ΔW . Quanto menor ΔW e $\Delta\theta$, menor a distância entre os pontos e maior a precisão na simulação da superfície da gota inclinada. Entretanto, a diminuição de ΔW resulta na simulação

de um maior número de pontos ao longo da superfície, elevando o custo computacional e o tempo de execução do algoritmo.

De forma a obter um algoritmo que resultasse em um melhor compromisso entre precisão e tempo de execução, diversas simulações foram realizadas. Concluiu-se que a melhor estratégia é adotar diferentes valores de incremento ao longo das iterações, diminuindo o valor de ΔW à medida que se afasta do ápice da gota. O uso de dois incrementos com valores distintos, ΔW_{ini} e ΔW_{aft} , demonstrou ser suficiente para o alcance da precisão reportada nos resultados de Larkin (1967). Assim, o algoritmo inicia com um incremento de ΔW_{ini} e após o alcance de uma determinada distância axial do ápice da gota, W_{ini} , o incremento é modificado para ΔW_{aft} .

É importante destacar que os valores ótimos de ΔW_{ini} , W_{ini} e ΔW_{aft} podem mudar de acordo com os parâmetros que definem a forma da gota (c , b , CA e α). Os valores de ΔW_{ini} , W_{ini} e ΔW_{aft} podem ser alterados diretamente no código do ZeDropSIM.

As iterações são encerradas quando ΔCA exibe um valor, em módulo, inferior ou igual a tolerância pré-determinada ($|\Delta CA| \leq tolCA$).

Ao final, propriedades importantes da gota são calculadas para os perfis teóricos da gota obtidos em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, como: (i) diâmetro molhado (d_w), (ii) altura da gota (h), (iii) ângulo de contato máximo (CA_{max}), (iv) ângulo de contato mínimo (CA_{min}), (v) área superficial da gota (A) e (vi) volume da gota (V).

Uma gota de líquido colocada sobre uma superfície sólida horizontal é sustentada pela força de pressão exercida pelo sólido em resposta ao seu peso. Conforme a superfície sólida é inclinada, uma componente do peso da gota aparece ao longo do plano na direção descendente. Esta força é equilibrada pela tensão superficial que atua ao longo da linha de contato tripla na qual a interface líquido-vapor intercepta o sólido. À medida que o ângulo de inclinação aumenta, pode-se atingir um valor crítico, além do qual a componente de peso da gota não pode mais ser suportado pela tensão superficial, perturbando o equilíbrio estático e resultando na descida da gota pela superfície inclinada (Brown et al., 1980).

Diante disso, é importante destacar que o algoritmo aqui descrito é capaz de simular a forma da gota inclinada para os estados de equilíbrio do sistema. Caso a combinação de parâmetros informada (c , b , CA e α) leve a uma forma da gota que

ultrapasse os limites de estabilidade do sistema, o ZeDropSIM não conseguirá obter o perfil teórico e resultará em erro.

2.2.5.3. Validação

Para a validação do algoritmo desenvolvido para a simulação do perfil teórico de gotas inclinadas, os resultados obtidos foram comparados aos apresentados por Larkin em seus artigos (Larkin, 1967; McGrew & Larkin, 1966). Para a comparação, usou-se dados da gota e parâmetros de execução semelhantes aos usados por Larkin, sendo esses: $Bo = 0,8$, $\alpha = 90^\circ$, $\Delta W = 0,001$ e $N = 13$.

As **Figuras 2.17-2.19** apresentam gráficos contendo os resultados encontrados por Larkin e usando o ZeDropSIM para diversas propriedades importantes da gota ao longo do eixo W . Os resultados encontrados pelo ZeDropSIM praticamente se sobrepõem aos apresentados por Larkin. Coeficientes de correlação (R^2) bem próximos a 1 foram obtidos para todas as propriedades comparadas (**Tabela 2.1**), validando o uso do ZeDropSIM para a simulação de perfil teórico de gotas inclinadas.

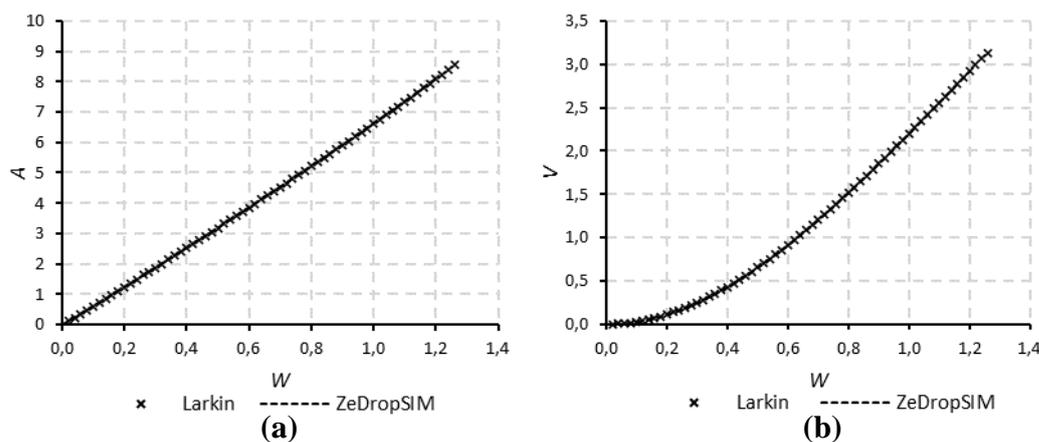


Figura 2.17. (a) Área superficial (A) e (b) volume da gota (V) obtidos ao longo do eixo W por Larkin e com o uso do ZeDropSIM.

Como já previsto em Larkin, (1967), instabilidades na execução dos cálculos foram observadas quando um número de pontos maior que 13 foi usado ao longo do eixo θ ($N > 13$). Assim, existe um limite inferior para o tamanho do incremento $\Delta\theta$. Embora pareça um número pequeno de pontos para representar a forma da gota, resultados similares foram obtidos usando 9, 11 e 13 pontos, sugerindo que a limitação em $\Delta\theta$ não é significativa para alterar as propriedades obtidas ao longo de $\theta = 0^\circ$, 90° , θ_0 e 180° .

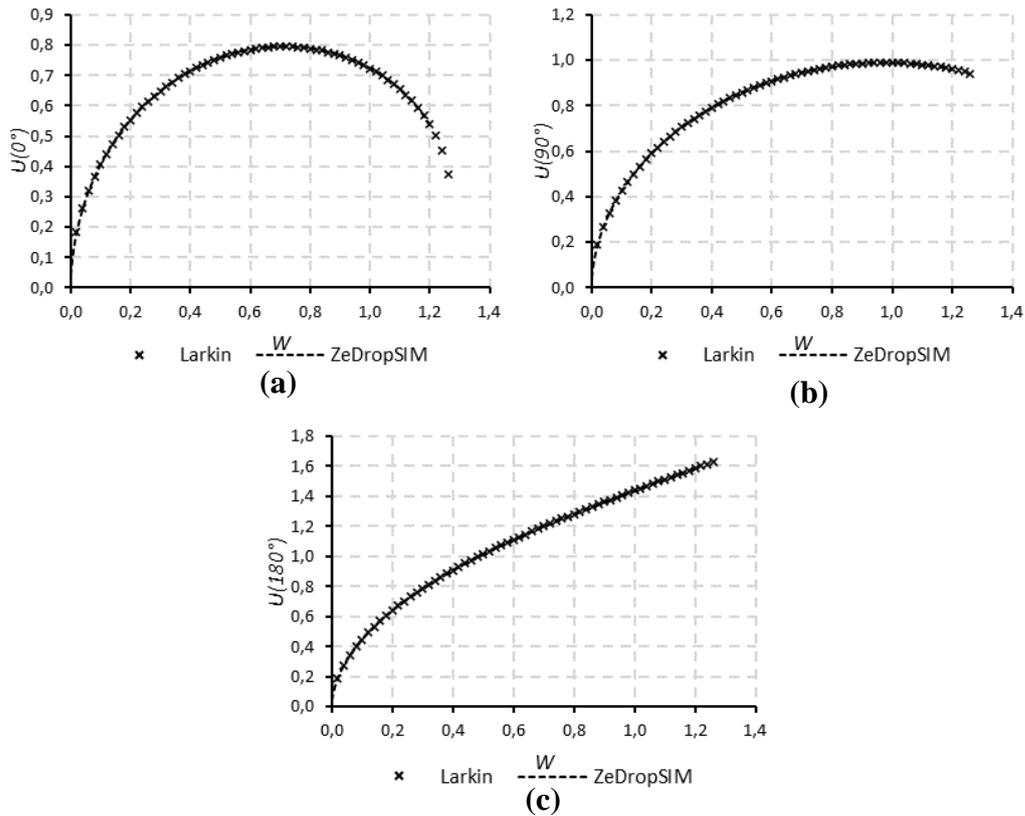


Figura 2.18. Raio adimensional (U) obtidos para (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 90^\circ$ e (c) $\theta = 180^\circ$ ao longo do eixo W por Larkin e com o uso do ZeDropSIM.

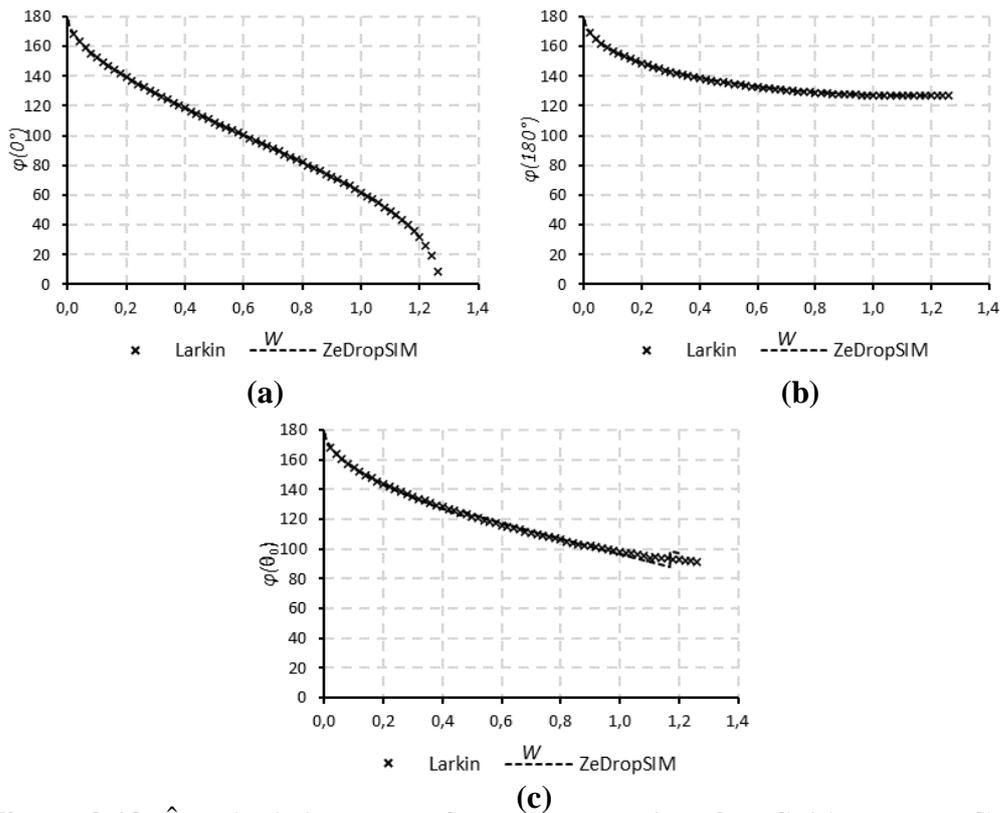


Figura 2.19. Ângulo de interseção formado entre a interface fluida e a superfície sólida (φ) obtidos para (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 180^\circ$ e (c) $\theta = \theta_0$ ao longo do eixo W por Larkin e com o uso do ZeDropSIM.

Tabela 2.1. Correlação encontrada entre os resultados obtidos por Larkin e com o uso do ZeDropSIM.

Gráfico	R	R^2
$W \times V$	0,9996	0,9993
$W \times A$	0,9999	0,9998
$W \times U(0^\circ)$	0,9997	0,9994
$W \times U(90^\circ)$	0,9999	0,9998
$W \times U(180^\circ)$	0,9999	0,9998
$W \times \varphi(\theta_0)$	0,9998	0,9996
$W \times \varphi(0^\circ)$	0,9998	0,9997
$W \times \varphi(180^\circ)$	1,0000	1,0000

2.2.6. Simulação de imagens

Os métodos ópticos possuem como principal objeto de análise a imagem da gota. Seja pela identificação manual de pontos importantes ao longo do perfil da gota ou automática de todo o perfil da gota, propriedades interfaciais, como tensão superficial do líquido (γ_{lv}) e ângulo de contato (CA), podem ser determinadas. Além dos erros inerentes aos procedimentos de identificação do perfil, determinação da forma da gota e/ou definição de pontos chaves, a qualidade da imagem possui grande influência na acurácia e precisão das propriedades interfaciais medidas.

Diversos fatores experimentais influenciam na medição de γ_{lv} e CA . Muitos são conhecidos, porém de difícil controle. Isto torna difícil o uso de imagens reais como padrão para a medição de propriedades interfaciais. Não se consegue isolar os efeitos dos diversos fatores experimentais e as medições obtidas não podem ser ratificadas analiticamente. Assim, para a avaliação da acurácia de novos procedimentos e instrumentos que usam do método óptico para a determinação de propriedades interfaciais, emprega-se imagens sintéticas.

As imagens sintéticas são geradas artificialmente a partir de um perfil teórico de gota utilizando-se de alguma metodologia para a criação da imagem digital. Como visto anteriormente, o perfil teórico de uma gota pode ser obtido por relações geométricas ou sistema de equações derivados de parâmetros que governam a forma da gota. Para a criação da imagem é necessário definir a relação a ser usada para a representação do perfil teórico no espaço discreto da imagem digital, considerando sua resolução espacial e níveis de intensidade.

A resolução espacial refere-se ao tamanho do menor detalhe discernível em uma imagem, conhecido como *pixel* (Gonzalez & Woods, 2018). A resolução espacial é definida por meio da indicação das resoluções horizontal e vertical, e.g., 1024x768, que indica que a imagem possui 1024 e 768 *pixels* ao longo de sua largura e altura, respectivamente. Os níveis de intensidade estão relacionados a profundidade de bits (Gonzalez & Woods, 2018). A profundidade de bits define o número de bits (n) que serão usados para armazenar os níveis de intensidade em cada *pixel*. Cada bit é capaz de armazenar uma informação binária (0 ou 1).

Costumam-se gerar imagens sintéticas binárias ou imagens sintéticas em tons de cinza. As imagens sintéticas binárias possuem uma profundidade de bits igual a 1, assim possuem *pixels* com dois valores possíveis de intensidade: 0 (preto) ou 1 (branco). Já as imagens sintéticas em tons de cinza possuem uma profundidade de bits igual a 8, podendo cada pixel assumir 2^8 ou 256 valores possíveis de cinza.

2.2.6.1. Imagens sintéticas binárias

Nas imagens sintéticas binárias, os pixels de fundo têm sua intensidade definida como 1 (branco), enquanto os pixels pertencentes aos objetos de interesse recebem o valor 0 (preto), ou vice-versa. A simulação de imagens sintéticas binárias de gotas é geralmente empregada para a avaliação dos métodos de detecção de contorno, identificação de pontos chave e determinação das propriedades interfaciais sem considerar os efeitos de qualidade da imagem.

Na imagem binária, as transições nos contornos são abruptas, facilitando a detecção do perfil da gota e identificação dos pontos de contato (Busoni et al., 2001). Assim, consegue-se restringir a avaliação da acurácia e sensibilidade nas medições aos efeitos dos parâmetros que governam a forma da gota e a metodologia empregada para a determinação das propriedades interfaciais.

A **Figura 2.20** apresenta um fluxograma genérico do algoritmo usado para a obtenção de imagens sintéticas binárias no programa ZeDropSIM. Dependendo da configuração da gota, ações específicas devem ser empregadas para a inserção de perfis adicionais na imagem ou alcance de posicionamento particular da gota. Por exemplo, para gotas sésseis e inclinadas, é necessário a inserção do perfil do substrato sólido na imagem, para gotas pendentes e sésseis, pode-se inserir o perfil

da agulha na imagem e, particularmente, para gotas inclinadas, existe uma possível demanda de rotação do perfil teórico da gota.

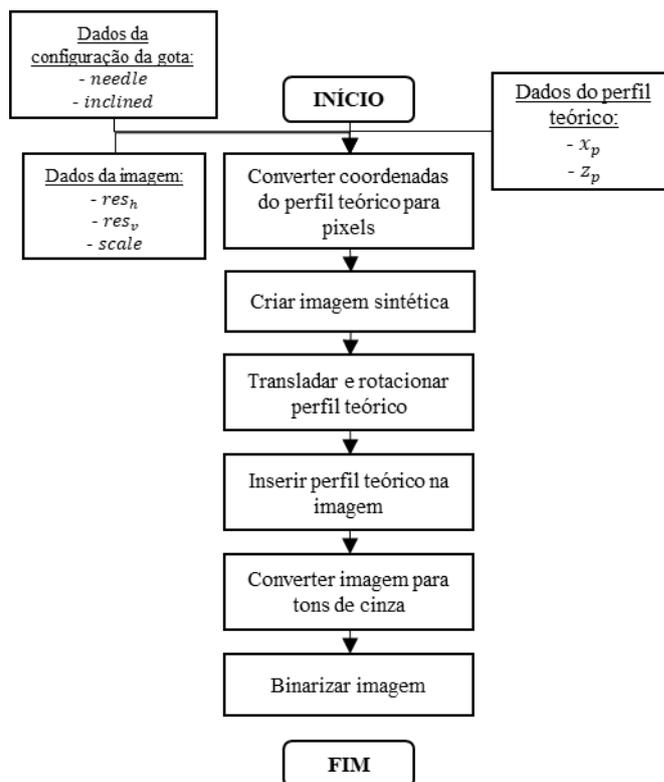


Figura 2.20. Fluxograma genérico do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a geração de imagens sintéticas binárias.

Para a geração de imagens sintéticas binárias são necessários a inserção dos dados do perfil teórico, da imagem e da configuração da gota. Os dados do perfil teórico resumem-se as coordenadas do perfil da gota (x_p, z_p) , os dados da imagem contemplam o fator de escala (*scale*) e a resolução espacial ($res_h \times res_v$), e os dados da configuração da gota relacionam-se a opções de representação disponíveis para certas configuração da gota, como possibilidade de inserção da agulha (*needle*) ou nivelamento da gota inclinada (*inclined*).

As coordenadas do perfil teórico da gota são informadas em unidade de comprimento. Para a inserção na imagem, é necessário que o perfil teórico seja convertido para unidade de imagem (*pixel*). Assim, o fator de escala (*scale*) é usado. O fator de escala estabelece a relação entre unidade da imagem (*pixel*) e a unidade de comprimento. É necessário que o fator de escala seja informado em *pixels/mm*.

Para a criação da imagem sintética, as funções *ones* e *uint8* do *Matlab* são empregadas. Primeiramente, a função *ones* é usada para a criação de uma matriz

identidade de tamanho igual a resolução espacial informada ($res_h \times res_v$). Em seguida, a função *uint8* é usada para transformar a matriz criada em uma imagem com profundidade de 8-bits.

Dependendo da configuração da gota, os perfis teóricos necessitam ser transladados ou rotacionados antes da inserção na imagem. Esta etapa visa a obtenção de imagens sintéticas com disposição da gota mais verossímil a imagens capturadas durante experimentos reais. No caso de gotas pendentes, o perfil da gota é posicionado próximo a borda superior da imagem. Caso tenha-se optado por exibir também a agulha, o perfil da gota é centralizado na imagem, sendo o perfil da agulha prolongado até a borda superior da imagem. No caso de gotas sésseis, usa-se uma altura de substrato sólido aparente na imagem fixa ($h_{substrato}$), sendo o perfil da gota posicionado logo acima da superfície do substrato sólido. Caso a agulha também necessite ser exibida, seu perfil é inserido logo acima do ápice da gota, sendo estendido até a borda superior da imagem. No caso de gotas inclinadas, caso se deseje exibir uma imagem com a gota e o substrato sólido adequadamente inclinados, necessita-se rotacionar ambos os perfis de acordo com o ângulo de inclinação simulado (α). O perfil da gota inclinada é centralizado na imagem.

A função *insertShape* do *Matlab* é usada para a inserção dos perfis na imagem. A função *insertShape* permite desenhar formas específicas na imagem, substituindo os valores dos *pixels* nos pontos desejados. O argumento *FilledPolygon* é usado para a inserção de um polígono preenchido correspondente ao perfil teórico da gota, enquanto o argumento *FilledRectangle* é empregado para a inserção de um retângulo preenchido correspondente ao substrato sólido ou à agulha.

Dada a definição inicial do tipo da imagem em *uint8*, esta contém três canais de intensidade. Assim, para obter uma imagem binária, é necessário a conversão inicial da imagem para tons de cinza, com apenas um canal de intensidade e, posteriormente, sua binarização. As funções *rgb2gray* e *imbinarize* são usadas para a conversão para tons de cinza e binarização, respectivamente.

A **Figura 2.21** apresenta exemplos de imagens sintéticas binárias obtidas para todas as configurações de gotas disponíveis no ZeDropSIM.

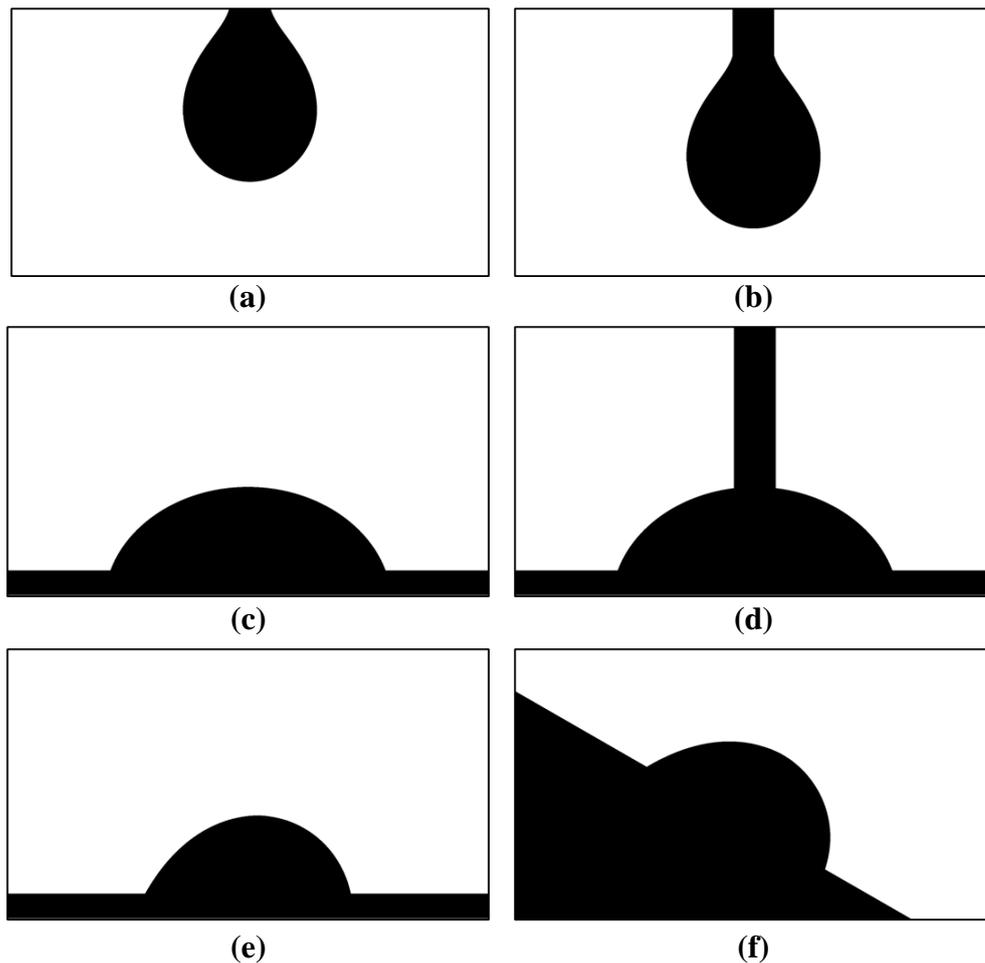


Figura 2.21. Imagens sintéticas binárias obtidas com o uso do ZeDropSIM para diferentes configurações de gota: gota pendente (a) sem e (b) com agulha, gota séssil (c) sem e (d) com agulha, e gota inclinada (e) nivelada e (f) inclinada.

2.2.6.2. Imagens sintéticas em tons de cinza

Embora o uso de imagens sintéticas binárias permita uma avaliação preliminar do método ou instrumento usado para a medição das propriedades interfaciais, está longe de simular todos os efeitos contidos em uma imagem crua capturada da gota durante um ensaio real.

Em experimentos envolvendo o uso de métodos ópticos, geralmente, imagens em tons de cinza com profundidade de 8-bits, i.e., com 256 níveis possíveis de intensidade de cinza, são capturadas. Ao contrário das imagens binárias, estas não apresentam uma transição abrupta nos contornos e são afetadas por diversos fatores experimentais. Por exemplo, a condição de luminosidade pode influenciar de maneira significativa a qualidade da imagem, tornando desafiadora uma detecção acurada do perfil da gota e discriminação dos pontos chave.

Com isso, é necessário que imagens sintéticas em tons de cinza também possam ser geradas para a avaliação do efeito dos diversos fatores envolvidos em um experimento real e análise de robustez dos instrumentos e métodos usados para a medição das propriedades interfaciais.

Para a simulação de imagens sintéticas em tons de cinza, o programa ZeDropSIM segue o procedimento proposto em Cabezas et al. (2007). O procedimento baseia-se em duas suposições: (i) o perfil contínuo de intensidade de cinza ao longo do eixo normal ao contorno da interface é dado pela função sigmoide (Boltzmann) e (ii) o valor da função de intensidade de cinza $I(i, j)$ pode ser calculada como a média espacial de uma função contínua de intensidade de cinza sobre a área do pixel $I(i, j)$. A validade da primeira suposição é apoiada por observações experimentais (Cabezas et al., 2007; Song & Springer, 1996b)(Figura 2.22). A segunda suposição é uma idealização do processo de quantização que ocorre no sensor óptico (Cabezas et al., 2007; Ferrera et al., 2007).

Matematicamente, uma imagem digital de 8-bits em tons de cinza é definida pela matriz de intensidade de imagem $I(i, j)$, tendo um valor entre 0 (preto) e 255 (branco) para cada pixel (i, j) . Os eixos i e j correspondem aos eixos horizontal e vertical da imagem, respectivamente. O valor do pixel $I(i, j)$ pode ser visto como a média espacial de uma função contínua de intensidade de cinza sobre a área do pixel (i, j) (Cabezas et al., 2007).

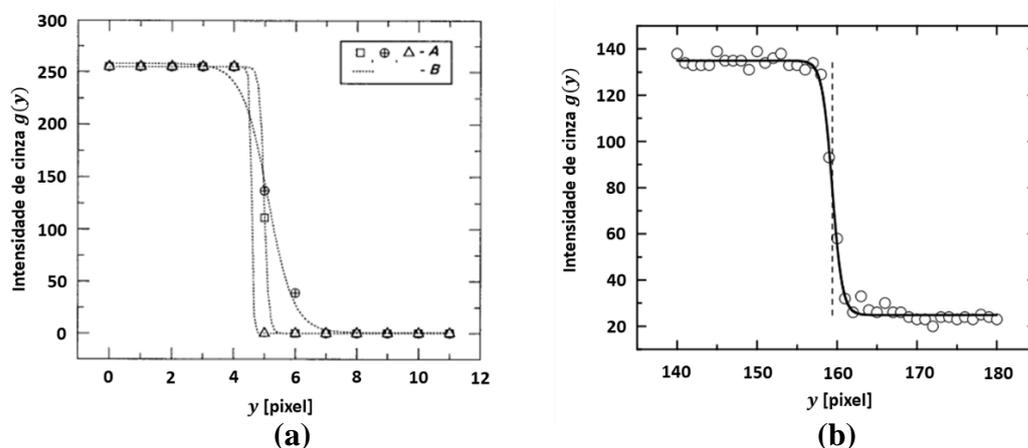


Figura 2.22. Perfil de intensidade de cinza obtido ao longo do eixo normal de um determinado ponto pertencente ao contorno da interface. (a) Perfil de intensidade medido (A) e ajuste da função sigmoide (Boltzmann) (B) (modificado de (Song & Springer, 1996b)). (b) Linha sólida representa o ajuste não-linear da função sigmoide (Boltzmann) (modificado de (Cabezas et al., 2007)).

O perfil contínuo de intensidade de cinza ao longo do eixo y , normal ao contorno da interface, pode ser dado pela função sigmoide (Boltzmann) (Cabezas et al., 2007; Song & Springer, 1996b):

$$g(y) = \frac{g_1 - g_2}{1 + \exp\left(\frac{y - y_0}{W}\right)} + g_2 \quad (2.59)$$

onde g_1 e g_2 correspondem aos valores de cinza no platô dos dois lados do contorno, W é uma medida de largura do contorno e y_0 é o ponto médio do perfil que se assume ser correspondente à posição da interface.

O procedimento proposto em Cabezas et al. (2007) pode ser resumido em 3 etapas: (i) definição dos pontos normais ao contorno da interface, (ii) atribuição de intensidade aos pontos de acordo com a função sigmoide (Boltzmann) e (iii) determinação da intensidade de cinza de cada pixel da imagem. A **Figura 2.23** exhibe desenhos esquemáticos de cada etapa.

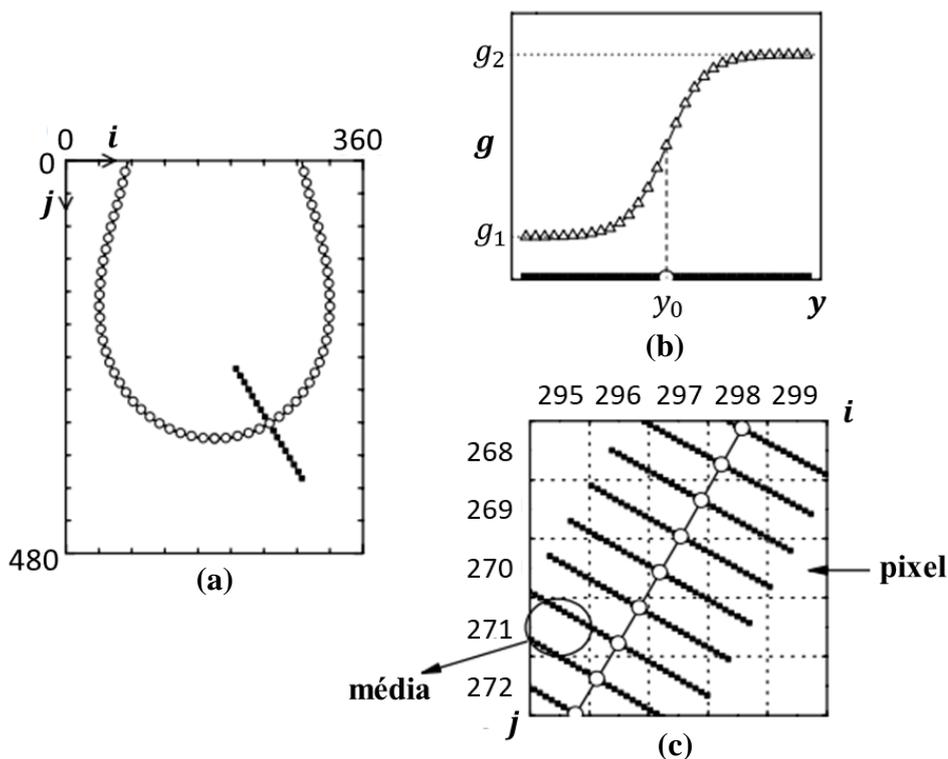


Figura 2.23. Desenhos esquemáticos das etapas envolvidas no procedimento proposto por Cabezas et.al. (a) Definição dos pontos normais, (b) cálculo da intensidade e (c) determinação da intensidade de cinza de cada pixel (modificado de (Cabezas et al., 2007)).

Para cada ponto (x_p, z_p) pertencente ao perfil teórico, define-se um conjunto de n_{normal} pontos $\{(x_n, z_n)\}$ separados por uma distância constante de $W/2$ ao longo da direção normal ao contorno da interface em (x_p, z_p) (**Figura 2.23a**).

Atribui-se um valor de cinza, de acordo com a eq. (2.59), para cada ponto (x_n, z_n) (**Figura 2.23b**). Localiza-se os conjuntos de pontos $\{(x_n, z_n)\}$ assumindo-se que o perfil da gota está centrado horizontalmente e seu eixo vertical coincide com o da imagem. Então, o valor de intensidade de cinza $I(i, j)$ em cada pixel (i, j) é calculado considerando a média dos valores de cinza correspondentes aos pontos (x_n, z_n) presentes naquele pixel (**Figura 2.23c**). Os pixels que não contém nenhum dos pontos (x_n, z_n) calculados, recebem o valor de cinza g_1 , caso pertençam à gota, e g_2 , caso contrário. Em todos os casos, os valores são arredondados para o número inteiro mais próximo (Cabezas et al., 2007).

A **Figura 2.24** apresenta um fluxograma genérico do algoritmo usado no ZeDropSIM para a simulação de imagens em tons de cinza de diferentes configurações de gota. Assim, como no caso da simulação de imagens binárias, dependendo da configuração da gota, ações específicas são adicionadas ao algoritmo para a obtenção de imagens sintéticas em tons de cinza que se assemelham às imagens reais capturadas.

Para a geração de imagens sintéticas em tons de cinza é requerida a inserção dos dados do perfil teórico, da imagem, da iluminação e da configuração da gota. Os dados do perfil teórico resumem-se as coordenadas do perfil teórico da gota (x_p, z_p) , os dados da imagem contemplam o fator de escala (*scale*) e a resolução espacial ($res_h \times res_v$), os dados de iluminação incluem os parâmetros necessários para o cálculo dos valores de cinza ao longo da interface (n_{normal} , W , g_1 e g_2) e os dados da configuração da gota relacionam-se a opções de representação disponíveis para certas configuração da gota, como possibilidade de inserção da agulha (*needle*) ou nivelamento da gota inclinada (*inclined*).

Inicialmente, o perfil teórico é convertido para unidades de imagem, sendo usado o fator de escala (*scale*). O fator de escala deve ser informado em pixels/mm.

O vetor normal a cada ponto pertencente ao perfil teórico (x_p, z_p) é calculado, sendo definidos os pontos normais (x_n, z_n) ao longo de toda a interface da gota de acordo com n_{normal} e W . De posse das coordenadas de todos os pontos normais (x_n, z_n) , atribui-se os valores de cinza de acordo com a função sigmóide de Boltzmann (eq. (2.59)). É importante destacar que esse processo é conduzido para todos os perfis que serão inseridos na imagem. Assim, em configurações de gota

que contenham substrato sólido e agulha, esse procedimento é conduzido ao longo de suas interfaces.

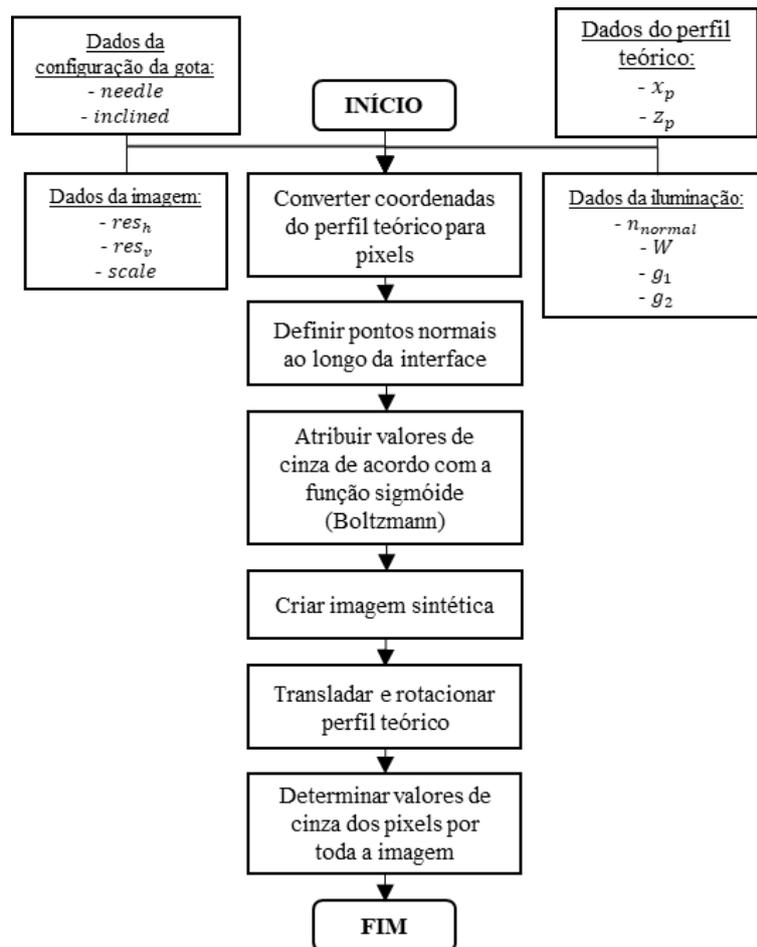


Figura 2.24. Fluxograma genérico do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a geração de imagens sintéticas em tons de cinza.

As funções *ones* e *uitn8*, do *Matlab*, são usadas para a criação da imagem sintética em imagens de cinza. A função *ones* é usada para a criação de uma matriz identidade de tamanho igual a resolução espacial informada ($res_h \times res_v$). Em seguida, a função *uitn8* é usada para gerar uma imagem em tons de cinza, com profundidade de 8-bits, a partir da matriz criada.

Dependendo da configuração da gota, os perfis teóricos necessitam ser transladados ou rotacionados antes da inserção na imagem. Esta etapa visa a obtenção de imagens sintéticas com disposição da gota mais verossímil a imagens capturadas durante experimentos reais. As operações realizadas aqui são similares as já descritas para a geração de imagens sintéticas binárias.

Com os perfis inseridos na imagem, determina-se os valores de cinza dos *pixels*. É realizada uma varredura por toda a imagem. Nos *pixels* em que se tem

pontos dos perfis previamente determinados, determina-se o valor de cinza pela média dos valores de cinza correspondentes aos pontos dos perfis presentes. Enquanto nos *pixels* em que não se tem pontos dos perfis presentes, atribui-se o valor g_1 , caso o pixel seja interno ao perfil, e g_2 , caso o pixel pertença ao fundo da imagem.

A **Figura 2.25** apresenta imagens sintéticas em tons de cinza obtidas para todas as configurações de gota disponíveis no ZeDropSIM. Para a simulação dessas imagens, considerou-se um $n_{normal} = 31$, $W = 1,8 \text{ pixel}$, $g_1 = 60$ e $g_2 = 220$. A **Figura 2.26** mostra o perfil de intensidade obtido ao longo da normal em um ponto do contorno da **Figura 2.25c**.

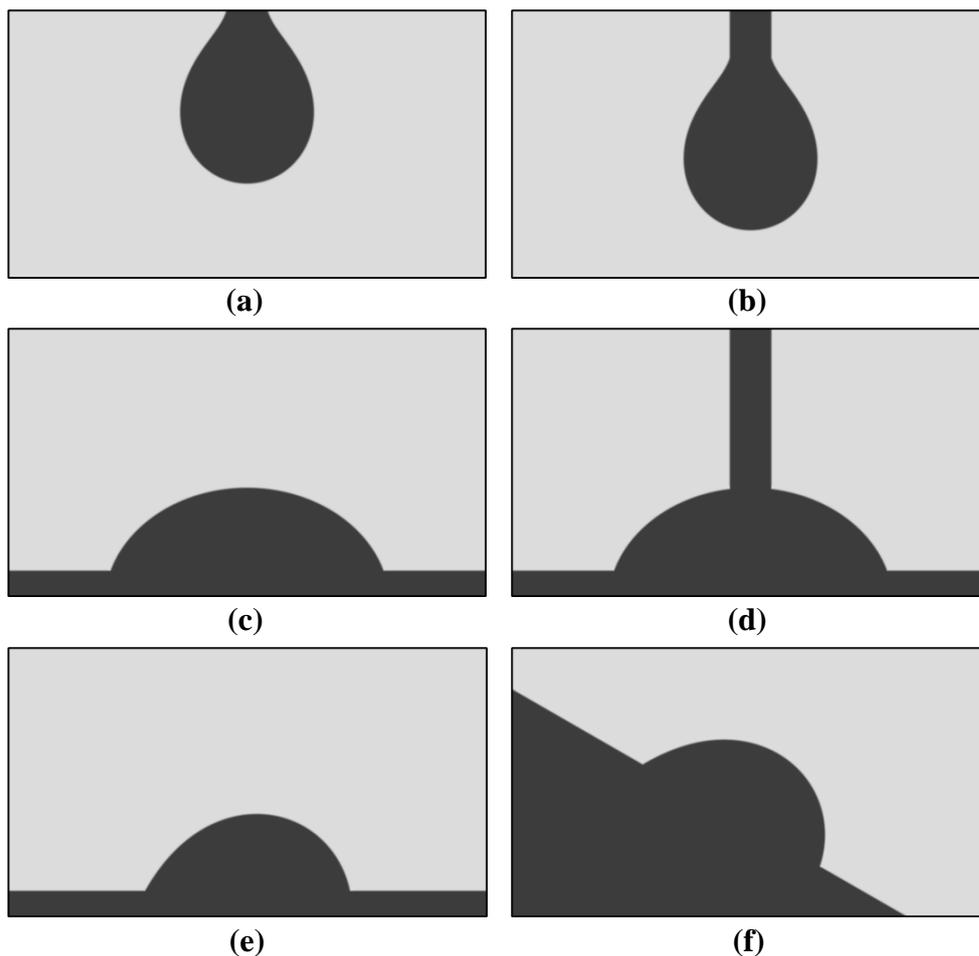


Figura 2.25. Imagens sintéticas em tons de cinza obtidas com o uso do ZeDropSIM para diferentes configurações de gota: gota pendente (a) sem e (b) com agulha, gota séssil (c) sem e (d) com agulha, e gota inclinada (e) nivelada e (f) inclinada.

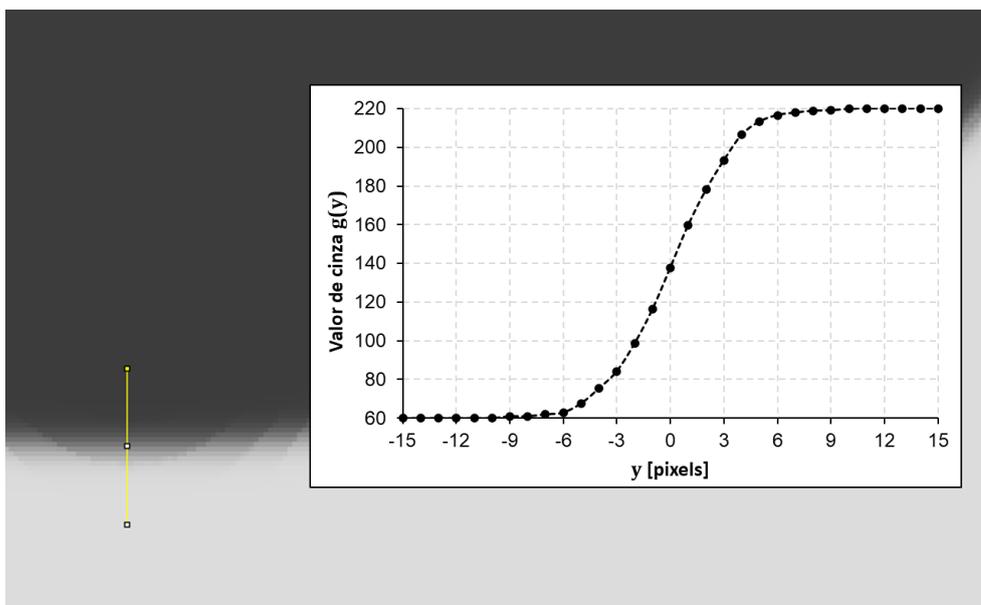


Figura 2.26. Perfil de intensidade obtido ao longo da normal a um ponto pertencente ao contorno da gota da **Figura 2.25c**.

2.2.7. Simulação da superfície 3D da gota

Embora diversos fatores experimentais possam ser estudados analisando-se o perfil teórico da gota, certos efeitos só conseguem ser percebidos conhecendo-se toda a superfície tridimensional (3D) da gota.

O perfil teórico é obtido partindo do pressuposto que o observador está posicionado perpendicularmente a esse. Assim, mesmo que condições de luminosidade sejam simuladas, i.e., imagens sintéticas em tons de cinza, a limitação do posicionamento do observador impede uma análise plena do efeito de diferentes fatores experimentais, como por exemplo, reflexão e refração ao longo da superfície da gota, difração próximo a linha de contato tripla e distorções decorrentes da mudança do ângulo de visão.

Com isso, além da geração de imagens sintéticas, o programa ZeDropSIM permite a simulação da superfície 3D da gota. Essa opção é disponível para as configurações de gota sésil e pendente. A pressuposição de axissimetria nessas configurações, permite a obtenção da superfície 3D por meio da revolução do perfil teórico da gota. Em ambos os casos, a simulação da superfície pode incluir o dispositivo de suporte da gota, e.g., agulha.

A **Figura 2.27** apresenta o fluxograma do algoritmo usado no ZeDropSIM para a simulação da superfície 3D da gota.

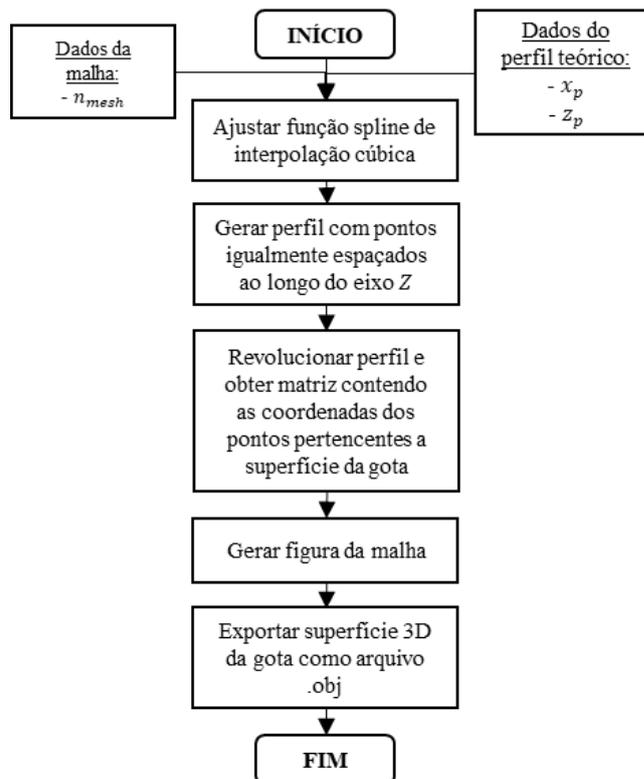


Figura 2.27. Fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para simulação da superfície 3D da gota.

Como parâmetros de entrada têm-se os dados do perfil teórico (x_p, z_p) e os dados da malha (n_{mesh}). n_{mesh} corresponde ao número de pontos a serem usados axialmente e circunferencialmente para a geração da malha. Quanto maior n_{mesh} , maior será a resolução da superfície 3D da gota simulada.

Para gotas axissimétricas, o perfil teórico é obtido pela solução de um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO) (eqs. (2.24-2.26)). As equações são integradas simultaneamente ao longo do comprimento de arco (S), resultando nas coordenadas do perfil teórico da gota (X, Z). Um passo constante, ao longo do comprimento de arco, é usado para a integração.

Entretanto, para a revolução do perfil teórico, é necessário que os pontos que compõem o perfil estejam igualmente espaçados ao longo da direção axial (eixo Z). Para isso, primeiramente, ajusta-se um modelo aos dados do perfil teórico (x_p, z_p) de forma a encontrar o melhor conjunto de parâmetros que descreve a relação entre as coordenadas do perfil. A função *fit*, do *Curve Fitting Toolbox* do *Matlab* é empregada, sendo usado um modelo *spline* de suavização (*smoothingspline*). De posse da relação entre as coordenadas do perfil ($r = f(z)$), o perfil teórico é

reconstruído, obtendo-se os valores de r para n_{mesh} pontos igualmente espaçados ao longo do eixo Z (**Figura 2.28**).

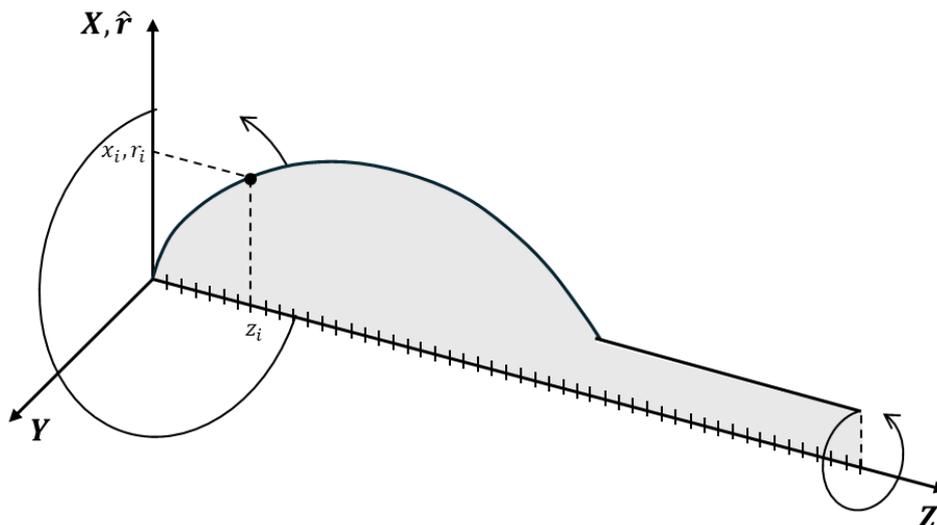


Figura 2.28. Desenho esquemático da revolução do perfil teórico de uma gota pendente com agulha para a obtenção da superfície 3D.

Usando a função *cylinder*, do *Matlab*, o perfil teórico é rotacionado, retornando as coordenadas (x, y, z) dos pontos da superfície da gota. O número de pontos usados para descrever a superfície da gota ao longo da circunferência de rotação é definido por n_{mesh} .

Ao final, uma figura da malha (**Figura 2.29a**) é gerada e um arquivo *.obj* da superfície 3D da gota é exportado (**Figura 2.29b**). Para a geração da malha, a função *mesh* é usada, enquanto para a criação do arquivo *.obj*, a função *saveobjmesh* é empregada. A função *mesh* pertence a biblioteca padrão do *Matlab* e permite a criação de uma representação gráfica de uma malha dadas as coordenadas da superfície. A função *saveobjmesh* pode ser encontrada em Sandberg (2002). Ela foi criada com o intuito de exportar malhas obtidas no *Matlab* para o formato *Alias/Wavefront OBJ*. O formato *obj* é simples, contendo o mínimo de informações necessárias para a renderização da superfície 3D. Pode ser lido por diversos programas, permitindo uma análise mais sofisticada da gota.

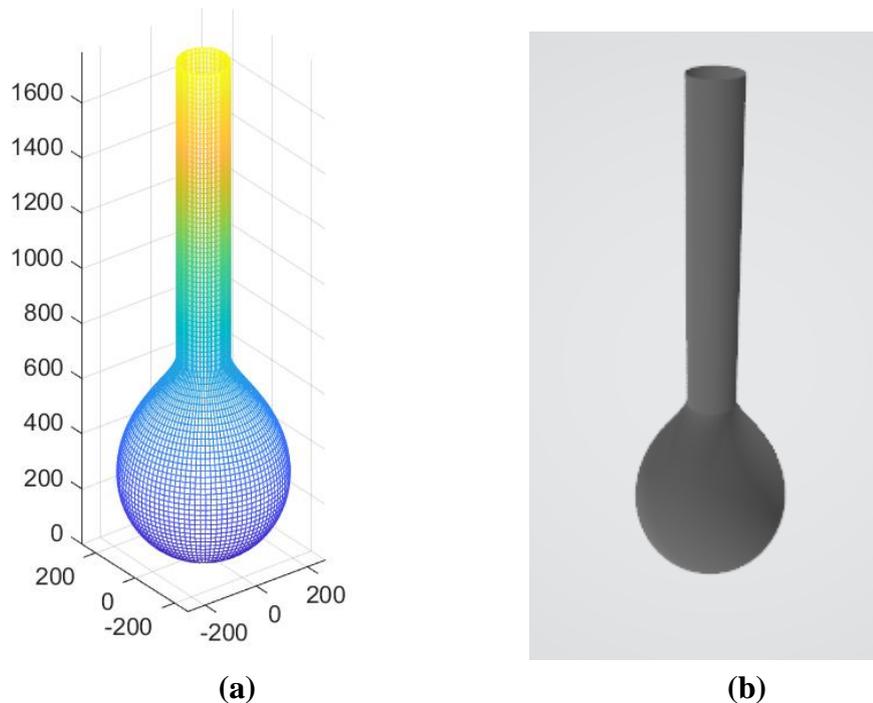


Figura 2.29. (a) Representação gráfica da malha da superfície de uma gota pendente com agulha (n_{mesh}) e (b) visualização 3D do arquivo .obj exportado.

2.2.8. Simulação de fontes de erro

Denomina-se fontes de erros qualquer fator que, agindo sobre o processo de medição, origina erros de medição (Albertazzi & de Sousa, 2018).

Os erros podem ser atribuídos a diversas origens (Leta et al., 2016). Sistemas de medição sempre apresentam erros, em maior ou menor grau, sejam eles originados pelo próprio sistema de medição ou decorrentes da ação de várias grandezas de influências externas. Imperfeições do sistema de medição, limitações do operador e influências das condições ambientais podem induzir erros de medição, independentemente de sua qualidade (Albertazzi & de Sousa, 2018).

As várias fontes de erros que afetam o processo de medição podem gerar erros sistemáticos e/ou erros aleatórios. A regularidade com que cada fonte de erros age sobre o processo de medição define o tipo de erro resultante. Se a ação ocorre de maneira variada e imprevisível, erros aleatórios fatalmente estarão presentes. Porém, se a ação é regular e perfeitamente previsível, uma parcela de erros sistemáticos é predominante. É muito comum que as fontes de erros gerem componentes sistemáticos e aleatórios simultaneamente (Albertazzi & de Sousa, 2018).

Indesejável, mas inevitável, o erro de medição não pode ser ignorado. Deve-se encontrar caminhos que possibilitem conviver e delimitar a ação dos erros. A plena caracterização dos erros, entendimento de sua natureza e de suas causas, nas situações em que o sistema de medição é empregado, são condições necessárias para que resultados confiáveis sejam obtidos (Albertazzi & de Sousa, 2018).

Em um processo de medição é sempre bom que se conheça os erros envolvidos. A simulação de fontes de erro é importante por duas razões: (i) permite a simulação de condições experimentais que comumente aparecem na prática e (ii) permite avaliar a robustez do sistema de medição (Atae-Allah et al., 2001).

Em relação a análise de imagens digitais, os fatores experimentais que influenciam no processo de medição podem ser classificados em duas categorias principais: (i) aqueles relacionados ao processo de calibração e (ii) aqueles relacionados à qualidade das imagens. Com relação ao processo de calibração, os erros podem ser decorrentes da determinação da ampliação da câmera, da razão de aspecto (proporção) do *pixel* e do ângulo de desalinhamento da câmera. No que se refere a qualidade da imagem, erros podem surgir devido a variações de foco, iluminação e a presença de ruídos (Cabezas et al., 2007; Neumann et al., 2010).

O programa ZeDropSIM permite a simulação de diferentes fontes de erro. As fontes de erro são simuladas separadamente, sendo possível o controle independente de suas intensidades. Os efeitos dos erros são adicionados às imagens em tons de cinza. É possível a simulação de fontes de erros em todas as configurações de gota disponíveis pelo programa (gotas pendente, séssil e inclinada).

Nove fontes de erro podem ser analisadas, são essas: (i) nitidez da borda, (ii) desalinhamento vertical da câmera, (iii) perturbação normal ao perfil da gota, (iv) falta de contraste, (v) iluminação não-uniforme, (vi) ruído uniforme aleatório, (vii) ruído gaussiano, (viii) ruído de impulso (sal-pimenta) e (ix) gotículas satélite. A simulação de cada fonte de erro envolve peculiaridades, portanto, maiores detalhes sobre cada uma delas são dados a seguir.

2.2.8.1. Nitidez da borda

Uma borda ideal é caracterizada por uma função degrau dos níveis de cinza em relação ao vetor normal que passa através dela. No caso ideal, a localização da

borda é bem definida (nítida), sendo sua posição dada pelo pixel em que os níveis de cinza começam a variar. Entretanto, na prática, as bordas em uma imagem de gota não são nítidas. Sua localização, geralmente, se espalha por vários pixels, dependendo das condições de iluminação, foco e ampliação da imagem. A falta de nitidez gera dificuldades na determinação exata da localização da borda promovendo erros de medição das propriedades interfaciais (Cabezas et al., 2007).

A falta de nitidez da borda pode ser simulada pela variação da largura da transição dos níveis de cinza em relação a normal ao longo dos pontos que compõem a borda. A intensidade do erro produzido pode ser controlada pelo parâmetro de largura da borda, W (Cabezas et al., 2007).

A **Figura 2.30** apresenta o fluxograma do algoritmo usado no ZeDropSIM para a simulação de falta de nitidez da borda.

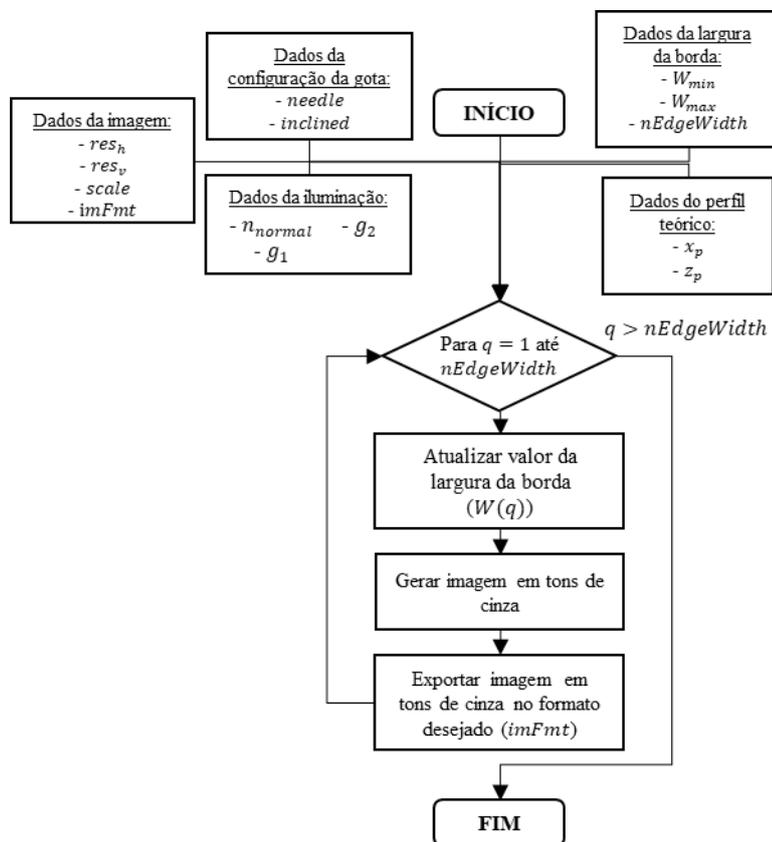


Figura 2.30. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de falta de nitidez da borda.

Inicialmente, dados do perfil teórico, dados da imagem, dados da configuração da gota, dados da iluminação e dados da largura da borda devem ser informados. O algoritmo permite a simulação de variados níveis de falta de nitidez para dado perfil teórico. Para isso, deve-se inserir a largura da borda mínima (W_{min})

e máxima (W_{max}), assim como o número de níveis de largura da borda ($nEdgeWidth$) que se deseja simular.

O algoritmo é composto de um *loop* principal em que os valores de largura da borda (W) vão sendo atualizados até que todos os níveis de largura da borda ($nEdgeWidth$) tenham sido simulados. Para cada valor de W , uma imagem em tons de cinza é gerada e exportada no formato desejado. Os dados de configuração da gota, da imagem e da iluminação informados inicialmente, definem as características da imagem em tons de cinza gerada. A geração da imagem em tons de cinza segue o algoritmo já apresentado na seção de simulação de imagens em tons de cinza (**Figura 2.24**).

A **Figura 2.31** apresenta exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com diferentes larguras de bordas. A falta de nitidez da borda é simulada em todos os perfis existentes na imagem (perfil da gota, do dispositivo de suporte da gota e/ou do substrato sólido). Quanto maior o valor de W , maior será a falta de nitidez simulada. Para $W = 0$, têm-se uma borda nítida com transição nos valores de cinza que segue a função degrau (**Figura 2.31a**).

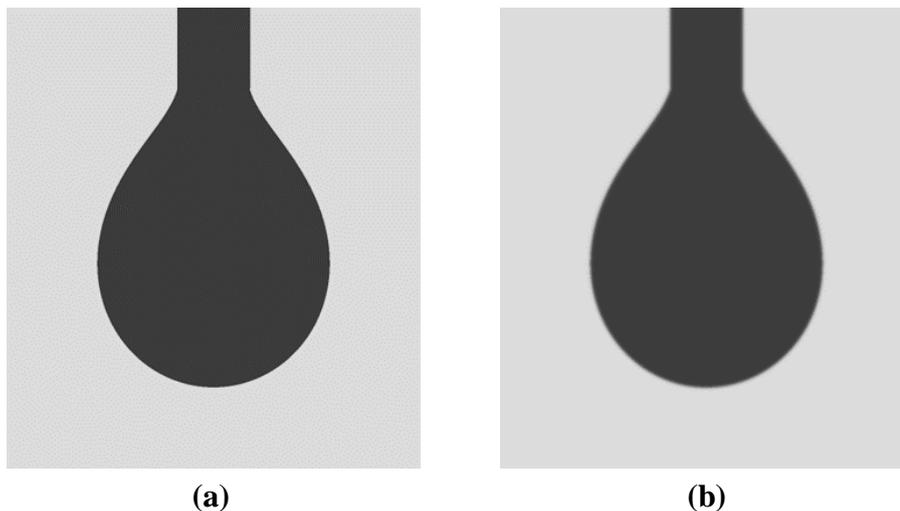


Figura 2.31. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com diferentes larguras de borda: (a) $W = 0$ e (b) $W = 2$ pixels.

2.2.8.2. Desalinhamento vertical da câmera

O alinhamento da câmera é um fator importante na medição das propriedades interfaciais. Um posicionamento incorreto da câmera pode levar a distorções na medição do ângulo de contato e incongruências na determinação da tensão superficial (Guilizzoni & Sapienza, 2021).

Os métodos de análise da forma da gota medem as propriedades interfaciais avaliando o perfil da interface da gota em uma imagem. A análise considera a posição e a orientação da gota na imagem. Algumas técnicas de análise presumem que o eixo principal da gota (direção da gravidade) esteja alinhado com o eixo vertical da imagem, necessitando que a configuração experimental seja cuidadosamente nivelada. Para isso, procedimentos de nivelamento são executados antes da execução do ensaio. Contudo, os procedimentos para nivelar a câmera ainda podem permitir uma pequena inclinação (Cabezas et al., 2007). Por exemplo, ângulos de desalinhamento da câmera em torno de $\pm 1^\circ$ podem ser encontrados mesmo após o uso de um nível de bolha para alinhamento. Desalinhamentos tão pequenos, como os obtidos após o uso de um nível de bolha, podem levar a grandes erros na determinação das propriedades interfaciais (Cabezas et al., 2007; Song & Springer, 1996b).

A **Figura 2.32** apresenta o fluxograma do algoritmo empregado no ZeDropSIM para a simulação de desalinhamento vertical da câmera.

Inicialmente, dados do perfil teórico, da imagem, da configuração da gota, da iluminação e do desalinhamento da câmera devem ser informados. O algoritmo simula variados níveis de desalinhamento vertical da câmera para dado perfil teórico, desde um desalinhamento mínimo (φ_{min}) até um desalinhamento máximo (φ_{max}), respeitando o número de níveis a serem simulados ($nVertMisalign$) informado.

Em resumo, o algoritmo é composto de um *loop* principal em que os valores de desalinhamento vertical da câmera (φ) são atualizados até que todos os níveis pré-determinados inicialmente ($nVertMisalign$) tenham sido simulados. O perfil teórico é rotacionado, de acordo com o desalinhamento da câmera (φ), antes de sua inserção na imagem sintética. Rotações são realizadas tanto no sentido horário, definido como positivo (+), como no sentido anti-horário, estabelecido como negativo (-). Para cada valor de φ , uma imagem em tons de cinza é gerada e exportada no formato desejado. Os dados de configuração da gota, da imagem e da iluminação, informados inicialmente, definem as características da imagem em tons de cinza gerada. A geração da imagem em tons de cinza segue o algoritmo já apresentado na seção de simulação de imagens em tons de cinza (**Figura 2.24**).

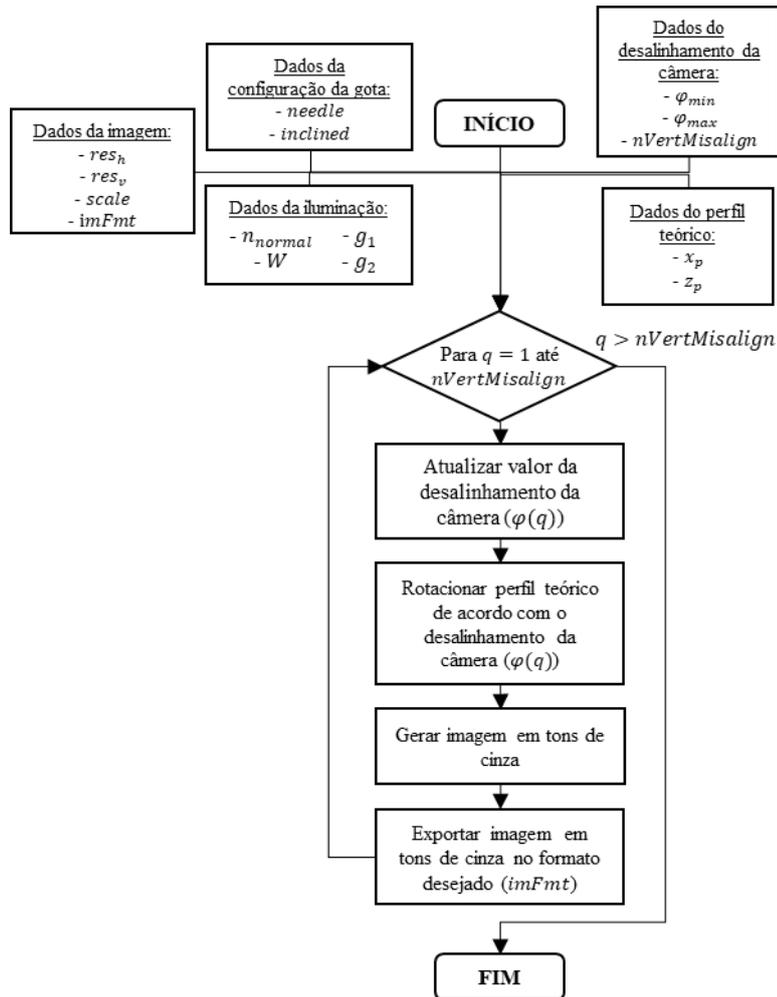


Figura 2.32. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de desalinhamento vertical da câmera.

A **Figura 2.33** apresenta exemplos de imagens em tons de cinza de gotas sésseis simuladas com mesmo valor de desalinhamento vertical da câmera, porém com sentido de rotação distinto.

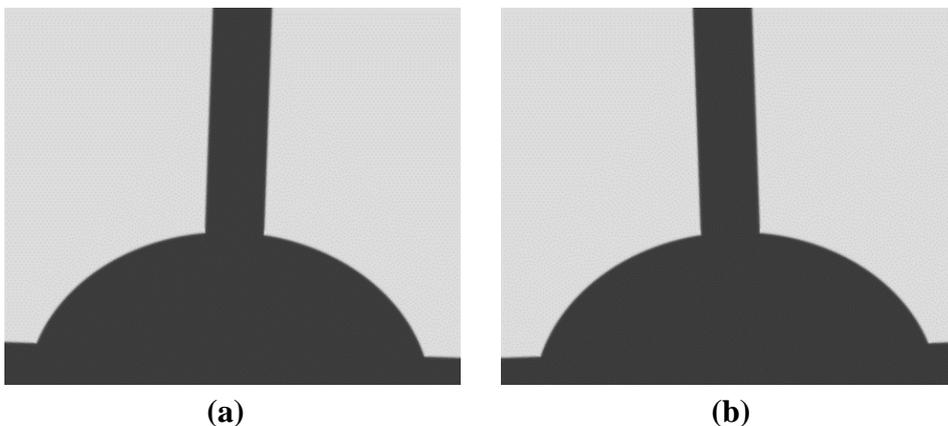


Figura 2.33. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas sésseis simuladas com mesmo valor de desalinhamento vertical da câmera, porém com sentido de rotação distinto: (a) $\varphi = +2^\circ$ e (b) $\varphi = -2^\circ$.

2.2.8.3. Perturbação normal ao perfil da gota

O ambiente no qual o sistema de medição está inserido pode influenciar seu comportamento (Albertazzi & de Sousa, 2018). O controle da temperatura e da vibração é essencial para medições confiáveis das propriedades interfaciais (Good & Stromberg, 1979). Variações pequenas na determinação das coordenadas do perfil da gota podem afetar severamente a acurácia das medições. O efeito de perturbação externas ao perfil da gota é mais perceptível nos casos em que o líquido de medição tem uma viscosidade baixa, como em gotas de água, e todo o aparato de medição não está bem isolado (Song & Springer, 1996a).

Mesmo com o uso de soluções estabilizadoras, não se consegue isolar completamente o sistema de medição do efeito de perturbação causado por vibrações (Song & Springer, 1996b). As vibrações podem aparecer durante a execução do procedimento experimental oriundas de componentes do próprio sistema de medição. Os dispositivos de controle de posicionamento e volume podem transmitir vibrações indesejadas a gota.

De forma a simular o efeito de perturbação aleatória no perfil da gota, perfis laplacianos não perfeitos podem ser gerados adicionando um erro aleatório a cada ponto do perfil teórico. Uma pequena perturbação pode ser adicionada a todos os pontos do perfil teórico da gota na direção normal. O valor da perturbação em cada ponto deve ser aleatório, variando entre zero e um valor de perturbação pré-determinado (*pert*) (Saad & Neumann, 2015). Quanto maior a *pert*, maior a susceptibilidade da gota a efeitos de perturbação externas.

A **Figura 2.34** apresenta o fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de perturbações aleatórias no perfil da gota.

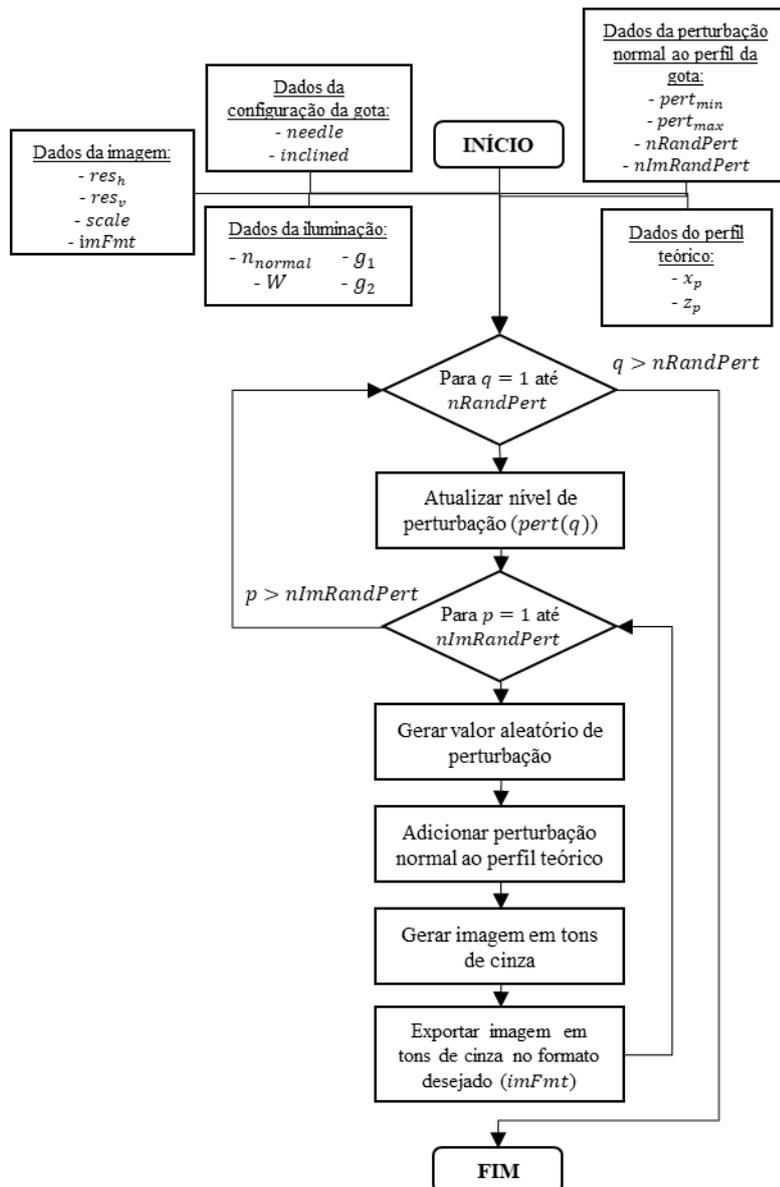


Figura 2.34. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de desalinhamento vertical da câmera.

Inicialmente, dados do perfil teórico, da imagem, da configuração da gota, da iluminação e da perturbação normal ao perfil da gota devem ser informados. O algoritmo simula variados níveis de perturbação normal ao perfil da gota, desde uma perturbação normal mínima ($pert_{min}$) até uma perturbação normal máxima ($pert_{max}$), de acordo com o número desejado de níveis a serem simulados ($nRandPert$). Como a perturbação possui aspecto aleatório, deve-se informar a quantidade de imagens a serem simuladas para cada nível de perturbação normal desejado ($nImRandPert$).

O algoritmo para a simulação de perturbação normal aleatória ao perfil da gota é composto de dois *loops*: um *loop* externo e um *loop* interno. O *loop* externo

serve para atualizar o nível da perturbação normal a ser simulada, enquanto o *loop* interno tem por função gerar um valor aleatório de perturbação de acordo com o nível de perturbação normal atualizado, adicionar a perturbação aleatória ao perfil teórico da gota e gerar e exportar uma imagem em tons de cinza que contenha o perfil teórico perturbado.

Para a geração de valor aleatório de perturbação, a função *rand*, do *Matlab*, é empregada. A função *rand* produz números pseudo-aleatórios distribuídos uniformemente usando o método Mersenne Twister (MT) (Matsumoto & Nishimura, 1998; Saad & Neumann, 2015). Os valores de perturbação aleatória produzidos podem ser tanto negativos quanto positivos. Perturbações negativas simulam deslocamentos normais do perfil teórico em direção ao interior da gota, enquanto perturbações positivas simulam deslocamentos normais na direção contrária.

O *loop* interno é executado até que a quantidade de imagens a serem simuladas para cada nível de perturbação (*nImRandPert*) seja ultrapassada. Do mesmo modo, o *loop* externo é acionado até que o número de níveis a serem simulados (*nRandPert*) seja alcançado.

A **Figura 2.35** apresenta exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com níveis de perturbação normal distintos. A perturbação normal é aplicada somente ao perfil da gota.

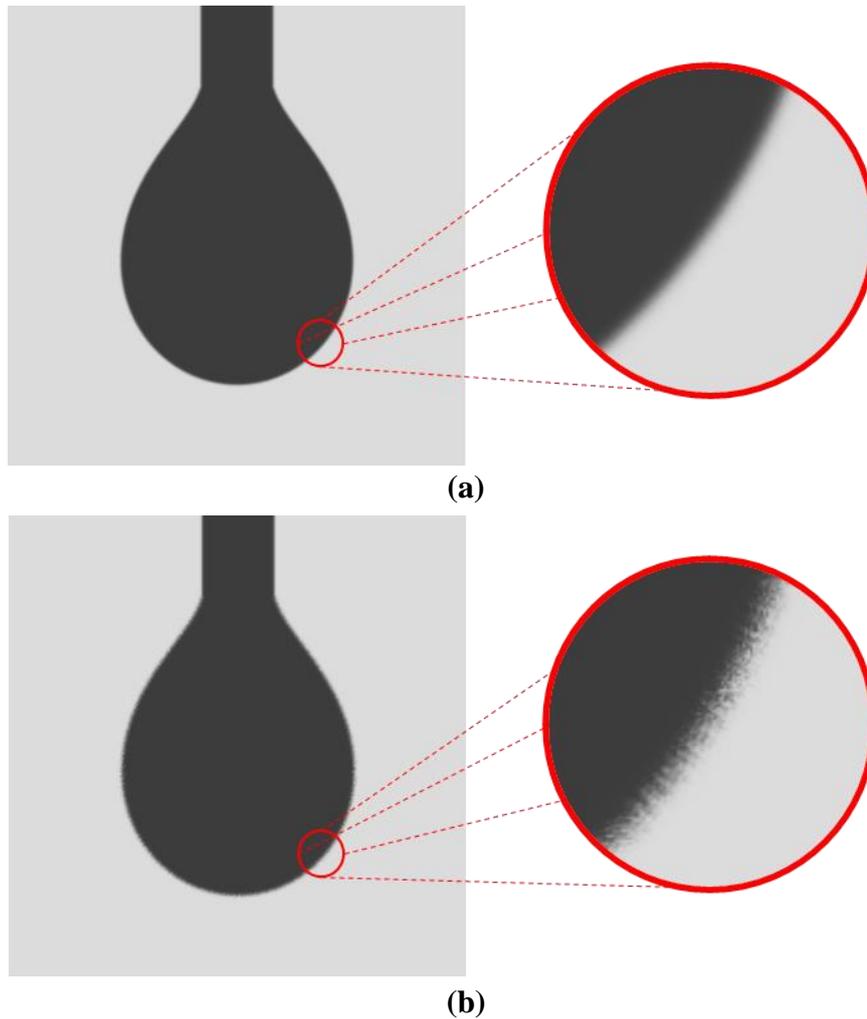


Figura 2.35. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com níveis de perturbação normal distintos. (a) $pert = 0,5 \text{ pixel}$ e (b) $pert = 2,0 \text{ pixels}$.

2.2.8.4. Iluminação

Um fator crucial para a obtenção de uma boa qualidade de imagem é a iluminação (Guilizzoni & Sapienza, 2021). Um sistema de iluminação ineficiente pode dificultar a identificação de características chave do objeto analisado. O uso de uma iluminação adequada permite melhorar a exatidão da medição final, e evitar o aumento do custo computacional referente à fase de pré-processamento (Leta et al., 2016).

As imagens usadas para a medição de propriedades interfaciais são geralmente capturadas usando iluminação diascópica, i.e., em contraluz, de forma que a gota apareça escura, com o mínimo de reflexos possíveis, sobre um fundo homogêneo e iluminado. Este é o cenário ideal para a identificação e extração do

perfil da gota. Um excesso de luz pode tornar a gota transparente, enquanto uma falta de iluminação pode tornar gota e fundo muito semelhantes. Para ambos os casos, a segmentação da imagem é dificultada e a extração do contorno da gota é prejudicada, tornando a medição das propriedades interfaciais menos precisa (Guilizzoni & Sapienza, 2021).

O estudo do efeito da iluminação sobre a medição não é só importante porque diferentes condições de iluminação podem ser definidas pelo usuário antes da execução do procedimento experimental, mas também devido à possível falta de controle sobre as condições de iluminação e a possibilidade da iluminação variar durante uma medição (Song & Springer, 1996b).

A maioria dos experimentos com gotas são realizados com iluminação adequada, o que implica em contraste e brilho adequados e iluminação uniforme. Entretanto, devido a condições experimentais adversas, a iluminação ótima nem sempre pode ser alcançada, elevando as incertezas na propriedade medida (Cabezas et al., 2007).

O programa ZeDropSIM permite a simulação de duas fontes de erros relacionadas a iluminação: (i) falta de contraste e (ii) iluminação não-uniforme.

2.2.8.4.1.

Falta de contraste

O contraste é um parâmetro definido pela diferença entre os tons mais luminosos e os mais escuros de uma imagem. Em imagens em tons de cinza, o contraste varia de 0 a 255. Valores maiores correspondem a um maior contraste. Quanto menor for o contraste, mais difícil é distinguir regiões da imagem com níveis de intensidade distintos (Song & Springer, 1996b).

A falta de contraste pode ser simulada reduzindo-se a diferença entre os níveis de intensidade máximo e mínimo usados para a geração da imagem ($\Delta g = g_2 - g_1$) (Cabezas et al., 2007).

A **Figura 2.36** apresenta o fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de falta de contraste.

Para a inicialização do algoritmo, é necessário o informe de dados relacionados ao perfil teórico, à imagem, à configuração da gota, à iluminação e à falta de contraste. O algoritmo permite a simulação de diferentes níveis de falta de contraste, sendo necessário o informe do contraste mínimo (Δg_{min}), do contraste

máximo (Δg_{max}) e do número de níveis de falta de contraste ($nLackCont$) a serem simulados. O nível mínimo de intensidade da imagem (g_1) é definido durante o informe dos dados de iluminação, enquanto o nível máximo de intensidade é estabelecido a partir do nível de contraste a ser simulado ($g_2 = \Delta g - g_1$).

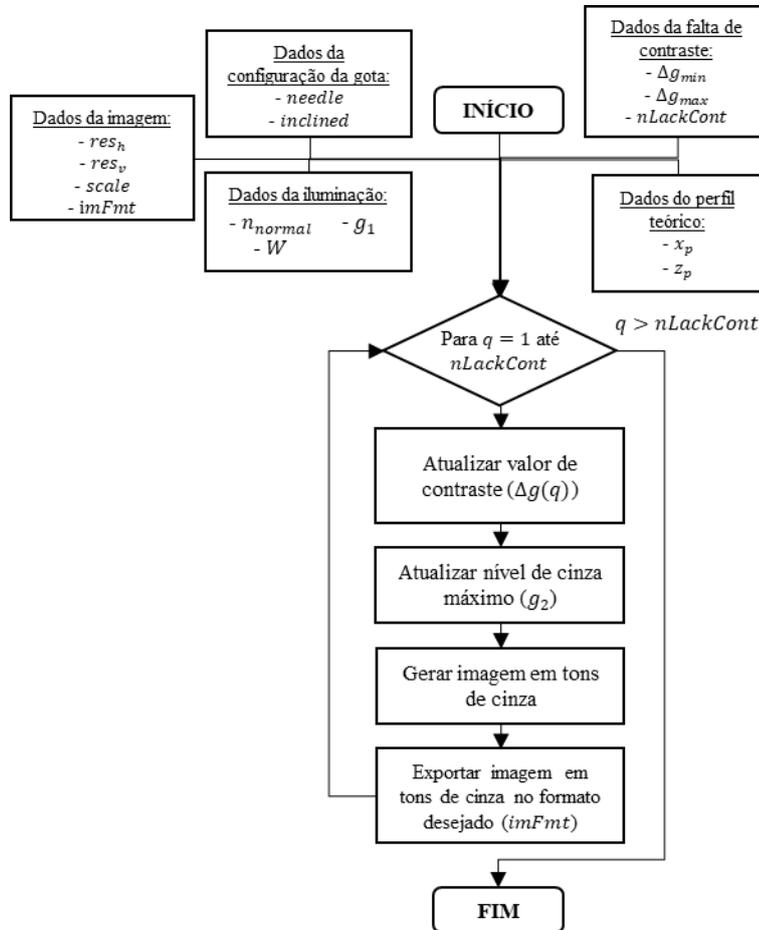


Figura 2.36. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de falta de contraste.

O algoritmo para a simulação da falta de contraste é composto apenas de um *loop*. Durante o *loop*, o valor de contraste (Δg) é atualizado, sendo subsequentemente calculado o nível de cinza máximo (g_2). De posse de g_1 e g_2 , a imagem em tons de cinza é gerada e exportada no formato desejado. O *loop* é executado até que o número de níveis de falta de contraste pré-determinado inicialmente ($nLackCont$) seja ultrapassado.

A **Figura 2.37** apresenta exemplos de imagens em tons de cinza de gotas inclinadas simuladas com níveis de falta de contraste distintos. Quanto menor o contraste (Δg), mais difícil torna-se distinguir o perfil da gota do fundo da imagem.

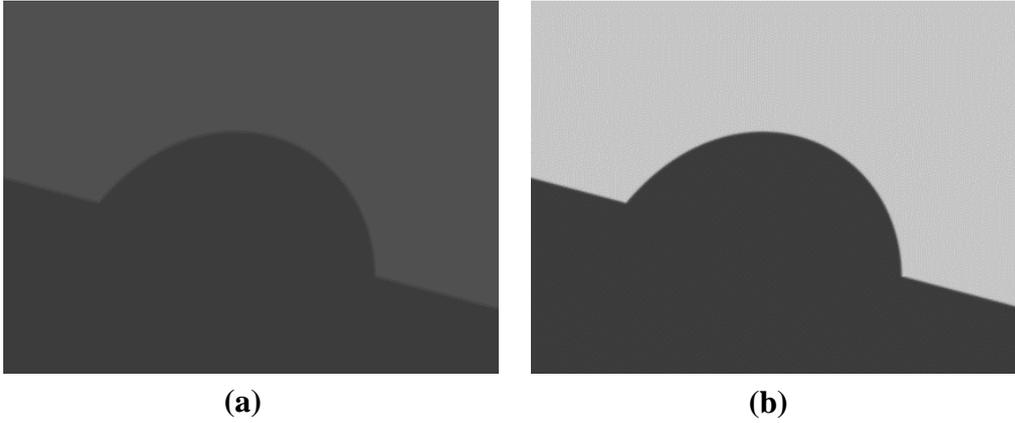


Figura 2.37. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas inclinadas simuladas com níveis de falta de contraste distintos: (a) $\Delta g = 80$ e (b) $\Delta g = 200$.

2.2.8.4.2. Iluminação não-uniforme

Além de um bom contraste, é necessário garantir uma iluminação homogênea ao redor da gota. A falta de uma iluminação uniforme impede o uso de detectores de bordas baseados em um limiar global de intensidade e dificulta a determinação precisa da posição do perfil da gota (Cabezas et al., 2007).

Para a simulação de iluminação não-uniforme, os níveis de intensidade máximo (g_2) e mínimo (g_1) devem variar ao longo da imagem. g_1 e g_2 necessitam ser definidos em função da posição do pixel a ser avaliado, i.e., $g_1 = g_1(x, z)$ e $g_2 = g_2(x, z)$. No caso de uma iluminação concentrada no meio da imagem, os valores de intensidade máximo e mínimo ($g_{i=1;2}$) podem ser calculados por (Cabezas et al., 2007):

$$g_i = \langle g_i \rangle + \delta g \left(1 - \frac{12r^2}{res_h^2 + res_v^2} \right) \quad (2.60)$$

onde $\langle g_i \rangle$ corresponde ao valor médio de g_i considerando toda a imagem, δg é uma medida de intensidade da iluminação não-uniforme, r é a distância entre o ponto (*pixel*) avaliado e o centro da imagem e res_h e res_v são as resoluções horizontal e vertical da imagem, respectivamente.

Deve-se notar que há uma inconsistência entre o perfil de cinza imposto ao longo da direção normal ao contorno da gota (eq. (2.59)) e a presença de iluminação não-uniforme (eq. (2.60)) em imagens sintéticas em tons de cinza. Isso ocorre pois os platôs de cinza nos dois lados do contorno da gota são inconsistentes com a iluminação não-uniforme. Esta inconsistência pode produzir uma transição de nível de cinza equivocada ao longo do contorno da gota para grandes valores de δg ,

levando a um posicionamento errôneo do perfil da gota (Cabezas et al., 2007). Assim, deve-se ter cautela nos valores de δg usados na simulação.

A **Figura 2.38** apresenta o fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de iluminação não-uniforme.

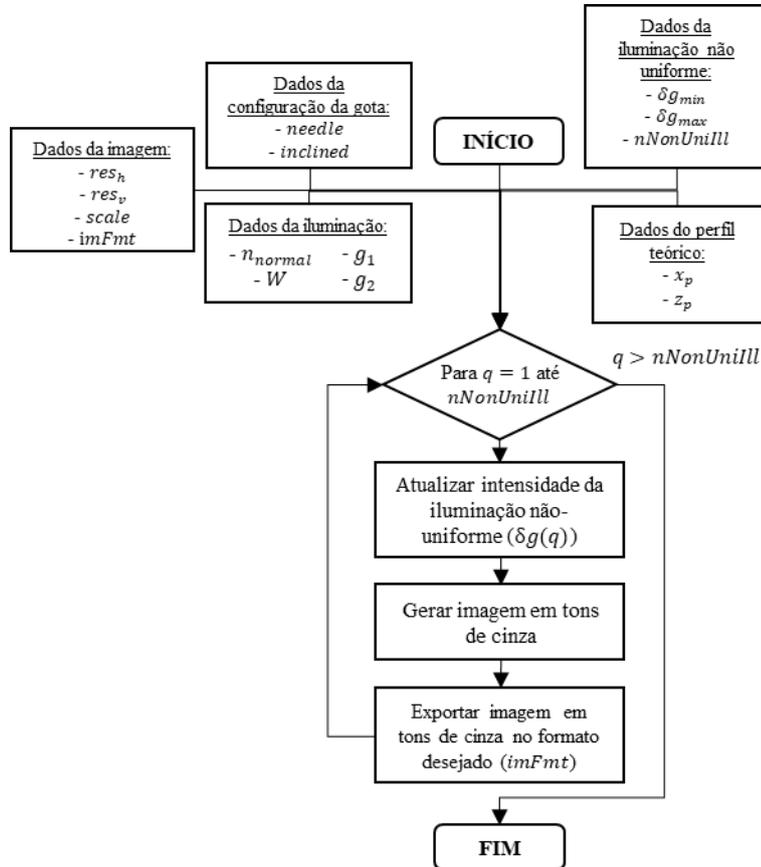


Figura 2.38. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de iluminação não-uniforme.

Para a inicialização do algoritmo, é necessário o informe de dados relacionados ao perfil teórico, à imagem, à configuração da gota, à iluminação e à iluminação não-uniforme. O algoritmo permite a simulação de diferentes níveis de intensidade de iluminação não-uniforme concentrada no centro da imagem. Dado um perfil teórico de gota, a intensidade da iluminação não-uniforme é variada desde um valor mínimo (δg_{min}) até um valor máximo (δg_{max}), de acordo com o número de níveis de intensidade de iluminação não-uniforme a serem simulados ($nNonUniIll$) pré-determinado.

O algoritmo para a simulação de iluminação não-uniforme possui apenas um *loop*. Durante o *loop*, a intensidade de iluminação não-uniforme (δg) é atualizada. Os valores de g_1 e g_2 são calculados, seguindo a eq. (2.60), para toda a imagem. De posse de $g_1(x, z)$ e $g_2(x, z)$, a imagem em tons de cinza é gerada e exportada

de acordo com o formato desejado. O *loop* é executado até que o número de níveis de intensidade de iluminação não-uniforme a serem simulados (*nNonUniIll*) seja ultrapassado.

A **Figura 2.39** mostra exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com níveis de intensidade distintos de iluminação não-uniforme concentrada no centro da imagem. Quanto maior o δg , maior a região da imagem afetada pela iluminação não-uniforme. Caso a intensidade da iluminação não-uniforme não seja suficiente para induzir variações nos níveis de cinza dos pixels próximos ao perfil da gota, o efeito da iluminação não-uniforme sobre as incertezas de medição será nulo.

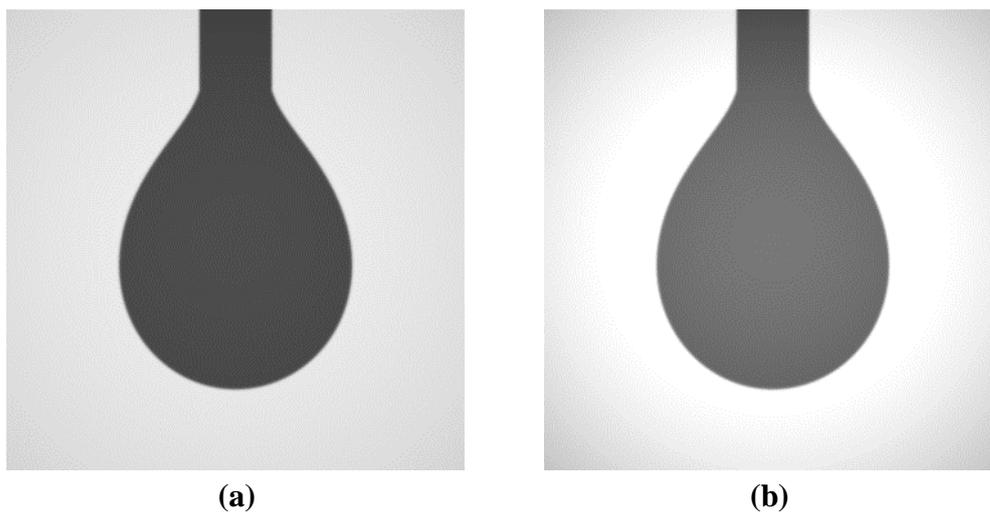


Figura 2.39. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com diferentes níveis de intensidade de iluminação não-uniforme: (a) $\delta g = 18$ e (b) $\delta g = 60$.

2.2.8.5. Ruído

O ruído é uma variação inexplicável dos valores de intensidade da imagem que pode ser introduzido durante o processo de aquisição a partir de diversas fontes (Bovik, 2009; Cabezas et al., 2007; Xu & Lu, 2013). As principais fontes de ruído em imagens digitais estão presentes durante o processo de aquisição e/ou transmissão da imagem. O desempenho dos sensores de imagem é afetado por diversos fatores ambientais durante a aquisição da imagem e pela própria qualidade dos elementos sensores. As imagens são corrompidas durante a transmissão principalmente por interferência no canal de transmissão (Gonzalez & Woods, 2018).

A presença de ruído pode dificultar bastante a detecção de bordas. A maioria dos detectores de bordas tradicionais não são robustos contra ruído, sendo a eficiência da detecção de bordas significativamente degradada. Como uma detecção precisa do perfil da gota é crucial para um bom desempenho dos métodos ópticos de análise da forma da gota, a existência de ruído pode constituir um grande obstáculo para uma medição confiável das propriedades superficiais (Cabezas et al., 2007; Xu, 2013).

O ruído pode ser considerado de natureza aleatória. Sua intensidade pode ser dada por variáveis aleatórias cujos valores são melhores descritos usando noções probabilísticas (Bovik, 2009). Os valores de intensidade de um ruído podem ser caracterizados por uma função de densidade de probabilidade. Assim, para propósitos de simulação, uma imagem “ruidosa” pode ser gerada com base em uma matriz cujos valores são números aleatórios descritos por uma função de densidade de probabilidade especificada. Apesar de grande parte dos ruídos poderem ser descritos por funções de densidade de probabilidade, existem certos ruídos que requerem o uso de modelos matemáticos particulares para retratarem o seu comportamento (Gonzalez & Woods, 2018).

O programa ZeDropSIM permite a simulação de três tipos de ruído: (i) ruído uniforme aleatório, que retrata o ruído causado por dispositivos eletrônicos no geral, (ii) ruído gaussiano e (iii) ruído de impulso (sal-pimenta), que são muito comuns de serem encontrados durante a aquisição e transmissão de imagens.

As seções a seguir descrevem em maiores detalhes os ruídos simulados pelo ZeDropSIM e apresentam os algoritmos usados nas suas implementações.

A **Figura 2.40** ilustra as funções de densidade de probabilidade usadas para a simulação dos ruídos.

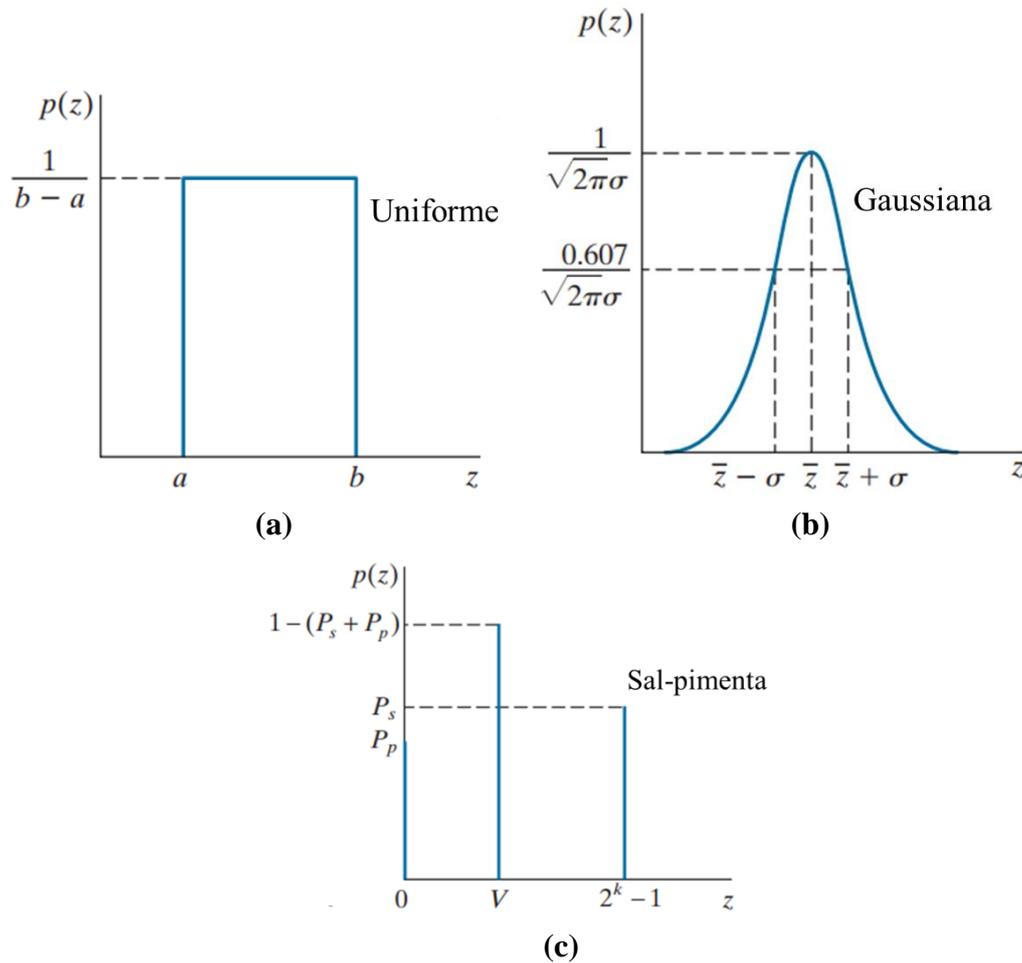


Figura 2.40. Funções de densidade de probabilidades usadas para a simulação dos ruídos: (a) uniforme, (b) gaussiana e (c) sal-pimenta (modificado de (Gonzalez & Woods, 2018)).

2.2.8.5.1. Ruído uniforme

A função de densidade de probabilidade uniforme talvez seja a menos descritiva em termos de especificidade do ruído em situações práticas. Entretanto, esta é bastante útil para caracterizar, de forma genérica, o efeito do ruído sobre a imagem (Gonzalez & Woods, 2018).

A função de densidade de probabilidade de um ruído uniforme é (Gonzalez & Woods, 2018):

$$p(z) = \begin{cases} \frac{1}{b-a} & \text{para } a \leq z \leq b; \\ 0 & \text{para todo o resto.} \end{cases} \quad (2.61)$$

onde $p(z)$ é a probabilidade de ocorrência do ruído apresentar valor de intensidade z , e b e a são os limites de intensidade do ruído (**Figura 2.40a**).

De forma a simular o ruído genérico produzido pelos dispositivos eletrônicos, a matriz de intensidade da imagem em tons de cinza $I_0(i, j)$ pode ser perturbada pela adição de componente aleatório, ε . O resultado deste procedimento é a matriz de intensidade de cinza $I(i, j) = I_0(i, j) + \varepsilon$, em que ε é um número inteiro amostrado aleatoriamente do intervalo $[-\varepsilon, \varepsilon]$ com probabilidade uniforme. ε representa a intensidade do ruído uniforme (Cabezas et al., 2007).

A **Figura 2.41** apresenta o fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de ruído uniforme aleatório em imagens em tons de cinza.

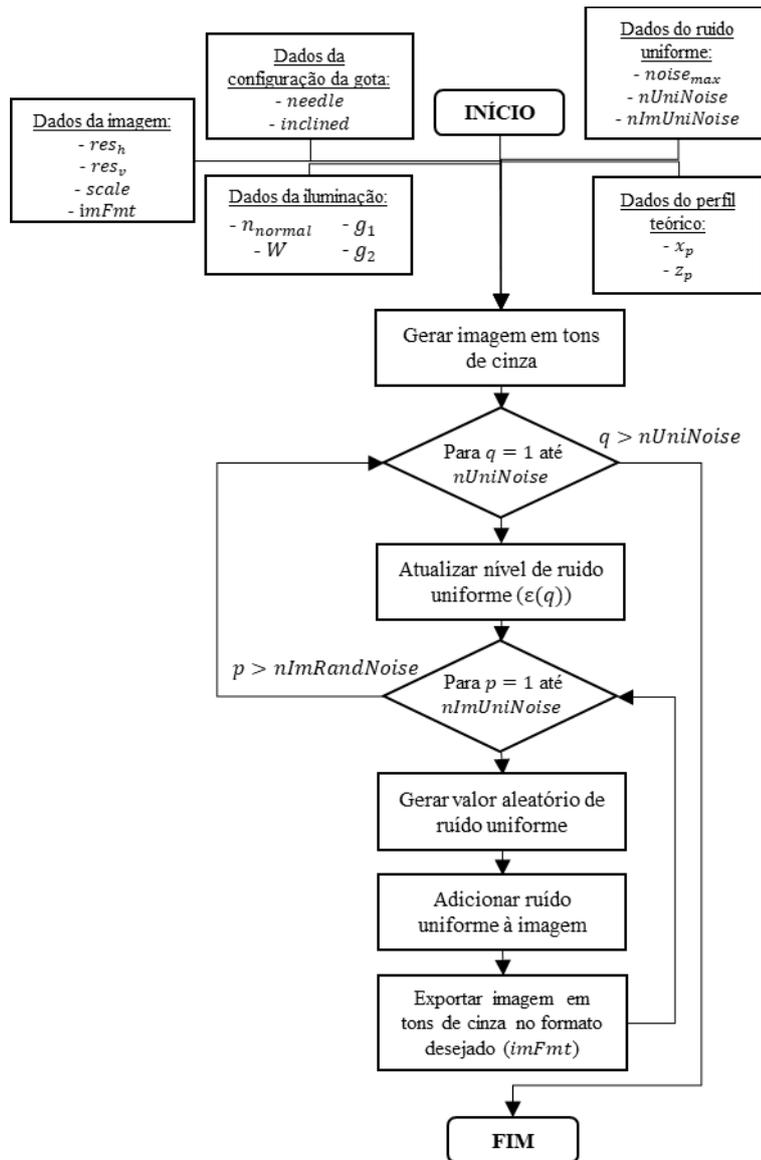


Figura 2.41. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de ruído uniforme aleatório.

O algoritmo de simulação de ruído uniforme em imagens em tons de cinza requer o informe de dados do perfil teórico, dados da imagem, dados da

configuração da gota, dados da iluminação e dados do ruído uniforme. O algoritmo permite a simulação de variados níveis de intensidade de ruído uniforme dada as mesmas informações de perfil teórico. O componente aleatório (ε) é variado desde zero até um valor de ruído máximo ($noise_{max}$), de acordo o número de níveis a serem simulados ($nUniNoise$) informado. O valor máximo de intensidade do ruído é definido com base no contraste da imagem ($noise_{max} = 0,4(g_2 - g_1)$) (Cabezas et al., 2007). Como o ruído possui um caráter aleatório, para cada nível de ruído a ser simulado, uma quantidade de $nImUniNoise$ é gerada.

Antes da adição do ruído uniforme, a imagem em tons de cinza é gerada segundo o algoritmo descrito na seção de imagens sintéticas em tons de cinza (**Figura 2.24**). O algoritmo de simulação de ruído uniforme aleatório é composto de dois *loops*: um *loop* externo e um *loop* interno. No *loop* externo, o componente aleatório (ε) é atualizado de acordo com o nível de intensidade do ruído a ser simulado. De posse do ε atualizado, um valor aleatório de intensidade de ruído é gerado entre $[-\varepsilon, \varepsilon]$ seguindo a distribuição de probabilidade uniforme. A função *randi*, do *Matlab*, é usada para a geração do valor aleatório. A função *randi* permite a extração de um número inteiro pseudoaleatório da distribuição uniforme dado um intervalo. Em seguida, o valor de intensidade aleatório é adicionado à matriz de intensidade da imagem e, finalmente, a imagem em tons de cinza contendo ruído uniforme é exportada no formato de desejado.

O *loop* interno é executado até que a quantidade de imagens a serem simuladas para cada nível ($nImUniNoise$) seja ultrapassada. Para cada rodada no *loop* interno, a imagem em tons de cinza, gerada inicialmente, é limpa do componente de ruído adicionado na rodada anterior. O *loop* externo é executado até que todos os níveis de ruído uniformado ($nUniNoise$), definidos inicialmente, tenham sido simulados.

A **Figura 2.42** mostra exemplos de imagens em tons de cinza de gotas sésseis simuladas com diferentes níveis de intensidade de ruído uniforme.

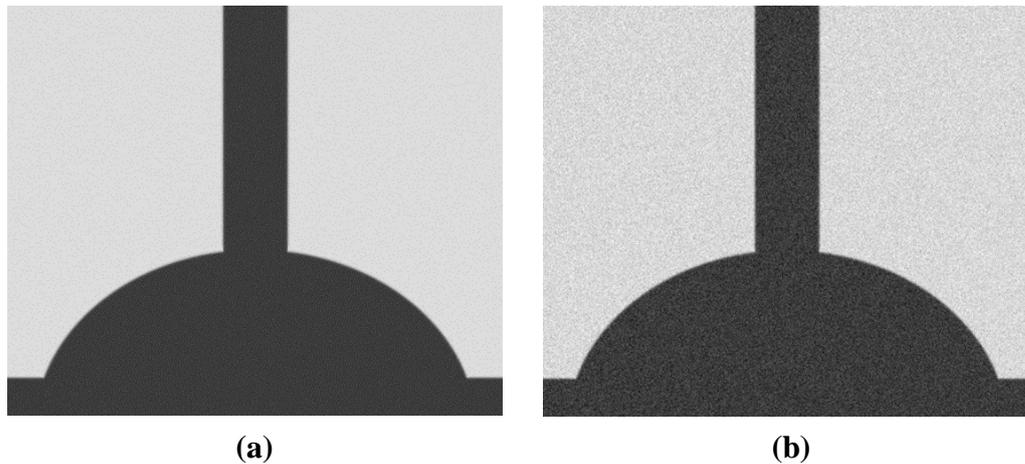


Figura 2.42. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas sésseis simuladas com diferentes níveis de intensidade de ruído uniforme: (a) $\varepsilon = 13$ e (b) $\varepsilon = 64$.

2.2.8.5.2. Ruído gaussiano

O ruído gaussiano é, provavelmente, o ruído que ocorre com maior frequência (Bovik, 2009). O ruído gaussiano surge em uma imagem devido a fatores como ruído do circuito eletrônico e ruído do sensor causado por iluminação insuficiente e/ou alta temperatura (Gonzalez & Woods, 2018).

Devido à sua conveniência/tratabilidade matemática, o modelo gaussiano é usado frequentemente na prática. Este é muitas vezes empregado sem se ter certeza do comportamento a ser descrito (Gonzalez and Woods 2018). O modelo gaussiano é amplamente usado para descrever o ruído térmico e, sob algumas condições geralmente razoáveis, determina o comportamento limitante de outros ruídos, e.g., ruídos advindos da contagem de fótons e de grãos de filme (Bovik, 2009).

A função de densidade de probabilidade do ruído gaussiano é definida pela seguinte expressão (Gonzalez & Woods, 2018):

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(z-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.62)$$

onde μ e σ são a média e o desvio padrão da função de densidade de probabilidade gaussiana (**Figura 2.40b**).

A simulação do ruído gaussiano é realizada pela adição/subtração dos valores de intensidade de ruído gerados de acordo com a distribuição gaussiana à matriz de intensidade da imagem (Andersen & Taboryski, 2017). Tipicamente, a distribuição gaussiana usada para a simulação do ruído possui média zero ($\mu = 0$) (Atae-Allah et al., 2001).

A **Figura 2.43** apresenta o fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de ruído gaussiano em imagens em tons de cinza.

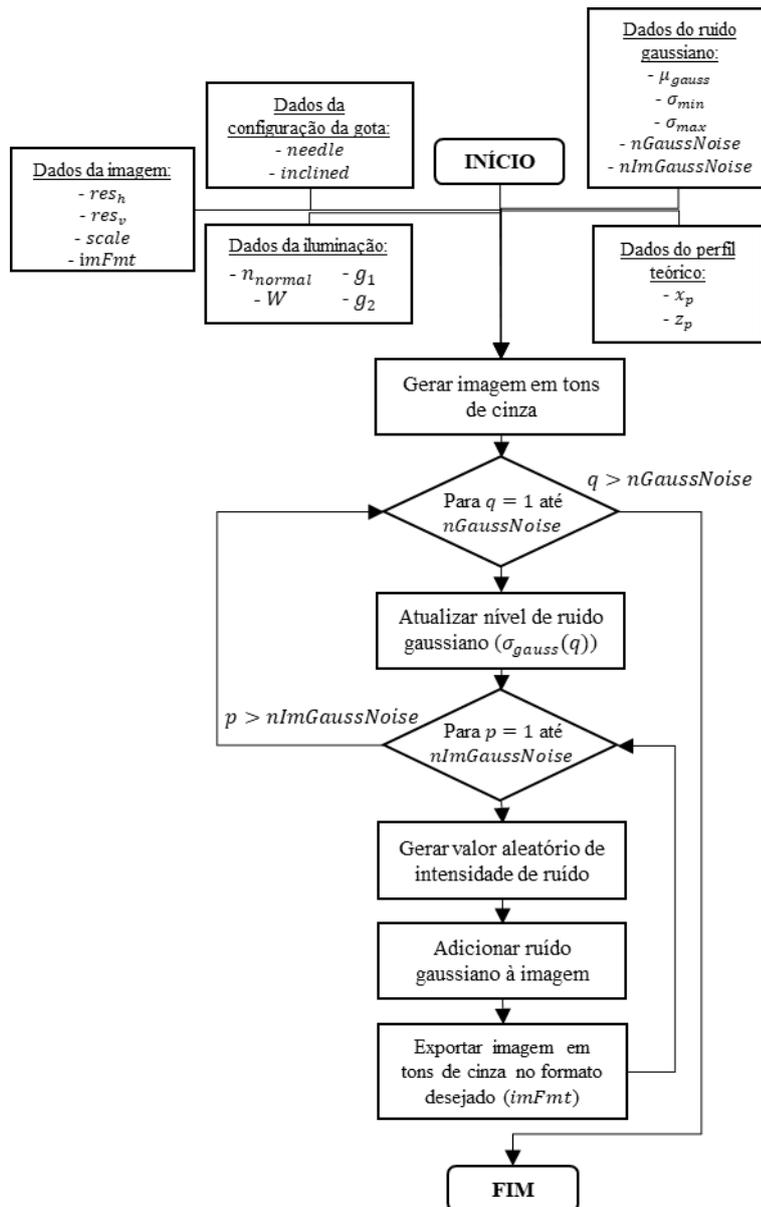


Figura 2.43. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de ruído gaussiano.

Inicialmente, o algoritmo requer a inserção de dados relacionados ao perfil teórico, à imagem, à configuração da gota, à iluminação e ao ruído gaussiano. O algoritmo permite a simulação de variados níveis de intensidade de ruído gaussiano para um conjunto fixo de dados de perfil teórico da gota. Em relação aos dados do ruído gaussiano, é necessário o informe da média do ruído gaussiano (μ), dos valores mínimo (σ_{min}) e máximo (σ_{max}) de desvio padrão do ruído gaussiano, do número de níveis de intensidade de ruído gaussiano a serem simulados entre σ_{min}

e σ_{max} (*nGaussNoise*) e da quantidade de imagens a serem geradas para cada nível de intensidade de ruído simulado (*nImGaussNoise*).

Antes da adição do ruído uniforme, a imagem em tons de cinza é gerada segundo o algoritmo descrito na seção de imagens sintéticas em tons de cinza (**Figura 2.24**). Assim como o algoritmo de simulação de ruído uniforme, o algoritmo de simulação de ruído gaussiano também contém dois *loops*. O *loop* externo tem como função atualizar o nível de intensidade do ruído gaussiano a ser simulado. A média da distribuição gaussiana (μ) é mantida fixa, sendo a intensidade do ruído gaussiano modificada pela variação do desvio padrão (σ). O *loop* interno é responsável pela geração de valor aleatório de intensidade de ruído, de acordo com o desvio padrão atualizado, adição da intensidade de ruído à imagem, e exportação da imagem em tons de cinza “ruidosa” no formato desejado. Para a geração de valor de intensidade de ruído, segundo a distribuição gaussiana, a função *imnoise*, do *Image Processing Toolbox* do *Matlab*, é empregada. A função permite a adição de ruído à imagem de acordo com diferentes distribuições de probabilidades. Para o uso da distribuição de probabilidade gaussiana, o argumento ‘*gaussian*’ deve ser usado.

O *loop* interno é executado até que a quantidade de imagens a serem simuladas para cada nível de desvio padrão (*nImGaussNoise*) seja ultrapassada. É bom destacar que para cada rodada no *loop* interno, a imagem em tons de cinza é resetada, retornando sua matriz de intensidades de cinza aos valores gerados no início do algoritmo. O *loop* externo é executado até que todos os níveis de ruído gaussiano (*nGaussNoise*) tenham sido simulados.

A **Figura 2.44** mostra exemplos de imagens em tons de cinza de gotas inclinadas simuladas com diferentes níveis de intensidade de ruído gaussiano. A intensidade do ruído gaussiano foi modificada pela variação do desvio padrão (σ).

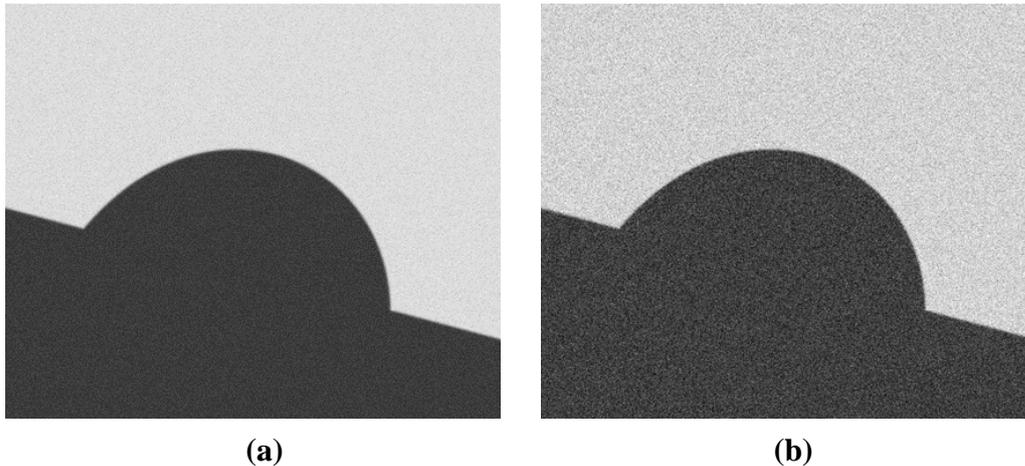


Figura 2.44. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas inclinadas simuladas com diferentes níveis de intensidade de ruído gaussiano: (a) $\mu = 0$ e $\sigma = 0,005$ e (b) $\mu = 0$ e $\sigma = 0,050$.

2.2.8.5.3. Ruído de impulso (sal-pimenta)

O ruído de impulso, também conhecido como sal-pimenta, refere-se a uma ampla variedade de ruídos que resultam na mesma degradação primária da imagem: presença de alguns *pixels* ruidosos, porém com intensidade alta de ruído (Bovik, 2009). O ruído de impulso é encontrado em situações em que transientes rápidos, como comutação defeituosa, ocorrem durante a geração de imagens (Gonzalez & Woods, 2018).

Se k representa o número de bits usado para representar os valores de intensidade em uma imagem digital, então a faixa de valores de intensidade possíveis para essa imagem é $[0, 2^k - 1]$, e.g., $[0, 255]$ para uma imagem 8-bit ($k = 8$). A função densidade de probabilidade do ruído de impulso (sal-pimenta) é dada por (Gonzalez & Woods, 2018):

$$p(z) = \begin{cases} P_s & \text{para } z = 2^k - 1 \\ P_p & \text{para } z = 0 \\ 1 - (P_s + P_p) & \text{para } z = V \end{cases} \quad (2.63)$$

onde V é qualquer número inteiro no intervalo $0 < V < (2^k - 1)$ (**Figura 2.40c**).

Se nem P_s nem P_p forem zero, e no caso particular de serem iguais, os valores de ruído, que satisfazem a eq. (2.63), será branco (2^k-1) ou preto (0), e se assemelhará a grânulos de sal e pimenta distribuídos aleatoriamente pela imagem (Gonzalez & Woods, 2018).

A probabilidade de que um *pixel* seja corrompido por ruído sal ou pimenta é $P = P_s + P_p$. É comum referir-se a P como a densidade de ruído. Se, por exemplo, $P_s = 0,02$ e $P_p = 0,01$, então $P = 0,03$ e diz-se que aproximadamente 2% dos *pixels* da imagem estão corrompidos pelo ruído sal, 1% está corrompido pelo ruído pimenta e a densidade de ruído é de 3%, o que significa que aproximadamente 3% dos *pixels* na imagem estão corrompidos por ruído sal-pimenta (Gonzalez & Woods, 2018).

A **Figura 2.45** apresenta o fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de ruído de impulso (sal-pimenta) em imagens em tons de cinza.

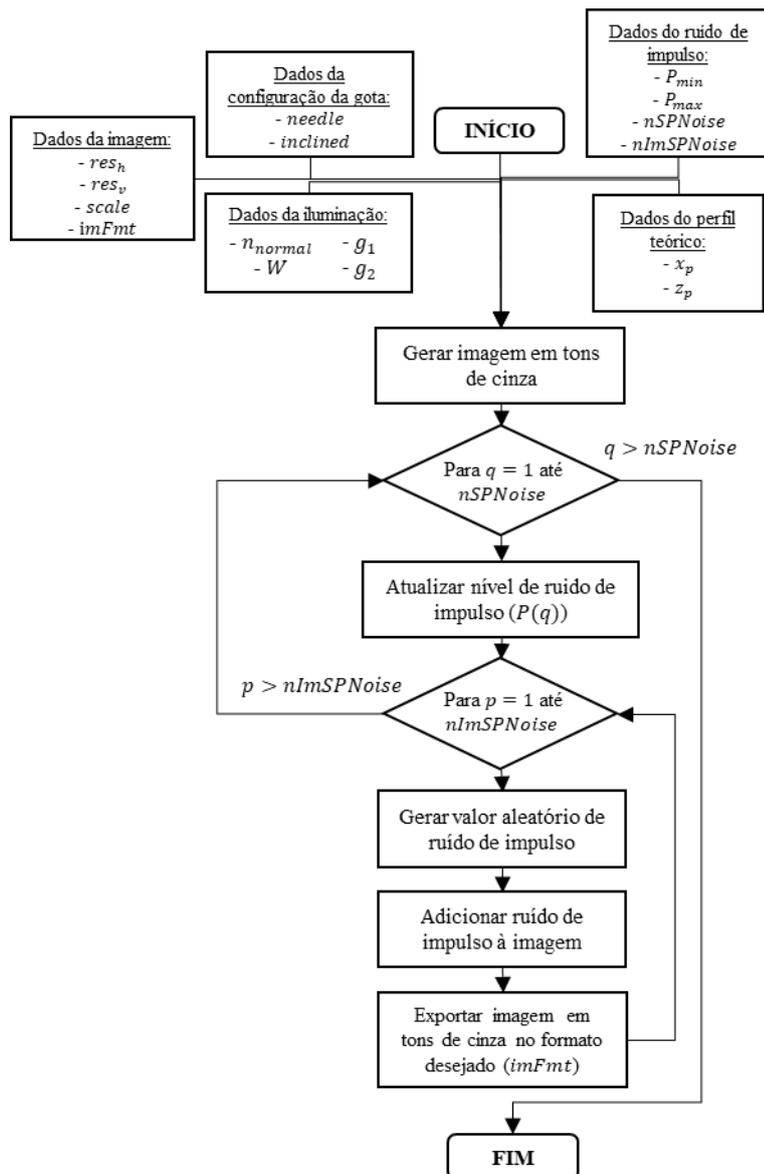


Figura 2.45. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de ruído de impulso (sal-pimenta).

O algoritmo requer o informe de dados relacionados ao perfil teórico, à imagem, à configuração da gota, à iluminação e ao ruído de impulso. O algoritmo permite a simulação de variados níveis de intensidade de ruído de impulso (sal-pimenta) para um dado perfil teórico de gota. A intensidade do ruído de impulso é modificada pela variação da densidade de ruído (P). Em relação aos dados de ruído de impulso, deve-se inserir a mínima (P_{min}) e a máxima (P_{max}) densidade de ruído, o número de níveis de intensidade de ruído de impulso a serem simulados entre P_{min} e P_{max} ($nSPNoise$) e a quantidade de imagens a serem geradas para cada nível de intensidade de ruído de impulso simulado ($nImSPNoise$).

Antes da adição do ruído uniforme, a imagem em tons de cinza é gerada segundo o algoritmo descrito na seção de imagens sintéticas em tons de cinza (**Figura 2.24**). Assim como todos os algoritmos de simulação de ruído descritos até aqui, o algoritmo de simulação de ruído de impulso possui dois *loops*. O *loop* externo serve para atualizar o nível do ruído de impulso de acordo com a densidade de ruído (P), enquanto que o *loop* interno tem por função a geração de valor aleatório de intensidade de acordo com a distribuição sal-pimenta (eq. (2.63) e **Figura 2.40c**), adição desta intensidade à imagem e exportação da imagem em tons de cinza ruidosa em formato desejado. Assim como no caso do ruído gaussiano, a função *imnoise* também é empregada para a adição de ruído de impulso à imagem. Para o uso da distribuição sal-pimenta, o argumento *'salt & pepper'* deve ser usado.

O *loop* interno é executado até que a quantidade de imagens a serem simuladas para cada nível de densidade de ruído ($nImSPNoise$) seja ultrapassada. Para cada rodada no *loop* interno, a imagem em tons de cinza é resetada. O *loop* externo é executado até que todos os níveis de ruído de impulso ($nSPNoise$) tenham sido simulados.

A **Figura 2.46** mostra exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com diferentes níveis de intensidade de ruído de impulso. A intensidade do ruído de impulso foi modificada pela variação da densidade de ruído (P).

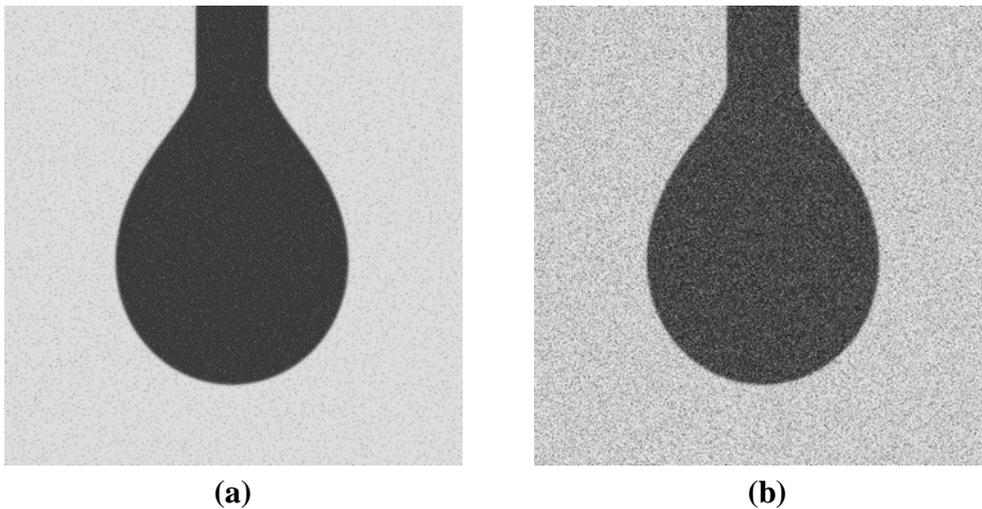


Figura 2.46. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas pendentes simuladas com diferentes níveis de intensidade de ruído de impulso (sal-pimenta): (a) $P = 0,02$ e (b) $P = 0,20$.

2.2.8.6. Gotículas satélites

Sob condições experimentais específicas, e.g. gotas cativas, em que as medições ocorrem em condições submersas, além da gota, pequenos objetos, semelhantes a gotículas, podem aparecer distribuídos aleatoriamente por toda a imagem. Estas gotículas satélites podem aparecer tanto longe da borda da gota, como ruído isolado, quanto perto dela, como ruído aderente. As técnicas tradicionais de detecção de bordas costumam ser robustas quanto a aparição isolada dessas, entretanto, quando as gotículas satélites se apresentam aderidas ao perfil da gota, é inevitável o prejuízo na extração do perfil da gota (Cabezas et al., 2007).

De forma a avaliar o efeito da presença desses objetos pela imagem, imagens com diferentes densidades de gotículas satélite (a) podem ser simuladas. Considerando as gotículas como círculos perfeitos, o número de gotículas satélite presentes em uma imagem (N) é dado por (Cabezas et al., 2007):

$$N = \frac{4a(res_v res_h)}{\pi d_{sat}^2} \quad (2.64)$$

onde d_{sat} é o diâmetro da gotícula satélite.

A **Figura 2.47** apresenta o fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de gotículas satélite em imagens em tons de cinza.

Inicialmente, é necessário o informe de dados relacionados ao perfil teórico, à imagem, à configuração da gota, à iluminação e as gotículas satélite. O algoritmo

permite a simulação de variados níveis de densidade de gotículas satélite para um dado perfil teórico de gota. Em relação aos dados das gotículas satélite, deve-se inserir o diâmetro da gotícula satélite (d_{sat}), a mínima (a_{min}) e a máxima (a_{max}) densidade de gotículas satélite, o número de níveis de densidade de gotículas satélite a serem simulados entre a_{min} e a_{max} ($nSatDrop$) e a quantidade de imagens a serem geradas para cada nível de densidade simulado ($nImSatDrop$).

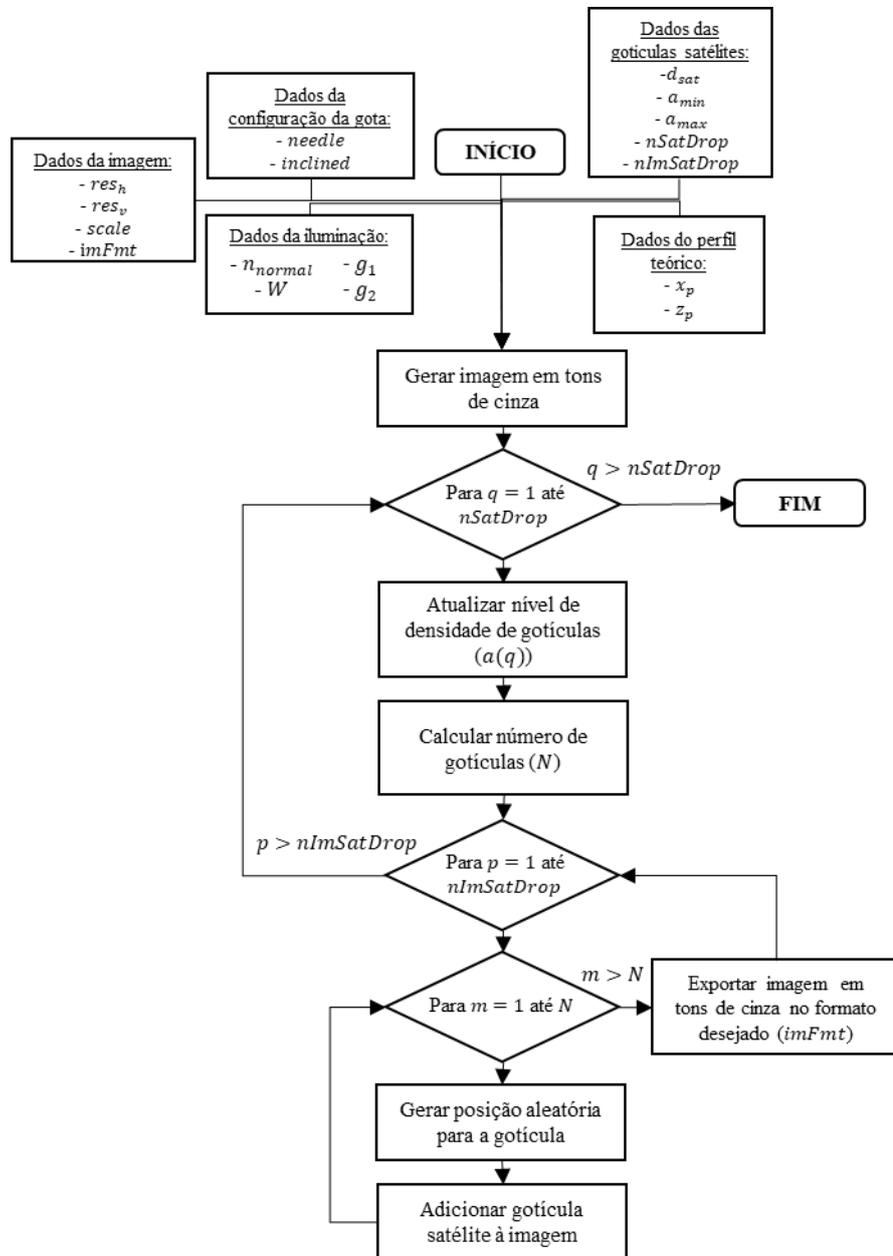


Figura 2.47. Fluxograma do algoritmo empregado pelo ZeDropSIM para a simulação de gotículas satélite.

Antes da adição das gotículas satélite, a imagem em tons de cinza é gerada segundo o algoritmo descrito na seção de imagens sintéticas em tons de cinza (Figura 2.24). Ao contrário dos algoritmos implementados para a simulação de

ruídos anteriores, o algoritmo para a simulação de gotículas satélite é composto por três *loops*. O *loop* mais externo, que possui como contador o q , é responsável por atualizar o nível de densidade de gotículas e calcular o número de gotículas a serem simuladas na imagem (N). A aparição das gotículas na imagem é considerada circular, sendo N calculado pela eq. (2.64). O *loop* intermediário serve para controlar a quantidade de imagens a serem simuladas. O *loop* mais interno simula cada gotícula satélite presente na imagem, tendo como funções: gerar uma posição aleatória para a gotícula na imagem e adicionar a gotícula satélite à imagem em tons de cinza.

Quando inserida na imagem, a gotícula satélite recebe mesma intensidade de cinza que a gota (g_1). A função *randi* é usada para gerar, aleatoriamente, uma posição para a gotícula satélite na imagem. O *loop* mais interno é executado até que o número de gotículas satélite a serem inseridas na imagem (N) tenha sido alcançado. Após isso, a imagem em tons de cinza contendo as gotículas satélite é exportada no formato desejado. O *loop* intermediário é executado até que a quantidade de imagens a serem simuladas para cada nível de densidade de gotículas ($nImSatDrop$) seja ultrapassada. Para cada rodada no *loop* intermediário, a imagem em tons de cinza é resetada. O *loop* externo é executado até que todos os níveis de densidade de gotículas satélite ($nSatDrop$) tenham sido simulados.

A **Figura 2.48** mostra exemplos de imagens em tons de cinza de gotas sésseis simuladas com diferentes densidades de gotículas satélite.

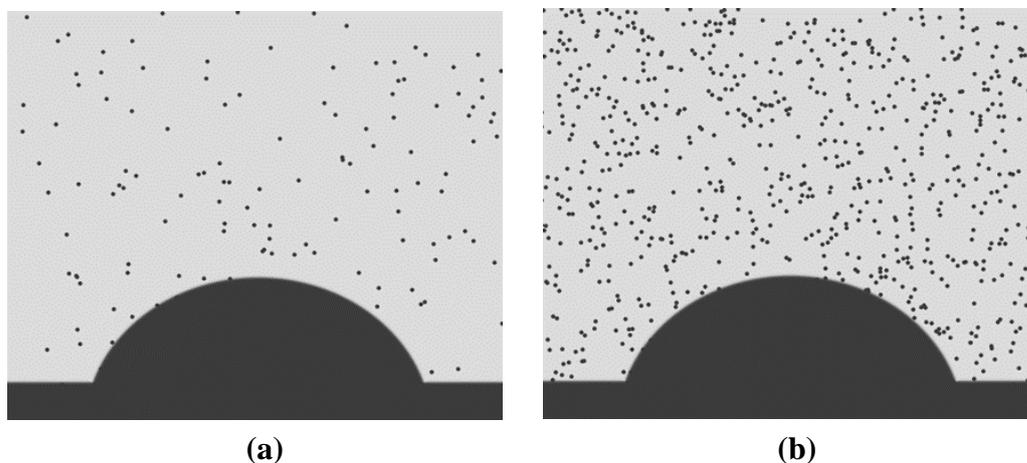


Figura 2.48. Exemplos de imagens em tons de cinza de gotas sésseis simuladas com diferentes níveis de densidade de gotículas satélite: (a) $d_{sat} = 0,006$ cm e $a = 0,012$ e (b) $d_{sat} = 0,006$ cm e $a = 0,060$.

2.2.9. Simulação de experimento quasi-estático

A fim de se evitar efeitos dinâmicos sobre a forma da gota e medir propriedades termodinamicamente válidas, é recomendado que as propriedades interfaciais sejam obtidas por meio de experimentos quasi-estáticos.

No estudo de fenômenos interfaciais, principalmente no caso de gotas, o estado de equilíbrio do sistema pode ser afetado por inúmeras perturbações, inclusive internas (e.g. histerese). A tensão superficial do líquido (γ_{lv}) e o ângulo de contato (CA) são propriedades muito sensíveis a perturbações. Dependendo da intensidade da perturbação, o sistema pode demorar muito tempo para retornar ao estado de equilíbrio ou até mesmo ser deslocado para um novo (caso da existência de múltiplos estados de equilíbrio metaestáveis). Durante esse deslocamento, as propriedades do sistema podem variar, prejudicando sua caracterização.

Assim, o experimento quasi-estático tem por objetivo manter o sistema sempre próximo ao estado de equilíbrio. Nesse tipo de experimento é necessário que se tenha um controle preciso das variáveis de processo, assim como se atenuem fontes de perturbações indesejadas. Com a simulação de experimento quasi-estático é possível prever diversos comportamentos do sistema e entender o efeito das variáveis de processo sobre as grandezas medidas.

No caso de gotas, tipicamente, conduz-se experimentos quasi-estáticos com gotas pendentes, para a determinação da tensão interfacial do líquido, e com gotas sésseis ou inclinadas, para a obtenção do ângulo de contato. O programa ZeDropSIM permite a simulação de experimentos quasi-estáticos envolvendo gotas pendentes e gotas inclinadas.

2.2.9.1. Gota pendente

Em experimentos quasi-estáticos envolvendo gotas pendentes, o volume da gota é variado. Inicialmente, uma gota de volume pequeno é formada na ponta do dispositivo de suporte da gota. Então, o volume da gota é aumentado, em pequenas taxas, até o limite de estabilidade da gota. Durante o aumento do volume, imagens laterais da gota são capturadas para análise de sua forma e cálculo da tensão superficial do líquido (γ_{lv}). O aumento do volume da gota deve ocorrer de forma

bastante vagarosa e controlada de maneira a evitar a introdução de efeitos dinâmicos sobre o perfil da gota.

É importante a captura de imagens ao longo de todo o processo de aumento de volume, pois os métodos ópticos de análise da forma da gota possuem problemas intrínsecos na determinação de γ_{lv} para gotas com forma próxima à esférica (Hoorfar & Neumann, 2004; Neumann et al., 2010). Assim, com o aumento do volume têm-se uma variação da forma da gota, sendo perceptível a mudança do γ_{lv} medido até um patamar estável em que a forma da gota já se desenvolveu adequadamente para a medição. Quanto mais próxima a gota pendente estiver de seu limite de estabilidade, mais acurada é a medição de γ_{lv} (Jennings & Pallas, 1988; Lin et al., 1995).

A **Figura 2.49** apresenta o fluxograma do algoritmo usado pelo programa ZeDropSIM para a simulação de experimento quasi-estático envolvendo gotas pendentes.

O algoritmo permite a simulação de imagens em tons de cinza resultante de ensaio quasi-estático contínuo envolvendo gotas pendentes. Além da simulação de imagens, o algoritmo permite exportar a superfície 3D da gota. É possível a simulação de imagens de gotas pendentes com o dispositivo de suporte da gota (agulha) visível ou não. A posição da agulha é fixada, sendo variado o volume da gota entre um valor inicial (V_{ini}) e um final (V_{end}). As imagens em tons de cinza são geradas de acordo com o informe da vazão de deposição da gota (\dot{V}), da taxa de captura da câmera (*framerate*) e do número de imagens capturadas (*nImages*) - variáveis de processo presentes no experimento quasi-estático real.

Para a execução do algoritmo é necessário o informe de alguns dados de entrada, são esses: (i) dados da gota, para a simulação do perfil teórico da gota pendente, (ii) dados da imagem, (iii) da configuração da gota e (iv) da iluminação, para a geração das imagens em tons de cinza, (v) dados da malha da superfície da gota, para a geração da superfície 3D da gota, e (vi) dados do experimento quasi-estático, para a reprodução das condições envolvidas no experimento quasi-estático real.

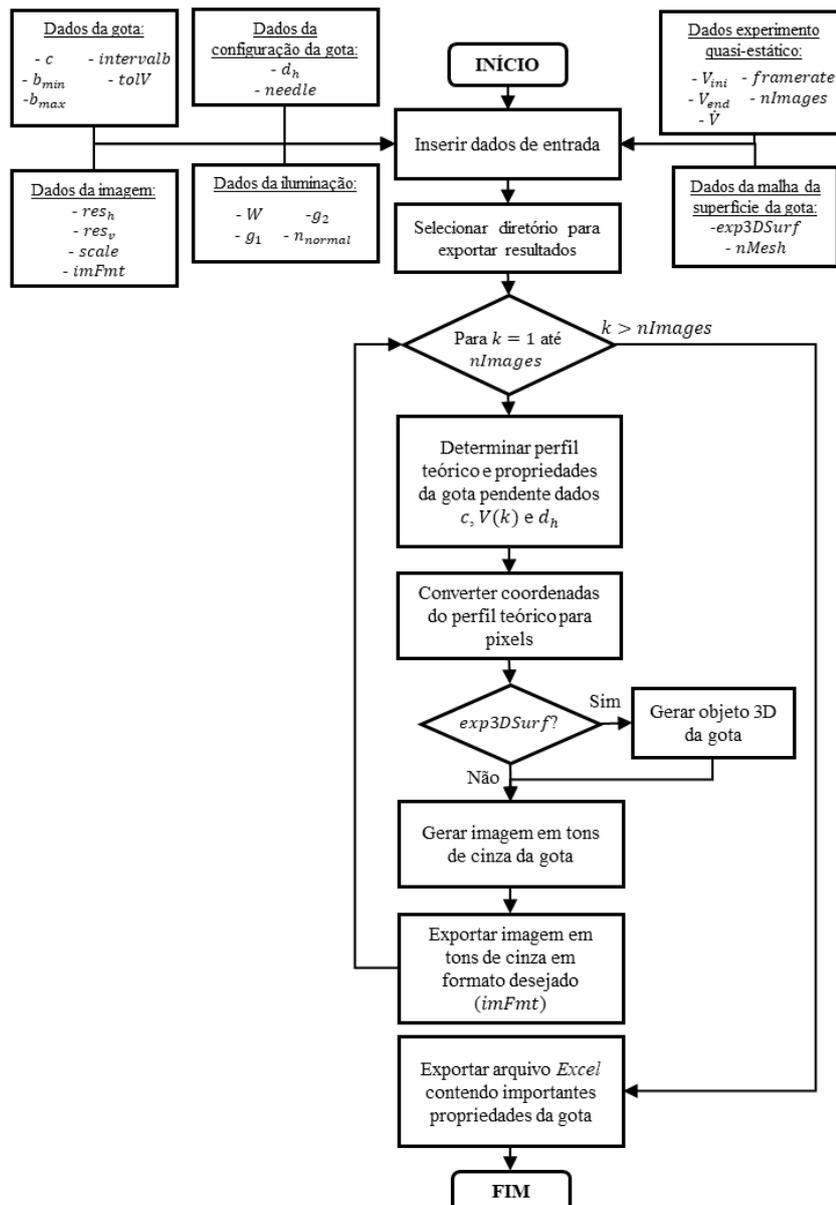


Figura 2.49. Fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de experimento quasi-estático contínuo envolvendo gotas pendentes.

Inicialmente, o algoritmo permite a seleção do diretório para onde os resultados serão exportados. O algoritmo contém um *loop* principal que tem por funções primárias: determinar o perfil teórico, gerar objeto 3D da superfície e gerar e exportar imagem em tons de cinza da gota. Essas ações são realizadas para todos os volumes de gota desde V_{ini} até V_{end} , de acordo com o número de imagens “capturadas” ($nImages$). O *loop* termina quando $nImages$ é ultrapassado. Para a geração da imagem em tons de cinza e do objeto 3D da gota, algoritmos semelhantes aos apresentados anteriormente nas **Figuras 2.24 e 2.27** são usados, respectivamente. Como envolve a criação de uma malha da superfície, a geração de objeto 3D da superfície da gota depende um grande custo computacional,

umentando o tempo de execução do algoritmo. Assim, sua execução é opcional, sendo realizada somente se, inicialmente, o usuário tenha manifestado seu desejo pelo parâmetro *exp3DSurf*.

Ao final, após a exportação de todas as imagens em tons de cinza, o programa exporta um arquivo *Excel* (.xlsx) contendo importantes propriedades de todas as gotas geradas, como: (i) curvatura no ápice (b), (ii) raio de curvatura no ápice (R_0), (iii) diâmetro máximo ou equatorial (d_{eq}), (iv) altura do ápice da gota até o plano de diâmetro máximo ou equatorial (h_{eq}), (v) altura da gota (h), (vi) diâmetro da gota a uma distância do ápice da gota equivalente ao diâmetro máximo (d_s), (vii) área superficial da gota (A) e (viii) volume da gota (V).

O algoritmo desenvolvido para a simulação do perfil teórico de gotas pendentes (**Figura 2.9**) foi concebido considerando o sistema de EDOs (eqs. (2.24-2.26)) cuja solução é encontrada para determinados valores de constante de capilaridade do líquido (c), curvatura no ápice da gota (b) e diâmetro do dispositivo de suporte da gota (d_h). Entretanto, a medição de b não é usual, utilizando-se, na prática, o volume da gota (V) como parâmetro para a definição do tamanho e do formato da gota. Com isso, torna-se necessário adicionar passos suplementares ao algoritmo desenvolvido para a simulação do perfil teórico de gotas pendentes (**Figura 2.9**) de forma que ele seja capaz de determinar o perfil teórico da gota dados c , V e d_h .

A **Figura 2.50** apresenta o algoritmo empregado para determinar o perfil teórico da gota pendente dados c , V e d_h . Não é necessário um conhecimento preciso dos valores de curvatura no ápice da gota (b), porém o usuário deve informar um intervalo para b , definido por curvaturas mínima (b_{min}) e máxima (b_{max}), em que as gotas geradas ao longo do experimento quasi-estático não ultrapassem. Este intervalo serve de busca para encontrar o perfil teórico que satisfaz o volume de gota (V) desejado. A quantidade de curvaturas usadas entre b_{min} e b_{max} para a busca é definida por *intervalb*. Quanto maior o *intervalb*, maior o número de curvaturas usadas entre b_{min} e b_{max} para a busca, aumentando a precisão na determinação do perfil teórico associado ao V desejado. Entretanto, o custo computacional e o tempo de execução do algoritmo também aumentam. De acordo com testes realizados pelos autores, um *intervalb* = 50 é suficiente para

obter um perfil teórico condizente com V dentro de uma tolerância ($tolV$) de 10^{-3} μL .

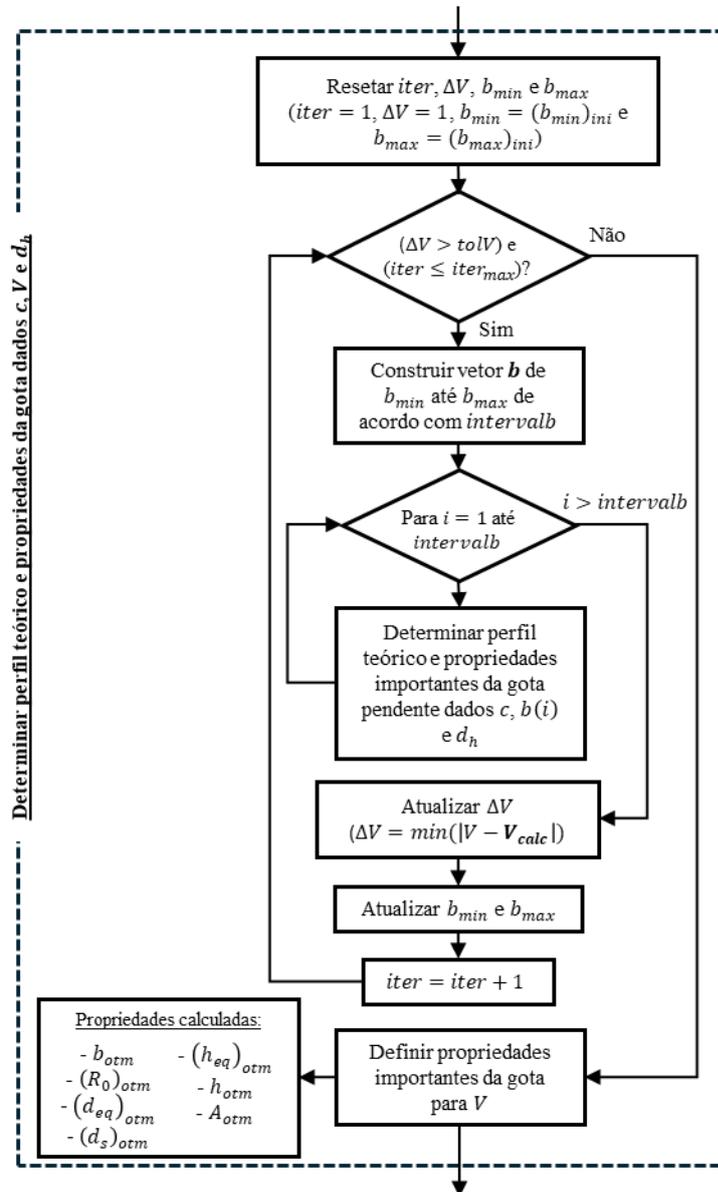


Figura 2.50. Fluxograma do algoritmo de determinação do perfil teórico e propriedades da gota pendente dados c, V e d_h .

O fluxograma do algoritmo de simulação do perfil teórico de gota pendente dados c, V e d_h apresentado na **Figura 2.50**, representa um chamado do algoritmo principal (**Figura 2.49**) para a determinação do perfil teórico e propriedades da gota pendente para um volume de gota $V(k)$. Dado que o algoritmo (**Figura 2.50**) é executado múltiplas vezes para a geração de todas as imagens “capturadas” durante o experimento quasi-estático, como ação inicial tem-se um *reset* de todas os contadores e variáveis modificadas ao longo do algoritmo.

O algoritmo possui dois *loops*: um *loop* externo e um *loop* interno. No *loop* interno, determina-se o perfil teórico e propriedades importantes da gota, usando-se o algoritmo descrito na **Figura 2.9**, para cada valor presente no vetor \mathbf{b} , construído com base em b_{min} , b_{max} e $intervalb$. Os volumes calculados para cada perfil teórico determinado (V_{calc}) são comparados com o volume desejado V , atualizando-se o valor do módulo da menor diferença entre eles ($\Delta V = \min(|V - V_{calc}|)$). O valor de b_{otm} , associado à ΔV , é encontrado no vetor \mathbf{b} e, então, os valores de b_{min} e b_{max} são atualizados de acordo com b_{otm} , encurtando o intervalo de busca. Caso uma nova iteração seja necessária, uma unidade é incrementada ao contador de iterações (*iter*).

O *loop* externo verifica os critérios de parada para o *loop* interno. É verificado se o valor de ΔV é menor que uma tolerância ($tolV$) de precisão para a determinação do perfil teórico em torno do volume desejado e se o número de iterações já alcançou um valor máximo (*itermax*). Ambos $tolV$ e *itermax* devem ser definidos inicialmente à execução do algoritmo. Nos testes realizados pelos autores, $tolV = 10^{-3}$ e *itermax* = 5 foram suficientes para a obtenção de resultados adequados. Caso um dos critérios de parada não tenha sido atingido, o *loop* interno é novamente executado. Caso algum dos critérios de parada tenha sido cumprido, propriedades importantes da gota são calculadas para V , considerando o perfil teórico gerado para b_{otim} .

É importante destacar que durante a simulação do experimento quasi-estático envolvendo gotas pendentes, erros durante a execução do algoritmo podem ocorrer devido à má definição, por parte do usuário, dos dados de entrada. Para certas combinações de c , b e d_h é impossível encontrar solução para o sistema de EDOs (eqs. (2.24-2.26)). Deve-se verificar se o limite de estabilidade da gota não está sendo excedido.

A **Figura 2.51** apresenta uma sequência de imagens obtida por meio da simulação de experimento quasi-estático contínuo de gotas pendentes no ZeDropSIM.

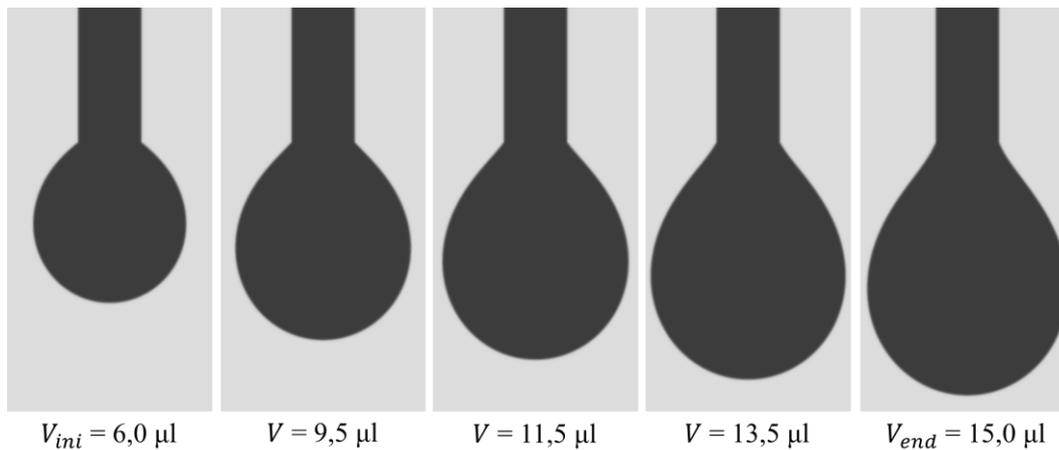


Figura 2.51. Exemplo de seqüência de imagens obtidas por meio da simulação de experimento quasi-estático contínuo de gotas pendentes no ZeDropSIM. Dados: $c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$ e $d_h = 0,0908 \text{ cm}$.

2.2.9.2. Gota inclinada

Em experimentos quasi-estáticos envolvendo gotas inclinadas, a variável de processo modificada é o ângulo de inclinação da gota (α). Inicialmente, uma gota é depositada sobre uma superfície sólida horizontal. Então, a inclinação da gota é aumentada, em pequenas taxas, até que a gota comece a deslizar sobre a superfície. Durante o aumento do ângulo de inclinação, imagens laterais da gota são capturadas para a determinação dos ângulos de contato. Os ângulos de contato máximo (CA_{max}) e mínimo (CA_{min}) são determinados, respectivamente, na parte mais baixa e mais alta da gota em contato com o substrato sólido quando a gota começa a deslizar. O aumento do ângulo de inclinação deve ocorrer de forma lenta e controlada à fim de evitar a introdução de efeitos dinâmicos e permitir uma identificação precisa do momento em que a gota começa a deslizar.

Na prática, nem sempre as regiões inferior e superior da gota começam a deslizar simultaneamente. Nesses casos, os ângulos de contato máximo (CA_{max}) e mínimo (CA_{min}) são determinados em momentos diferentes durante a inclinação da gota. Este comportamento pode ser uma consequência da heterogeneidade da superfície próximo aos pontos de contato triplo. Diante disso, a simulação do experimento quasi-estático não consegue reproduzir esse efeito.

A **Figura 2.52** apresenta o fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de experimento quasi-estático envolvendo gotas inclinadas. O algoritmo permite a simulação de imagens em tons de cinza resultante de ensaio

quasi-estático contínuo envolvendo gotas inclinadas. Imagens em tons de cinza são geradas para uma sequência de ângulos de inclinação (α), dados constante de capilaridade do líquido (c), ângulo de contato (CA) e volume da gota (V). As imagens em tons de cinza são geradas de acordo com o informe da taxa de inclinação da gota ($\dot{\alpha}$), da taxa de captura da câmera (*framerate*) e do número de imagens capturadas (*nImages*).

No geral, o algoritmo para a simulação de experimento quasi-estático envolvendo gotas inclinadas (**Figura 2.52**) é muito similar ao que envolve gotas pendentes (**Figura 2.49**), com exceção da possibilidade do algoritmo que envolve gotas pendentes de gerar objeto 3D da superfície.

Para a execução do algoritmo é necessário o informe de alguns dados de entrada, são esses: (i) dados da gota, para a simulação do perfil teórico da gota inclinada, (ii) dados da imagem, (iii) da configuração da gota e (iv) da iluminação, para a geração das imagens em tons de cinza, e (v) dados do experimento quasi-estático, para a reprodução das condições envolvidas no experimento quasi-estático real.

Inicialmente, permite-se que o usuário selecione o diretório para onde os resultados serão exportados. O algoritmo possui um *loop* principal que tem por funções: determinar perfil teórico e propriedades importantes, e gerar e exportar imagem em tons de cinza da gota. Essas ações são realizadas para todos os ângulos de inclinação desde α_{ini} até α_{end} , de acordo com o número de imagens capturadas (*nImages*). O *loop* termina quando *nImages* é ultrapassado. Para a geração da imagem em tons de cinza, um algoritmo semelhante ao exibido anteriormente na **Figura 2.24** é usado.

Ao final, após a exportação de todas as imagens em tons de cinza, o programa exporta um arquivo *Excel* contendo importantes propriedades de todas as gotas inclinadas geradas, como: (i) curvatura no ápice (b), (ii) raio de curvatura no ápice (R_0), (iii) ângulo de contato máximo (CA_{max}), (iv) ângulo de contato mínimo (CA_{min}), (v) diâmetro molhado (d_w), (vi) altura da gota (h), (vii) área superficial da gota (A) e (viii) volume da gota (V).

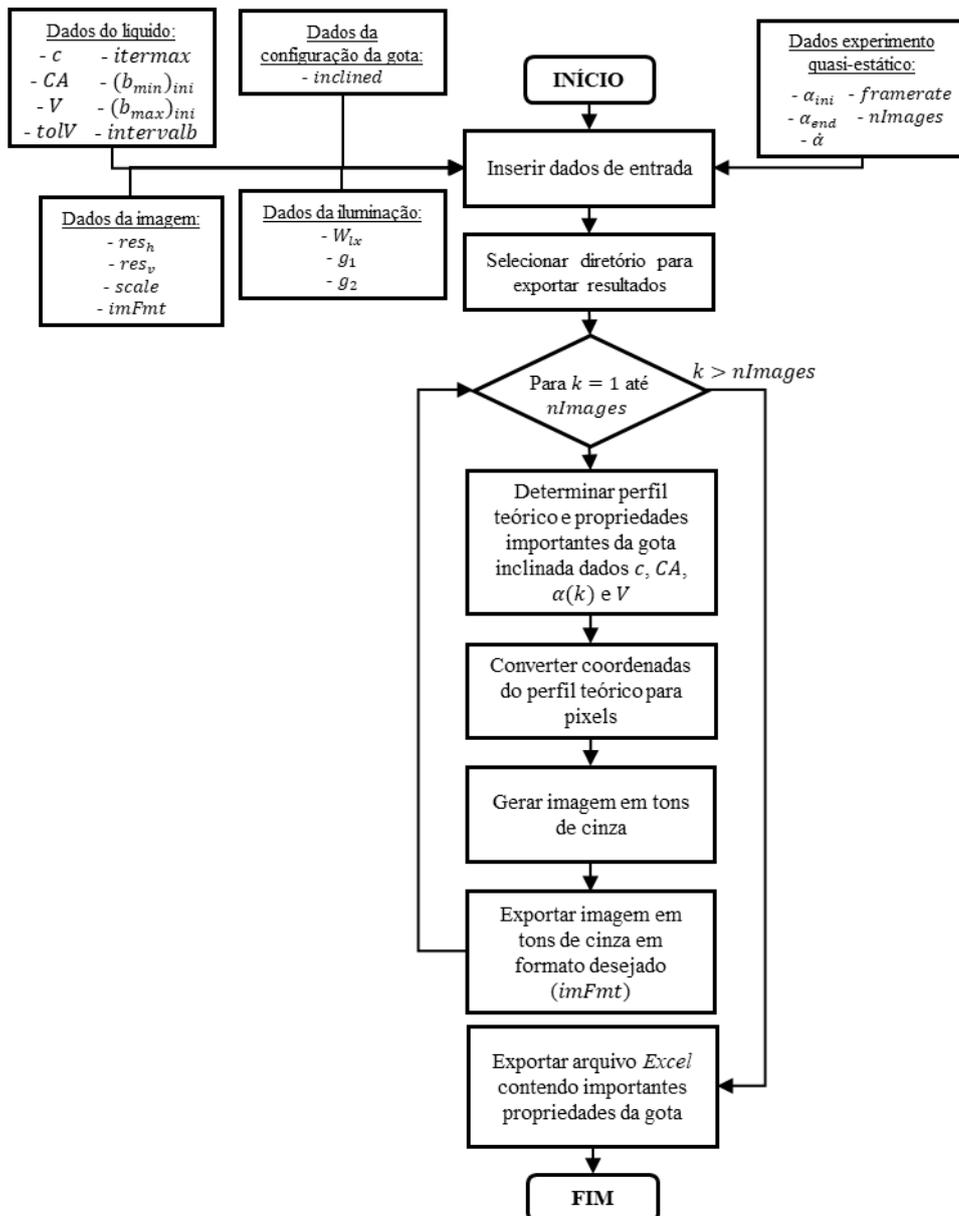


Figura 2.52. Fluxograma do algoritmo usado pelo ZeDropSIM para a simulação de experimento quasi-estático envolvendo gotas inclinadas.

O algoritmo desenvolvido para a simulação do perfil teórico de gotas inclinadas (**Figura 2.15**) foi concebido considerando o sistema de EDPs (eqs. (2.38 e 2.39)) cuja solução é desenvolvida para valores de constante de capilaridade do líquido (c), curvatura no ápice da gota (b), ângulo de contato (CA) e ângulo de inclinação (α). Entretanto, na prática, utiliza-se o volume da gota (V) ao invés da curvatura no ápice da gota (b) para definir o tamanho da gota. Com isso, torna-se necessário adicionar passos suplementares ao algoritmo desenvolvido para a simulação do perfil teórico de gotas inclinadas (**Figura 2.15**) de forma que ele seja capaz de determinar o perfil teórico da gota dados c , V , CA e α .

A **Figura 2.53** apresenta o algoritmo empregado para determinar o perfil teórico e propriedades importantes da gota inclinada dados c , V , CA e α .

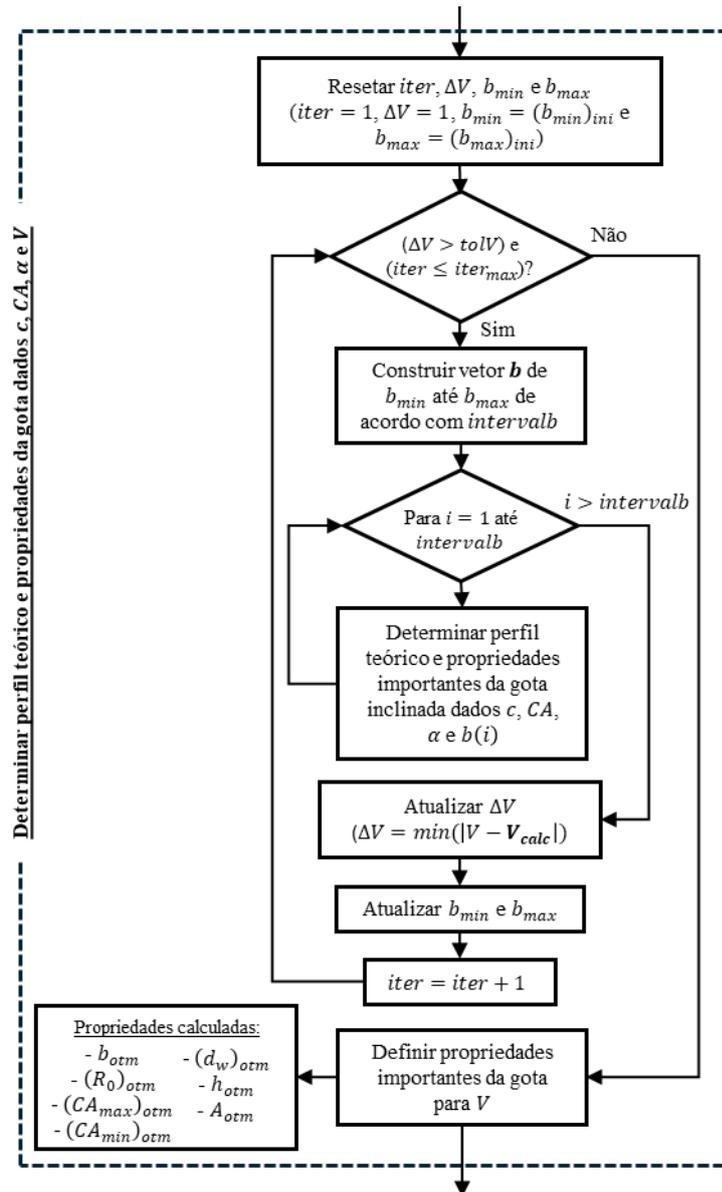


Figura 2.53. Fluxograma do algoritmo de determinação do perfil teórico e propriedades da gota inclinada dados c , V , CA e α .

O algoritmo é semelhante ao apresentado anteriormente para gota pendente (**Figura 2.50**). O algoritmo possui dois *loops*. No *loop* interno, determina-se o perfil teórico e propriedades importantes da gota, usando-se o algoritmo descrito na **Figura 2.15**, atualiza-se b_{min} , b_{max} e ΔV , e incrementa-se uma unidade ao contador de iterações ($iter$). O *loop* externo verifica os dois critérios de parada estabelecidos para o *loop* interno: (i) se o valor de ΔV é menor que a tolerância de precisão para a determinação do perfil teórico em torno do volume desejado ($tolV$) e (ii) se o

número de iterações alcançou um valor máximo (*itermax*). Caso um dos critérios de parada não tenha sido atingido, o *loop* interno é novamente executado. Caso algum dos critérios de parada tenha sido cumprido, propriedades importantes da gota são calculadas, considerando o perfil teórico gerado com volume mais próximo ao desejado (V).

É importante destacar que durante a simulação do experimento quasi-estático envolvendo gotas inclinadas, problemas podem ocorrer durante a execução do algoritmo devido à má definição, por parte do usuário, dos dados de entrada. Para certas combinações de c , b , CA e α , a resolução numérica do sistema de EDPs (eqs. (2.45-2.51)), não é encontrada, levando a impossibilidade de simulação da gota inclinada.

A **Figura 2.54** apresenta uma sequência de imagens obtida por meio da simulação de experimento quasi-estático contínuo de gotas pendentes no ZeDropSIM.

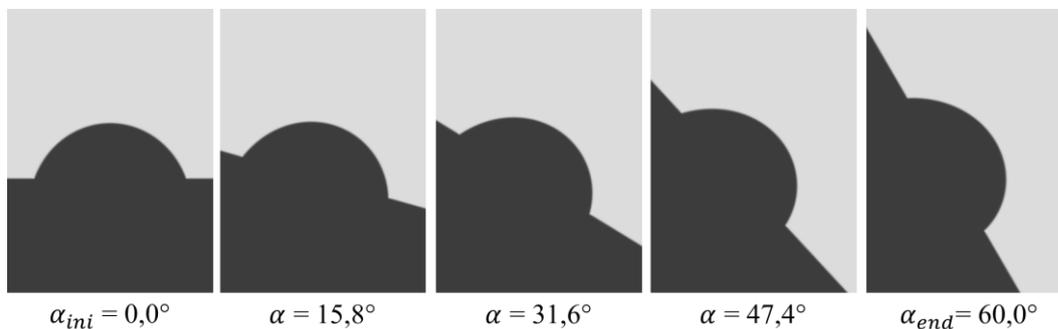


Figura 2.54. Exemplo de sequência de imagens obtidas por meio da simulação de experimento quasi-estático contínuo de gotas inclinadas no ZeDropSIM. Dados: $c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$, $V = 5 \text{ }\mu\text{L}$ e $CA = 70^\circ$.

2.3. ZeDropACT

2.3.1. Descrição geral

A maioria dos métodos de caracterização das propriedades superficiais, como tensão superficial do líquido e ângulo de contato, podem ser classificados em dois grupos. Nos métodos ópticos, as medições são obtidas a partir da análise da forma da gota, enquanto nos métodos de tensiometria da força, avalia-se as propriedades superficiais a partir da força que o líquido de prova exerce sobre o substrato sólido.

Devido a sua versatilidade e facilidade de uso, os métodos ópticos são os mais empregados (Huhtamaki et al. 2018).

A implementação de métodos ópticos passa por requisitos de *hardware* e *software*. As exigências de *hardware* estão relacionadas ao aparato experimental necessário para a execução dos ensaios e captura das imagens. O *software* deve ser capaz de analisar as imagens capturadas, identificar e extrair o perfil/forma da gota e, a partir do uso de métodos de análise da forma da gota, determinar as propriedades superficiais, tais como tensão superficial do líquido e ângulo de contato.

Apesar de soluções comerciais existirem para a determinação das propriedades superficiais a partir de métodos ópticos, estas são caras e muitas vezes inacessíveis. As soluções costumam ser comercializadas como um pacote de *hardware* e *software* juntos. A venda conjunta de um equipamento para a execução dos ensaios com um programa de análise de imagens da gota possibilita medições acuradas, precisas e robustas. Desenvolve-se o *software* com base na qualidade de imagem entregue pelo *hardware*. Entretanto, a comercialização do aparato experimental junto ao programa, restringe a flexibilidade de uso. Além disso, para a execução de novas rotinas experimentais ou metodologias de análise da forma da gota, complementos adicionais, compatíveis ao pacote básico, devem ser adquiridos, encarecendo ainda mais a solução comercial.

Diante deste cenário, no presente trabalho, desenvolveu-se a solução ZeDropACT. O ZeDropACT tem por objetivo prover uma solução acessível para a execução de ensaios envolvendo gotas para a obtenção de medições confiáveis de propriedades superficiais a partir do uso de métodos ópticos. O ZeDropACT é composto por soluções independentes de *hardware* e *software*. Em termos de *hardware*, um projeto de goniômetro de baixo custo, de caráter modular e apto a executar diferentes ensaios foi concebido, enquanto em relação ao *software*, um programa capaz de controlar diversas variáveis de processo e seguir diferentes protocolos de ensaio foi desenvolvido.

A seguir, detalha-se as soluções de *hardware* e *software* desenvolvidas. Ao final, uma subseção de validação é apresentada. Nessa, os resultados obtidos com o uso do ZeDropACT são comparados com os advindos de uma solução comercial. Para a avaliação das imagens obtidas com o ZeDropACT, o programa ZeDropEVAL foi empregado. Maiores detalhes do ZeDropEVAL podem ser

obtidos na próxima seção. Assim, ao final, não só se avaliou a adequação e a performance do ZeDropACT, mas sim da solução ZeDrop (ZeDropACT + ZeDropEVAL) como um todo.

2.3.2. Goniômetro (*hardware*)

Um instrumento tipicamente usado para a obtenção de propriedades superficiais por meio do uso de métodos ópticos é o goniômetro (Chen et al., 2018). Em sua definição geral, o goniômetro é uma ferramenta de medição usada para a determinação de ângulos (Albertazzi & de Sousa, 2018; Leta et al., 2016). Entretanto, no contexto de gotas, este pode ser usado para a avaliação de diferentes propriedades superficiais, não só medindo ângulos de contato, mas também tensão superficial (Atae-Allah et al., 2001).

Para a avaliação de gotas, tipicamente, um goniômetro é composto de elementos ópticos, mecânicos e eletrônicos que são capazes de prover controle adequado sobre as variáveis de processo e adquirir imagens para posterior análise (Hoorfar, 2006; Hoorfar & Neumann, 2006). Em sua versão mais simples, o goniômetro é formado por um sistema de aquisição de imagens, iluminação e controle de volume da gota (Favier et al., 2017; Good & Stromberg, 1979).

Neste trabalho propôs-se o desenvolvimento de um goniômetro caseiro de baixo custo e confiável para o uso de métodos ópticos na investigação de propriedades superficiais em diversas configurações de gota e complexidade de superfícies. O goniômetro desenvolvido foi projetado baseado nas premissas de acessibilidade, versatilidade e robustez. Assim, buscou-se preservar as mesmas características fundamentais da solução comercial, tentando alcançar o seu desempenho, porém com menor custo e maior flexibilidade na execução dos ensaios. Esforçou-se para o uso de dispositivos de fácil acesso e baixo custo, como câmera, motores e placas de controle simples, elementos estruturais com possibilidade de serem obtidos por impressão 3D e elementos de fixação comuns. Entretanto, devido a requisitos de performance, em alguns casos, não se conseguiu renunciar ao uso de componentes especializados.

O projeto do goniômetro foi concebido tendo como base um estereomicroscópio, encontrado na maioria dos laboratórios. De forma a prover maior flexibilidade ao usuário, o goniômetro desenvolvido possui caráter modular.

Dependendo do ensaio a ser executado e da configuração de gota a ser analisada, não é necessário a fabricação de todos os módulos. Em sua versão completa, o goniômetro permite o controle de diversas variáveis de processo, como posicionamento da seringa, volume da gota e posicionamento e inclinação do substrato sólido. Com isso, este permite a realização de ensaios estático, quasi-estático e dinâmico envolvendo gotas pendente, sésil e inclinada.

O goniômetro desenvolvido é composto por seis sistemas principais: (i) aquisição de imagens, (ii) iluminação, (iii) dispensamento volumétrico, (iv) posicionamento do substrato sólido, (v) inclinação do substrato sólido e (vi) controle. Os sistemas de posicionamento e inclinação do substrato sólido são intercambiáveis, sendo o primeiro indicado para a avaliação de gotas sésseis, enquanto o segundo para a avaliação de gotas inclinadas. Para a avaliação de gota pendente não é necessário o uso de nenhum desses dois sistemas.

A **Figura 2.55** apresenta uma imagem real do goniômetro desenvolvido com o módulo de posicionamento do substrato sólido conectado e os principais sistemas destacados. Maiores detalhes dos sistemas que compõem o goniômetro e análise de sua movimentação, podem ser encontrados no Apêndice B.

Durante testes iniciais com o goniômetro, verificou-se que a velocidade de rotação enviada ao motor de passo não condizia com sua velocidade de rotação real. A causa raiz do problema não foi identificada, assim um estudo foi realizado para encontrar a relação entre a velocidade de rotação enviada ao motor e sua velocidade de rotação real. A partir do estudo conseguiu-se estabelecer os limites de velocidade de rotação alcançados pelos motores de passo. Maiores detalhes sobre o estudo encontram-se no Apêndice C.

A **Tabela 2.2** apresenta os custos envolvidos com a fabricação do goniômetro projetado e de aquisição de uma solução comercial. A solução comercial destacada, Modelo 590 (Ramé-Hart Instruments Co.), incluiu sistemas que são capazes de executar os mesmos ensaios e analisar as mesmas configurações de gota do que o goniômetro projetado. O goniômetro projetado apresentou um custo total inferior em mais de dez vezes o custo de aquisição da solução comercial, sendo uma alternativa mais acessível para a medição das propriedades interfaciais por meio do uso de métodos ópticos. É bom destacar que no custo do goniômetro projetado não se incluiu o valor do esteromicroscópio no sistema de aquisição de imagens. O

esteromicroscópico empregado se encontrava fora de serviço e foi reaproveitado para o projeto do goniômetro.

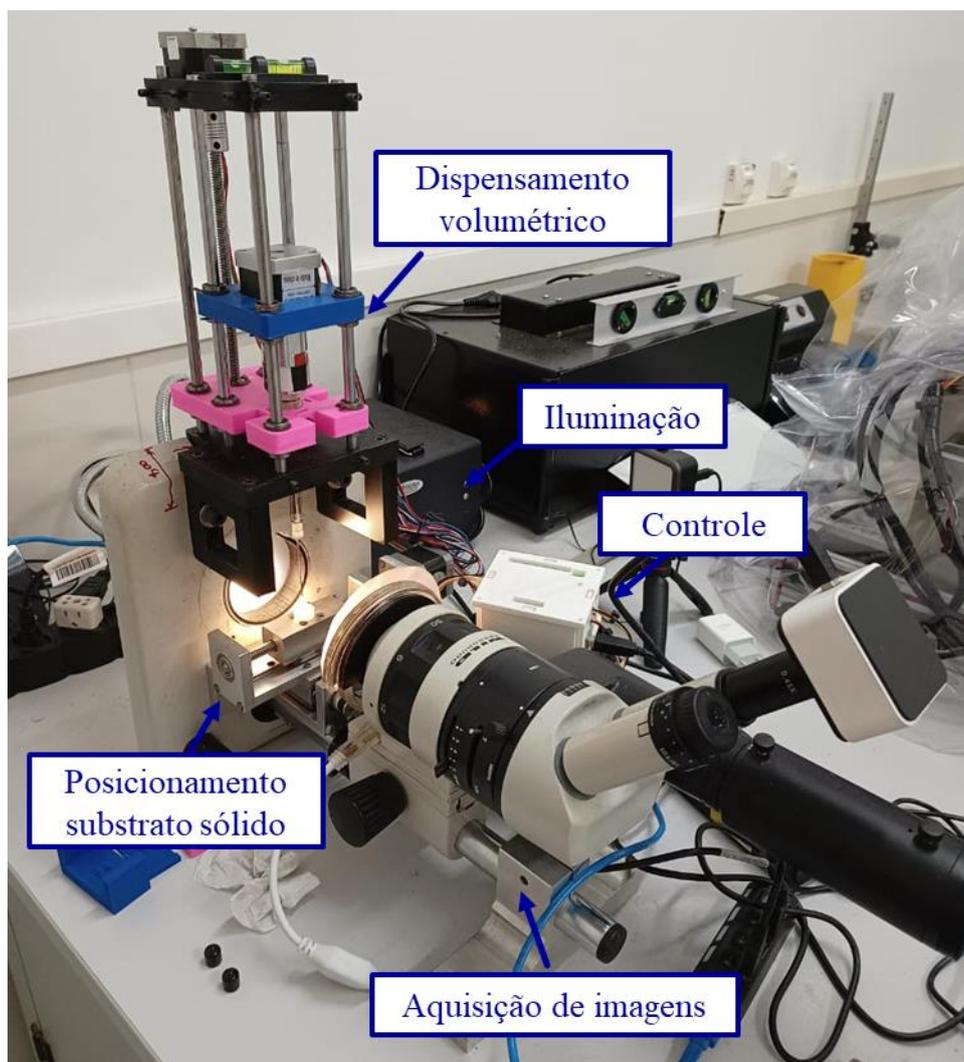


Figura 2.55. Fotografia do goniômetro desenvolvido com o módulo de posicionamento do substrato sólido conectado.

Tabela 2.2. Custo de fabricação do goniômetro projeto e de aquisição de uma solução comercial similar.

		Sistemas	Valor
Projeto Goniômetro		Aquisição de imagens	R\$ 3.089,00
		Iluminação	R\$ 5.224,50
		Dispensamento volumétrico	R\$ 2.575,88
		Posicionamento Substrato sólido	R\$ 648,13
		Inclinação Substrato Sólido	R\$ 263,15
		Controle	R\$ 226,56
	Total	R\$ 12.027,22	
Comercial		Automated Goniometer/Tensiometer Model 590 (Ramé-hart Instrument Co.)	\$ 24.990,00
		Conversão (\$ para R\$) (30/09/24)	5,45
		Total	R\$ 136.195,50

2.3.3. Programa (*software*)

O programa ZeDropACT é destinado a execução de ensaios envolvendo gotas. Este foi elaborado para o controle do goniômetro descrito na subseção anterior. Assim, suas rotinas foram desenvolvidas para trabalhar com os componentes eletrônicos, mecânicos e ópticos listados anteriormente. Entretanto, nada impede o seu uso para o controle e execução de ensaios em outros equipamentos. Suas configurações podem ser modificadas e suas rotinas adaptadas.

O programa foi desenvolvido em *Matlab*. O *Matlab* possui bibliotecas/*toolboxes* com funções prontas que facilitam a comunicação com as placas de controle, assim como o envio de comandos para a câmera e os motores de passo. Apesar de não possuir uma interface gráfica com o usuário (GUI), seu uso é intuitivo e simples.

A comunicação com os diversos sistemas do goniômetro é automaticamente estabelecida quando se inicia o programa, enquanto suas principais funcionalidades podem ser acessadas por meio de um grande menu. As informações necessárias para a execução das rotinas são requisitadas de forma sequencial e sugestões de respostas são dadas ao longo da execução.

O programa permite o controle da câmera, assim como dos motores de passo conectados ao êmbolo da seringa (controle do volume da gota), à base móvel da seringa (controle do posicionamento da seringa) e ao sistema de posicionamento ou inclinação do substrato sólido.

Com o programa ZeDropACT, tem-se a disposição do usuário rotinas de ajuste e rotinas de ensaio. As rotinas de ajuste permitem um ajuste fino dos diferentes sistemas que compõem o goniômetro, enquanto as rotinas de ensaio executam procedimentos, previamente estabelecidos, para aquisição de imagens e posterior determinação das propriedades superficiais por meio de métodos ópticos.

Os procedimentos seguidos nas rotinas de ensaio disponíveis pelo programa ZeDropACT foram elaborados tendo como base as boas práticas e protocolos descritos em Drelich (2013) e Huhtamäki et al. (2018). Resumidamente, as rotinas de ensaio promovem um controle coordenado das variáveis de processo de forma

que se consiga a captura de imagens adequadas para a medição das propriedades superficiais, como ângulo de contato e tensão superficial do líquido.

O programa ZeDropACT não contém rotinas de análise da forma da gota. O principal resultado produzido pelo programa é a imagem da gota. Para a identificação do perfil da gota, análise da sua forma e determinação das propriedades superficiais, é necessário o uso de outro programa. A seção seguinte descreve o programa ZeDropEVAL que pode ser usado para isso.

Com o programa ZeDropACT é possível a execução de ensaios intermitentes e contínuos, envolvendo gotas pendente, séssil e inclinada. É importante destacar que para determinados tipos de ensaio, como o quasi-estático e dinâmico, é necessário o uso de componentes eletrônicos, mecânicos e ópticos que permitam um controle mais refinado e rigoroso das variáveis de processo.

Após a inicialização do programa ZeDropACT, um menu é exibido dispondo todas as suas funcionalidades do programa. A **Figura 2.56** apresenta um fluxograma contendo todas as opções oferecidas. As opções de 1 a 8 são relacionadas as rotinas de ajuste, enquanto as opções de 9 a 14 estão ligadas a execução das rotinas de ensaio.

De forma geral, as seguintes rotinas são permitidas: (1) ajuste de volume de líquido na seringa, (2) *reset* do monitoramento de volume na seringa, (3) ajuste do posicionamento da seringa, (4) ajuste do posicionamento/inclinação do substrato sólido, (5) centralização/nivelamento do substrato sólido, (6) *reset* do monitoramento do posicionamento/inclinação do substrato sólido, (7) formação de gota inicial, (8) captura de imagem, (9) ensaio intermitente envolvendo gota pendente, (10) ensaio contínuo envolvendo gota pendente, (11) ensaio intermitente (avanço e recuo) envolvendo gota séssil, (111) ensaio intermitente (apenas avanço) envolvendo gota séssil, (112) ensaio intermitente (apenas recuo) envolvendo gota séssil, (12) ensaio contínuo (avanço e recuo) envolvendo gota séssil, (121) ciclos de ensaio contínuo (avanço e recuo) envolvendo gota séssil, (122) ensaio contínuo (apenas avanço) envolvendo gota séssil e (123) ensaio contínuo (apenas recuo) envolvendo gota séssil.

Dependendo do sistema de movimentação do substrato sólido acoplado, as opções disponíveis são diferentes. As opções (4), (5) e (6) variam segundo o sistema de movimentação do substrato sólido instalado. Caso o sistema de posicionamento do substrato sólido esteja conectado, as ações relacionadas a essas opções são de

posicionamento. Entretanto, caso o sistema de inclinação do substrato sólido esteja plugado, as ações decorrentes dessas opções são de inclinação. As opções que envolvem ensaios com gota inclinada, i.e., opções (13) e (14), só estão disponíveis quando o sistema de inclinação do substrato sólido estiver acoplado.

Maiores detalhes da inicialização do programa e das rotinas de ajuste de ensaio podem ser encontrados no Apêndice D. Um guia prático do uso do programa encontra-se no Apêndice E. O programa se encontra disponível gratuitamente em Pereira & d'Almeida (2023).

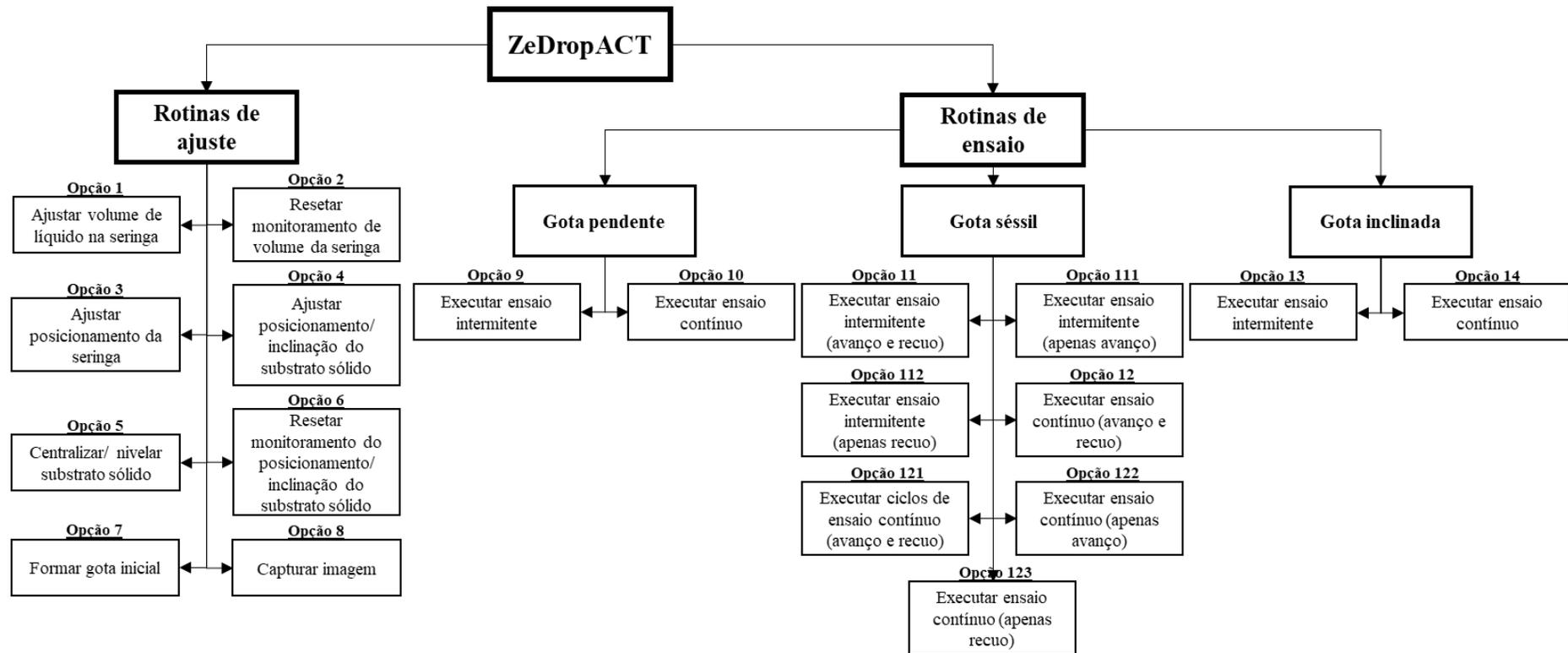


Figura 2.56. Fluxograma de todas as funcionalidades oferecidas pelo ZeDropACT.

2.3.4. Validação

Antes do emprego do ZeDropACT, é necessário validá-lo. Para isso, experimentos foram conduzidos com gotas pendente e séssil de forma a avaliar as rotinas de ensaio disponíveis. As imagens capturadas foram analisadas com o ZeDropEVAL, sendo avaliada também a performance da solução ZeDrop como um todo. Os efeitos de alguns parâmetros experimentais foram analisados e os resultados obtidos foram comparados com ensaios semelhantes realizados em uma solução comercial. As rotinas envolvendo gotas inclinadas não foram incluídas na validação, pois não se conseguiu produzir um sistema de inclinação do substrato sólido robusto o suficiente para a condução dos ensaios.

As subseções seguintes descrevem o processo de validação para cada configuração de gota avaliada. Além de discussões sobre a adequação e a performance da solução ZeDrop, mais especificamente o ZeDropACT, peculiaridades sobre os ensaios e a influência de algumas variáveis de processo são evidenciadas.

2.3.4.1. Gota pendente

No que diz respeito a gota pendente, as rotinas de ensaio intermitente e contínuo, disponíveis pelo ZeDropACT, foram analisadas. A condução dos ensaios foi realizada no ZeDropACT, enquanto os programas *Giada* e ZeDropEVAL foram usados para análise das imagens e processamento dos resultados, permitindo a medição de diversas propriedades da gota, inclusive a tensão superficial do líquido (γ_{lv}).

A **Tabela 2.3** detalha os parâmetros usados para a condução dos ensaios. De forma a averiguar a influência da vazão sobre os resultados, ensaios com diferentes vazões foram executados. No caso de ensaio intermitente, o efeito do número de paradas também foi avaliado. Água deionizada foi usada como líquido de prova e cinco repetições foram realizadas para cada combinação de ensaio.

Independente do ensaio, o volume da gota foi variado de 4 μL ($volGotaIni$) até 15 μL ($volGotaMax$), volume próximo do limite de estabilidade da gota. Um tempo de espera ($tEspera$) de 10 segundos foi empregado no aguardo para o

equilíbrio da gota. Vazões de deposição (*taxaDepEns*) variando de 0,1 $\mu\text{L/s}$ até 1,0 $\mu\text{L/s}$ (máximo valor de controle alcançado pelo goniômetro) foram avaliadas.

Tabela 2.3. Parâmetros usados na condução de ensaios com o ZeDropACT.

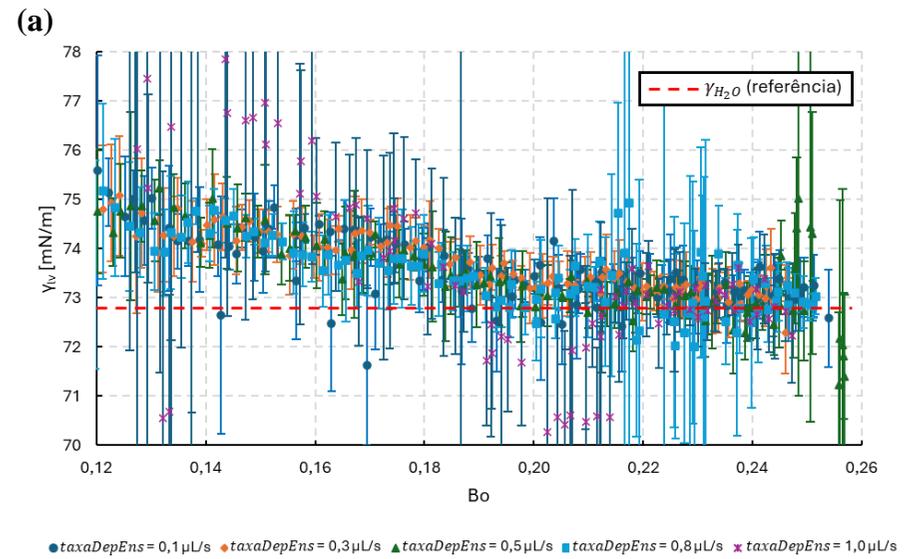
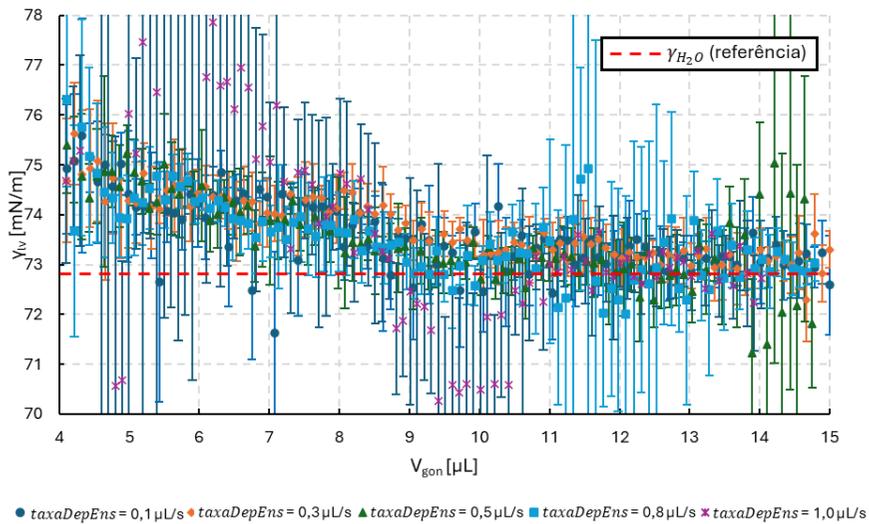
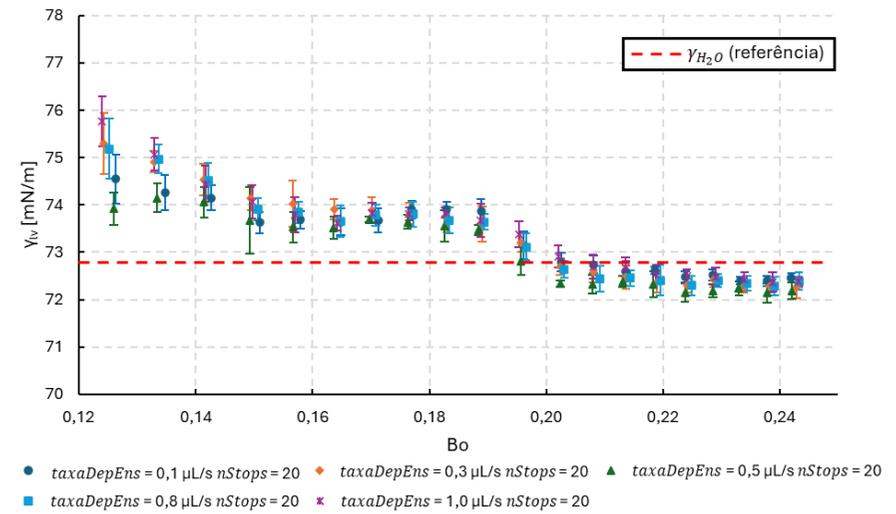
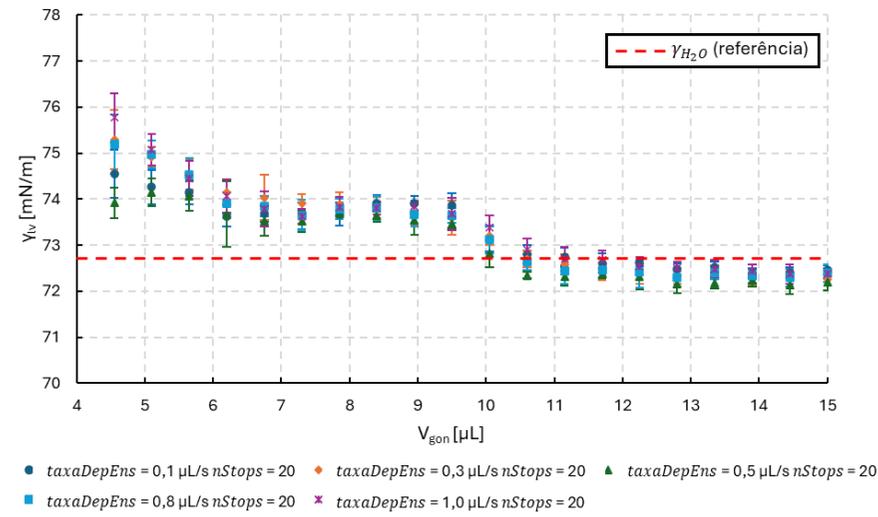
Ensaio intermitente		Ensaio contínuo	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
<i>volGotaIni</i>	4 μL	<i>volGotaIni</i>	4 μL
<i>volGotaMax</i>	15 μL	<i>volGotaMax</i>	15 μL
<i>taxaDepEns</i>	0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0 $\mu\text{L/s}$	<i>taxaDepEns</i>	0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0 $\mu\text{L/s}$
<i>tEspera</i>	10 s	<i>tEspera</i>	10 s
<i>tCapt</i>	10 s	<i>nImages</i>	100
<i>nImages</i>	10*		
<i>nStops</i>	10; 20; 30; 40 e 50		

* Número de imagens capturadas por parada.

No caso de ensaio contínuo, 100 imagens (*nImages*) foram capturadas durante o aumento do volume da gota. Enquanto para o ensaio intermitente, 10 imagens foram adquiridas em cada parada (*nImages*) em um tempo de captura de 10 s (*tCapt*). Variou-se o número de paradas (*nStops*) de 10 até 50.

A **Figura 2.57** apresenta os resultados de tensão superficial do líquido (γ_{lv}) obtidos após a análise das imagens capturadas por ensaios intermitente e contínuo, respectivamente. A figura apresenta o comportamento da tensão superficial do líquido (γ_{lv}) com a variação do volume da gota (V_{gon}) e com a variação do número de Bond (Bo).

Tanto no ensaio intermitente, quanto no ensaio contínuo, verifica-se uma dependência da medição da tensão superficial do líquido com o volume da gota. Esta dependência está associada à limitação do método de análise da forma da gota (Ferrera et al., 2007; Hoorfar, 2006; Neumann et al., 2010; Saad & Neumann, 2016). Para baixos volumes de gota, as forças capilares se equiparam às forças gravitacionais, resultando em gotas esféricas. Próximo ao formato esférico, os líquidos tendem a apresentar formas muito semelhantes, dificultando uma caracterização singular por análise da forma da gota. Com o aumento do volume, a força gravitacional se sobrepõe à força capilar, facilitando a determinação da tensão superficial do líquido.



(b)

Figura 2.57. Resultados de tensão superficial do líquido (γ_{lv}) com a variação do volume da gota (V_{gon}) obtidos com diferentes vazões ($taxaDepEns$) a partir de ensaio (a) intermitente e (b) contínuo envolvendo gota pendente.

A **Figura 2.58** ilustra a alteração da tensão superficial de líquido com a evolução da forma da gota. Medições mais exatas foram obtidas para gotas mais desenvolvidas/deformadas, próximas aos limites de estabilidade da gota pendente.

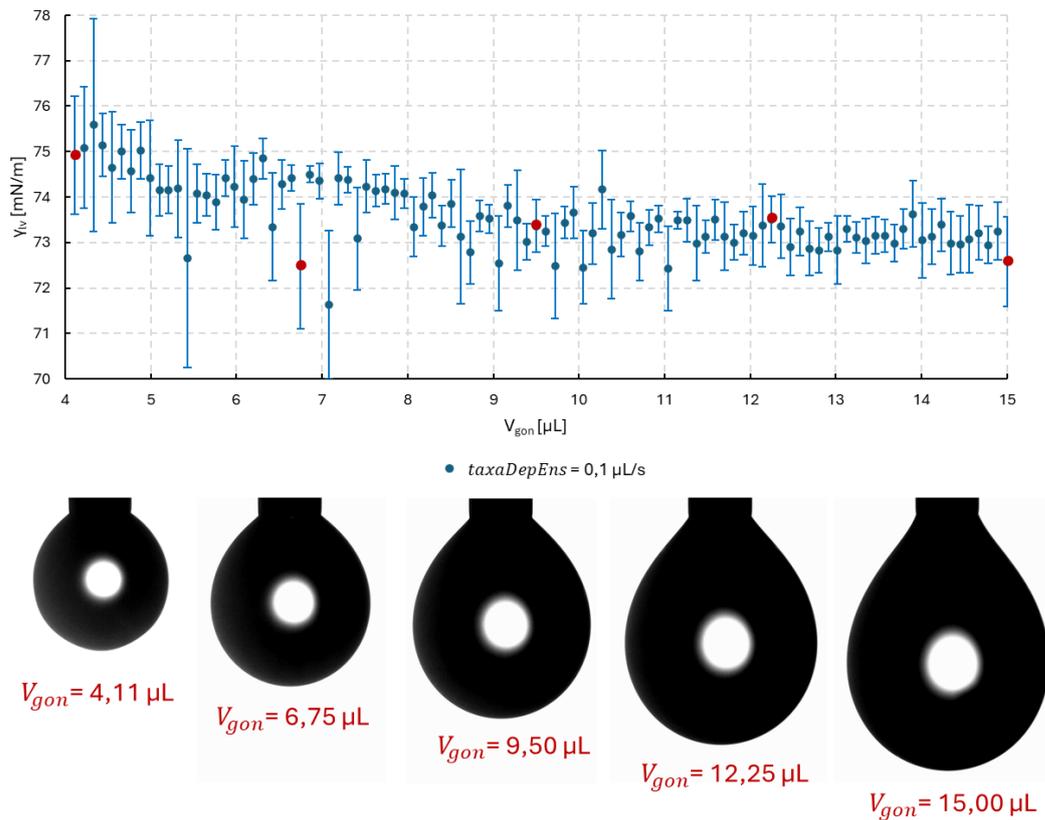


Figura 2.58. Alteração na forma da gota com o aumento do seu volume em um ensaio envolvendo gota pendente.

Devido a alteração da tensão superficial do líquido com a variação do volume da gota, necessita-se definir um valor crítico, a partir do qual, define-se o intervalo para a determinação da tensão superficial característica do líquido de prova. Na literatura, usa-se comumente o número de Bond (Bo) (Hoorfar, 2006; Hoorfar & Neumann, 2004; Hoorfar & Neumann, 2006; Saad & Neumann, 2015, 2016). Além de ser um adimensional, este é dado pela razão entre as forças gravitacional e capilar, que possuem relação direta com a forma da gota.

A **Figura 2.59** apresenta a tensão superficial do líquido (γ_{lv}) calculada a partir de diferentes limiares de números de Bond (Bo_{lim}). Cada ponto do gráfico corresponde à média de γ_{lv} considerando imagens da gota com forma correspondente ou inferior ao Bo_{lim} indicado. Percebe-se que a partir de determinado Bo_{lim} , a tensão superficial do líquido permanece aproximadamente constante. Este Bo_{lim} pode ser chamado de número de Bond crítico (Bo_{crit}). Para

o presente estudo, um $Bo_{crit} = 0,22$ foi definido. O Bo_{crit} apresentou pouca variação com a vazão, parecendo ser uma definição, no geral, robusta para a determinação da tensão superficial do líquido.

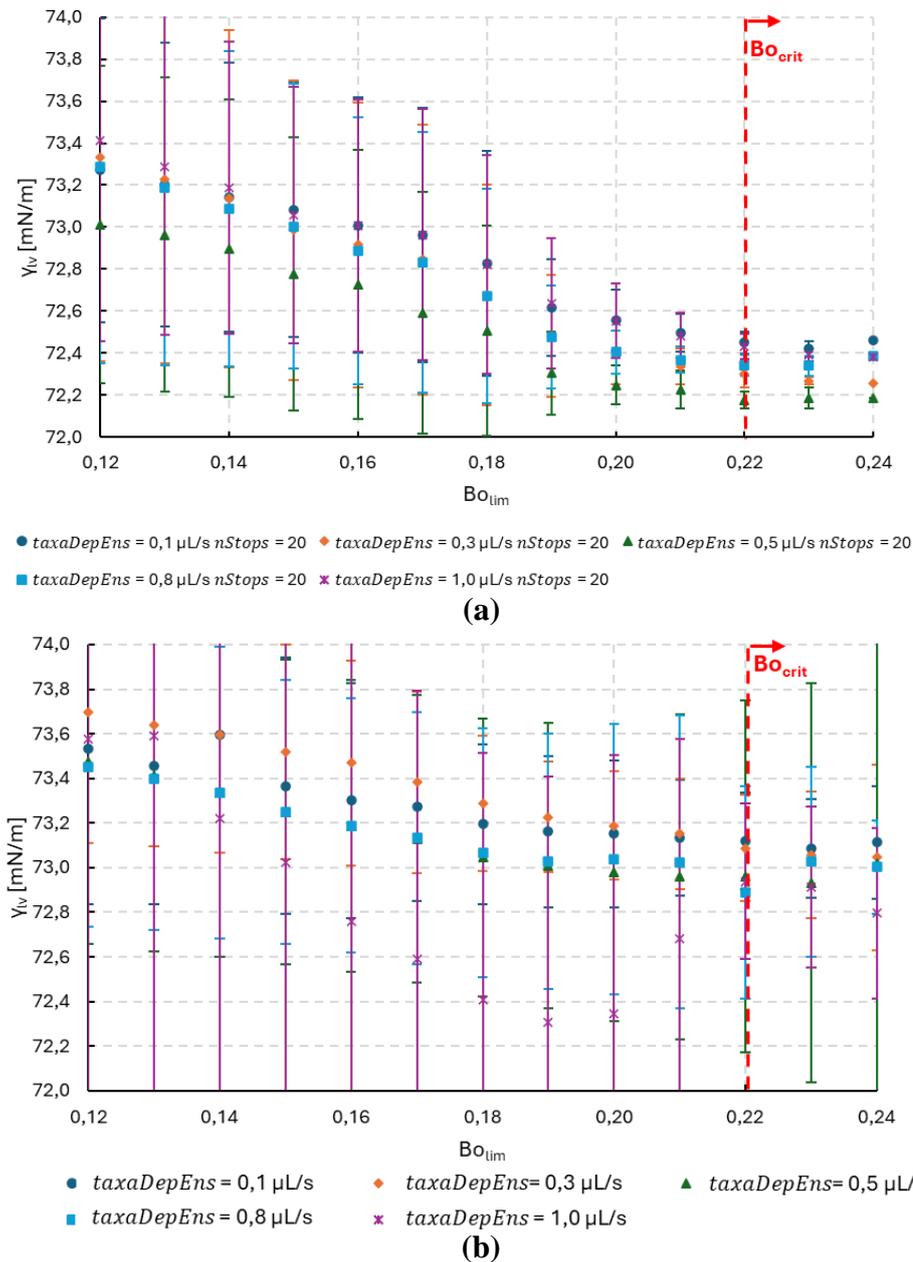


Figura 2.59. Tensão superficial do líquido (γ_{lv}) calculada para diferentes limiares de número de Bond (Bo_{lim}), considerando dados provindos de ensaios (a) intermitente e (b) contínuo envolvendo gota pendente.

Analisando as **Figuras 2.57** e **2.59** percebe-se que houve maior dispersão na obtenção da tensão superficial do líquido nos ensaios contínuos. No caso do ensaio intermitente (**Figura 2.57a** e **Figura 2.59a**), independente da vazão empregada, o comportamento da tensão superficial do líquido com a variação do volume da gota foi bastante similar, apresentando baixa dispersão. Entretanto, no caso do ensaio

contínuo (**Figura 2.57b** e **Figura 2.59b**), os valores de tensão superficial do líquido apresentaram maior variação entre as repetições evidenciando um maior efeito da vazão sobre as medições. A dispersão dos dados foi maior para menores volumes de gota e maiores vazões.

A menor precisão (maior dispersão) na determinação da tensão superficial do líquido, em ensaios contínuos, para menores volumes de gota pode ser associada a limitações intrínsecas no método de análise da forma da gota, como já foi explicitado anteriormente, e para maiores vazões pode estar relacionada a dinamicidade do ensaio. Como no ensaio contínuo as imagens são capturadas concomitantemente com a variação do volume da gota, não se dá tempo para a dissipação de efeitos dinâmicos e alcance do equilíbrio da gota. Os efeitos dinâmicos podem surgir devido a própria movimentação da estrutura do aparato experimental (e.g., vibração devido a movimentação do êmbolo da seringa) ou do aumento acelerado do volume da gota. Acredita-se que o uso de câmeras com maior taxa de captura e sistemas de controle do volume da gota que não sejam acoplados diretamente à seringa possam mitigar tais efeitos.

Apesar do ensaio intermitente apresentar uma maior robustez em relação ao ensaio contínuo, deve-se ter cautela quanto ao número de paradas utilizado. O aumento do número de paradas pode aumentar consideravelmente o tempo de ensaio, elevando a suscetibilidade da medição a efeitos indesejáveis de fenômenos dependentes do tempo, e diminuir o controle sobre o volume da gota, devido a erros de arredondamento na movimentação do motor de passo.

A **Figura 2.60** apresenta o tempo total de ensaio intermitente com a variação do número de paradas. A figura discrimina o tempo gasto em cada etapa de ensaio: formação da gota inicial (*clockGotaIni*), espera para o equilíbrio da gota inicial (*clockEspGotaIni*), criação e preparação do objeto de vídeo (*clockTotPrepVid*), aumento do volume da gota (*clockTotDepGota*), espera para o equilíbrio da gota antes da gravação de vídeo (*clockTotEspGota*), gravação de vídeo (*clockTotVid*), conversão do vídeo em imagens (*clockTotImages*) e outras (*clockTotOutrosStop*). Verifica-se que o tempo total de ensaio aumenta significativamente com o aumento do número de paradas.

As etapas que mais contribuem para o aumento do tempo de ensaio são: o aumento do volume da gota e a gravação de vídeo. A etapa de aumento do volume da gota pode ser reduzida com o aumento da vazão de ensaio, enquanto a de

gravação de vídeo pode ser restringida com o informe de um menor número de imagens a serem capturadas. Deve-se ter cautela na diminuição do tempo gasto nessas etapas, pois a maximização da vazão de deposição ou a minimização do número de imagens a serem capturadas podem diminuir a precisão dos resultados.

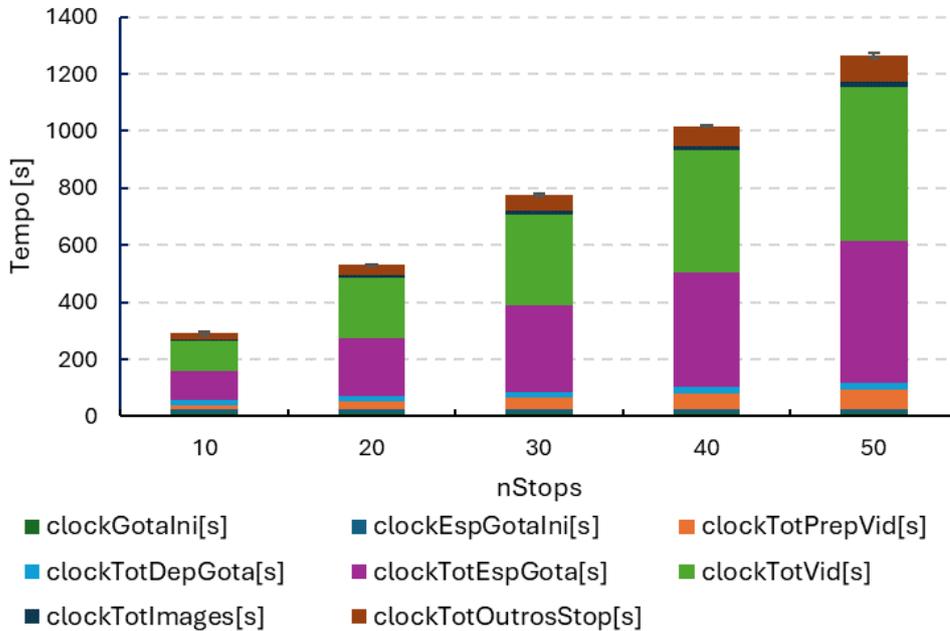


Figura 2.60. Tempo total de ensaio intermitente com a variação do número de paradas ($nStops$).

A **Figura 2.61** mostra a diferença entre o volume da gota monitorado pelo programa (V_{gon}) e o volume real da gota (V_{giada}) ao longo do ensaio intermitente para diferentes números de paradas ($nStops$). O volume real da gota (V_{giada}) foi calculado usando o programa *Giada*, que estima o volume por meio de análise da própria imagem do perfil da gota. A acurácia e a precisão na estimativa do volume da gota pelo *Giada* são bem altas, podendo ser verificada pela sobreposição da linha de 45° do gráfico com estimativas realizadas analisando-se imagens sintéticas de gota pendente, simuladas com o ZeDropSIM, de diferentes volumes.

A discrepância entre o volume monitorado pelo programa (V_{gon}) e o volume real da gota (V_{giada}) ($\delta V = V_{gon} - V_{giada}$) aumenta com o volume da gota e com o número de paradas (**Figura 2.62**). Isso se deve ao acúmulo de erro na variação de volume da gota a cada parada. Grande parte do erro advém do arredondamento do número de passos informado ao motor. O motor de passo só executa passos inteiros. Entretanto, dependendo do número de paradas, é necessária uma fração do passo para atender a variação de volume da gota desejada em cada parada. Assim,

somente a parte inteira é informada ao motor de passo, gerando um acúmulo de erro no controle do volume da gota a cada parada.

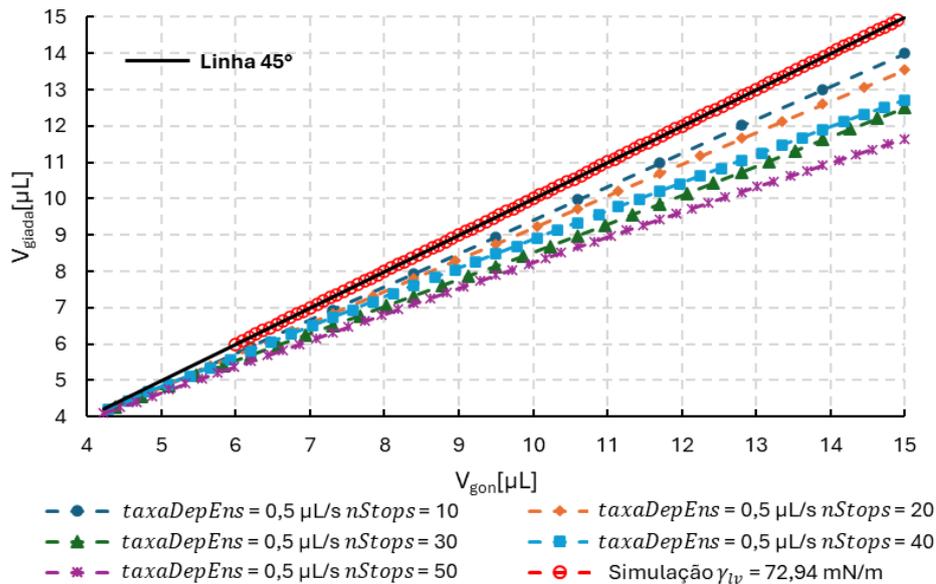


Figura 2.61. Relação entre o volume da gota monitorado pelo programa (V_{gon}) e o volume real da gota (V_{giada}) para diferentes números de parada ($nStops$).

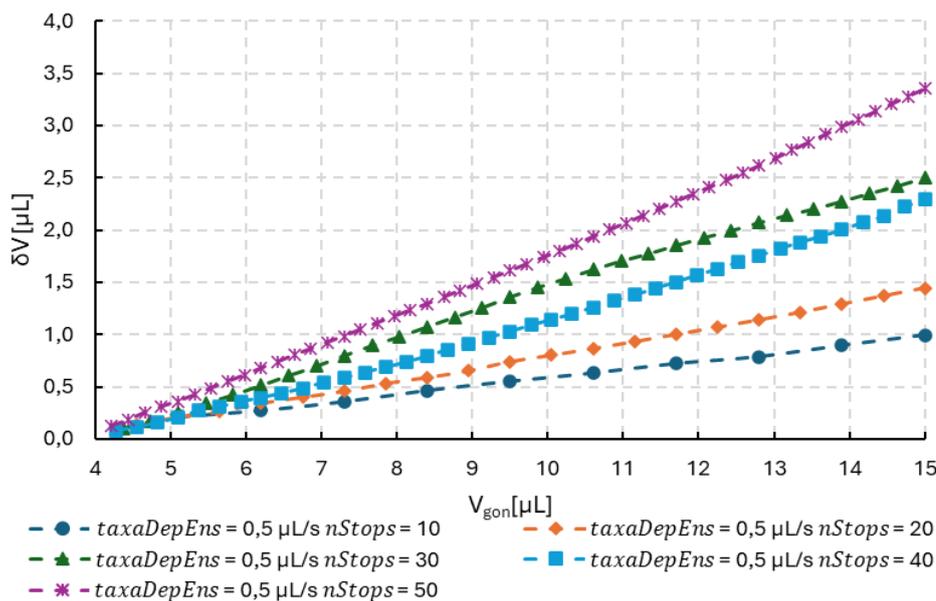


Figura 2.62. Discrepância entre volume da gota monitorado pelo programa e volume real da gota (δV) ao longo de um ensaio intermitente envolvendo gota pendente para diferente número de paradas ($nStops$).

De forma a avaliar a performance do ZeDropACT, em combinação com o *Giada* e o ZeDropEVAL, para a condução de ensaios, análise de gota pendente e processamento dos dados para a medição da tensão superficial de líquidos (γ_{lv}), respectivamente, experimentos foram realizados em uma solução comercial. Na

solução comercial, os ensaios foram conduzidos em um goniômetro modelo 590 F3 Series e as imagens analisadas com o DROPimage Advanced v2.5, ambos da *Ramé-Hart Instrument Co.* Controlou-se o volume da gota com o uso do módulo de dispensamento automático p/n 100-22, também fornecido pela *Ramé-Hart Instrument Co.* Assim como nos ensaios realizados com o ZeDropACT, cinco repetições foram realizadas e um $Bo_{crit} = 0,22$ foi usado para a seleção de dados para o cálculo da tensão superficial do líquido (γ_{lv}).

A **Tabela 2.4** resume os parâmetros experimentais usados na solução comercial. Tentou-se reproduzir as mesmas condições experimentais do ensaio conduzido no ZeDropACT. Todavia, devido a diferenças intrínsecas de *hardware* e *software* entre a solução comercial e a desenvolvida, não se conseguiu uma perfeita repetição dos parâmetros. Desejava-se realizar o ensaio com uma vazão de deposição de 0,1 $\mu\text{L/s}$, entretanto a mínima resolução de controle da solução comercial é de 0,08 $\mu\text{L/s}$. Para reprodução do protocolo de ensaio na solução comercial, uma imagem teve de ser capturada a cada passo de variação do volume da gota ($\Delta V = 0,08 \mu\text{L}$). Assim, o tempo de captura entre imagens foi de 0,08 s, sendo adquiridas 138 imagens ($nImages$).

Tabela 2.4. Parâmetros usados na condução de ensaio contínuo envolvendo gota pendente na solução comercial.

Parâmetro	Valor
<i>volGotaIni</i>	4 μL
<i>volGotaMax</i>	15 μL
<i>taxaDepEns</i>	0,08 $\mu\text{L/s}$
<i>tEspera</i>	10 s
<i>tCapt</i>	0,08
<i>nImages</i>	138

Além da comparação com uma solução comercial, os resultados de tensão superficial obtidos foram comparados a valores encontrados na literatura para a tensão superficial da água medida com diversos métodos (Gianino, 2006; Haynes, 2016; Johri et al., 1987; Vargaftik et al., 1983). A **Tabela 2.5** resume os valores de tensão superficial da água (γ_{H_2O}) encontrados na literatura e os obtidos com o uso das soluções ZeDrop e comercial.

Tabela 2.5. Tensão superficial da água encontrada na literatura e obtida por meio do uso das soluções ZeDrop e comercial.

		ZeDrop (ZeDropACT + Giada + ZeDropEVAL)		Solução comercial (Ramé-Hart Instruments Co.)	Literatura
		Intermitente	Contínuo		
γ_{H_2O} [mN/m]	Média	72,45	73,16	73,32	72,97
	Desvio Padrão	0,05	0,34	0,75	0,29

Os valores obtidos com o uso da solução ZeDrop, incluindo o ZeDropACT, se aproximaram aos da solução comercial e da literatura, validando o seu emprego e mostrando o seu potencial para a determinação da tensão superficial de líquidos (γ_{lv}) a partir de ensaio envolvendo gota pendente. Inclusive, o uso da solução ZeDrop resultou em menores desvio-padrão do que a solução comercial, conseguindo-se o alcance de medições com precisão inferior a 0,1 mN/m com o uso da rotina de ensaio intermitente.

Ainda que o ensaio intermitente seja mais robusto do que o ensaio contínuo, o último costuma ser preferível, devido ao menor tempo de ensaio e a maior descrição do comportamento da gota em imagens. Entretanto, como apontado anteriormente, deve-se ter cautela quanto a vazão empregada e ao volume da gota. Preferencialmente, deve-se empregar uma baixa vazão, de forma a mitigar efeitos dinâmicos do ensaio sobre a gota, e um volume de gota suficiente para uma adequada determinação da tensão superficial do líquido a partir da análise da forma da gota.

2.3.4.2. Gota séssil

Em relação a gota séssil, a rotina de ensaio contínuo, incluindo avanço e recuo, disponível pelo ZeDropACT, foi analisada. As imagens capturadas foram analisadas com o ZeDropEVAL, permitindo a medição de diversas propriedades da gota, inclusive o ângulo de contato (CA).

Os ensaios foram conduzidos usando-se água deionizada como líquido de prova e uma amostra de poliamida 6 (PA 6), retirada de uma peça extrusada, como substrato sólido. É importante destacar que antes de cada medição, um

procedimento de limpeza da superfície do substrato sólido foi executado, consistindo em limpeza com álcool isopropílico, enxague com o líquido de prova (água deionizada) e secagem em ar quente. Os ensaios foram conduzidos em condição ambiente, com temperatura de aproximadamente 23°C e umidade relativa do ar em torno de 40%.

Para a análise dos resultados e obtenção de ângulos de contato característicos, o método HPDSA (*High-Precision Drop Shape Analysis*) foi usado. As estratégias de ajuste da função de Gompertz e análise estatística foram seguidas, permitindo a obtenção de ângulos de contato reproduzíveis e comparáveis. Na análise estatística quatro parâmetros foram investigados: (i) ângulo de contato (CA), (ii) variação do volume da gota (ΔV), (iii) velocidade de deslocamento da linha de contato tripla (vel) e (iv) deslocamento da linha de contato tripla ($xDisp$). Valores globais para os ângulos de contato de avanço (CA_{adv}) e de recuo (CA_{rec}) puderam ser obtidos, assim como para os outros parâmetros investigados. Maiores detalhes sobre a implementação do HPDSA podem ser encontrados no Apêndice F.

As análises se restringiram ao ensaio contínuo, pois com a condução de ensaio intermitente não se conseguiu atingir uma quantidade de dados suficiente para uma implementação adequada da abordagem estatística contida no HPDSA. Para a obtenção de uma quantidade de dados suficiente para a condução de análise estatística dos resultados provenientes do ensaio intermitente, seriam necessárias inúmeras paradas, elevando muito o tempo de ensaio e provocando perturbações significativas nos resultados devido a manifestação de fenômenos dependentes do tempo (e.g., evaporação do líquido de prova e absorção do líquido de prova pelo substrato).

Antes da efetiva condução de ensaios para a validação da rotina de ensaio contínuo envolvendo gota séssil do ZeDropACT, experimentos preliminares foram realizados para a determinação do volume inicial adequado para o recuo. Um aumento de 12x foi empregado no sistema de aquisição de imagens, de forma a permitir o uso de maiores volumes, mantendo uma resolução adequada para a identificação e monitoramento da movimentação do ponto de contato triplo. Com este aumento, diversos volumes puderam ser avaliados, sendo o volume inicial de recuo ($volGotaRecIni$) variado de 30 μL até 70 μL , volume máximo de enquadramento da gota no campo visual da câmera.

A **Figura 2.63** apresenta os resultados de ângulo de contato (CA) obtidos durante o recuo da gota com o uso de diferentes volumes iniciais de recuo ($volGotaRecIni$).

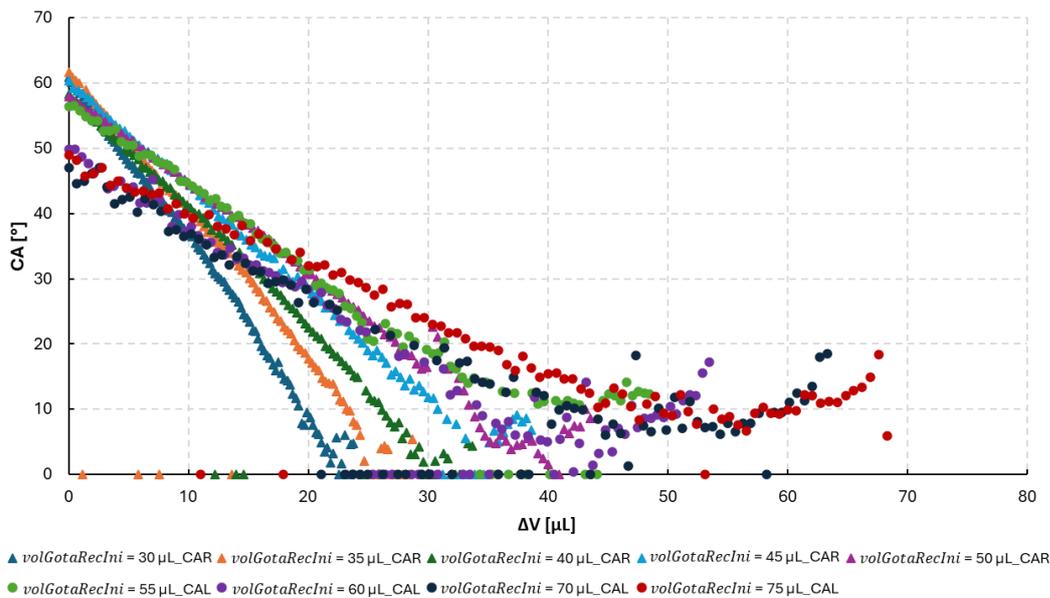


Figura 2.63. Resultados de ângulo de contato (CA) obtidos durante o recuo da gota decorrentes da execução de ensaios contínuo de gota séssil com diferentes volumes iniciais de recuo ($volGotaRecIni$).

Para uma gota em recuo, espera-se uma fixação (*pinning*) inicial da linha de contato tripla, com uma diminuição gradual do ângulo de contato conforme redução do volume da gota até que um ângulo de contato limite seja alcançado. Por conta do alcance do ângulo limite, não se consegue manter o equilíbrio ao longo da linha trifásica diante de uma redução adicional do volume da gota, fazendo com que a linha de contato tripla recue de maneira uniforme, mantendo um ângulo de contato constante (Law & Zhao, 2016; Mittal, 2006; Neumann et al., 2010).

O recuo uniforme da linha de contato tripla, com a manutenção do ângulo de contato, faz surgir um platô no gráfico $CA \times \Delta V$ que é usado como indicador para a confirmação de que o recuo da gota foi realmente atingido. Mesmo em superfícies reais, em que a presença de heterogeneidades físicas e químicas interferem no equilíbrio da gota ocasionando uma movimentação não-uniforme da linha de contato tripla (*jerky motion* ou *stick-slip motion*), tal indicador pode ser observado. A presença de heterogeneidades na superfície resulta em variações “locais” no ângulo de contato que não costumam interferir no comportamento geral da curva $CA \times \Delta V$ (Law & Zhao, 2016; Mittal, 2006; Neumann et al., 2010).

Olhando-se para a **Figura 2.63**, pode-se verificar que o comportamento “completo” de recuo pode ser obtido a partir de um *volGotaRecIni* de 50 μL , caracterizando este como o volume inicial mínimo da gota para a obtenção de um efetivo recuo.

Para os *volGotaRecIni* em que se conseguiu a obtenção de um efetivo recuo da gota (*volGotaRecIni* \geq 50 μL), após o alcance do platô, o ângulo de contato aumentou com a redução adicional de volume da gota. Este aumento deve-se a uma interferência da agulha sobre a região próxima da linha de contato tripla. A presença da agulha, inserida na gota durante todo o ensaio contínuo, pode provocar perturbações significativas na forma da gota e conseqüentemente na medição do ângulo de contato. Quando a gota é suficientemente grande, a perturbação provocada pela presença da agulha e do fluxo de líquido no interior da gota costuma ser pequena, uma vez que a agulha é centralizada na gota e se encontra longe da região de medição do ângulo de contato, que é restrita a vizinhança da linha de contato tripla. Entretanto, à medida que a gota é reduzida e a linha de contato trifásica é recuada, a distância entre a agulha e a linha de contato tripla diminuiu, fazendo com que as perturbações, ocasionadas pela presença da agulha, se tornem significativas, provocando alterações no ângulo de contato medido. Visto que a interferência decorrente da presença da agulha não é considerada no comportamento “ideal” de recuo da gota, o conjunto de dados relacionados ao aumento do ângulo de contato após o alcance do platô deve ser desconsiderado nas estratégias de determinação do ângulo de contato limite.

É importante destacar que a definição de um *volGotaRecIni* adequado está associada as condições de ensaio. Assim, caso se modifique o aparato experimental, o protocolo de medição ou os parâmetros de ensaio, uma nova análise preliminar deve ser realizada para a determinação do *volGotaRecIni*.

A **Tabela 2.6** detalha os parâmetros usados na condução de ensaio contínuo de avanço e recuo envolvendo gota séssil com o ZeDropACT.

As rotinas de formação de gota inicial, ajuste do posicionamento da seringa e ajuste do substrato sólido foram usadas para a obtenção de uma gota séssil de volume inicial (*volGotaStart*) de 5 μL e do correto posicionamento dos objetos de interesse (agulha, gota e substrato sólido) antes da execução da rotina de ensaio contínuo (avanço e recuo) para gota séssil.

Tabela 2.6. Parâmetros usados na condução de ensaio contínuo, incluindo avanço e recuo, envolvendo gota séssil no ZeDropACT.

Parâmetro	Valor
<i>volGotaStart</i>	5 μL
<i>volGotaAdvIni</i>	6 μL
<i>volGotaAdvMax</i>	30 μL
<i>taxaDepAdv</i>	0,1; 0,3; 0,5; 0,8 e 1,0 $\mu\text{L/s}$
<i>tEsperaAdv</i>	10 s
<i>nImageAdv</i>	100
<i>volGotaRecPrep</i>	52 μL
<i>volGotaRecIni</i>	50 μL
<i>volGotaRecEnd</i>	6 μL
<i>taxaDepRec</i>	0,1; 0,3; 0,5; 0,8 e 1,0 $\mu\text{L/s}$
<i>tEsperaRec</i>	10 s
<i>nImagesRec</i>	100

Após o alcance do volume inicial da gota para o avanço (*volGotaAdvIni*), aguardou-se 10 s (*tEsperaAdv*) para o equilíbrio da gota. Durante o avanço, o volume da gota foi aumentado continuamente de 6 μL (*volGotaAdvIni*) até 30 μL (*volGotaAdvMax*), sendo um vídeo concomitantemente gravado para a obtenção de 100 imagens, igualmente espaçadas, do avanço (*nImagesAdv*).

O recuo foi executado logo após a conclusão do avanço. Assim, para alcançar o volume inicial para o recuo, primeiramente, aumentou-se o volume da gota até 52 μL (*volGotaRecPrep*) e, depois, diminuiu-se o volume da gota para 50 μL (*volGotaRecIni*). Igualmente ao avanço, após o alcance do volume inicial de recuo (*volGotaRecIni*), aguardou-se 10 s (*tEsperaRec*) para o equilíbrio da gota. Durante o recuo, o volume da gota foi continuamente reduzido de 50 μL (*volGotaRecIni*) até 6 μL (*volGotaRecEnd*) com gravação simultânea de vídeo de forma a obter 100 imagens, igualmente espaçadas, do recuo (*nImagesRec*).

De forma a avaliar a influência da vazão sobre os resultados, diferentes vazões foram empregadas para o avanço (*taxaDepAdv*) e o recuo (*taxaDepRec*) da gota. Para cada vazão, três repetições de ensaio foram executadas em locais distintos da amostra. Como o lado esquerdo da gota (CAL) é avaliado separadamente do lado direito (CAR), cada ensaio produziu dois resultados distintos e independentes.

A **Figura 2.64** apresenta as funções de Gompertz média advindas do ajuste dos resultados de ângulo de contato (CA) com a variação do volume da gota (ΔV) obtidos durante o avanço da gota.

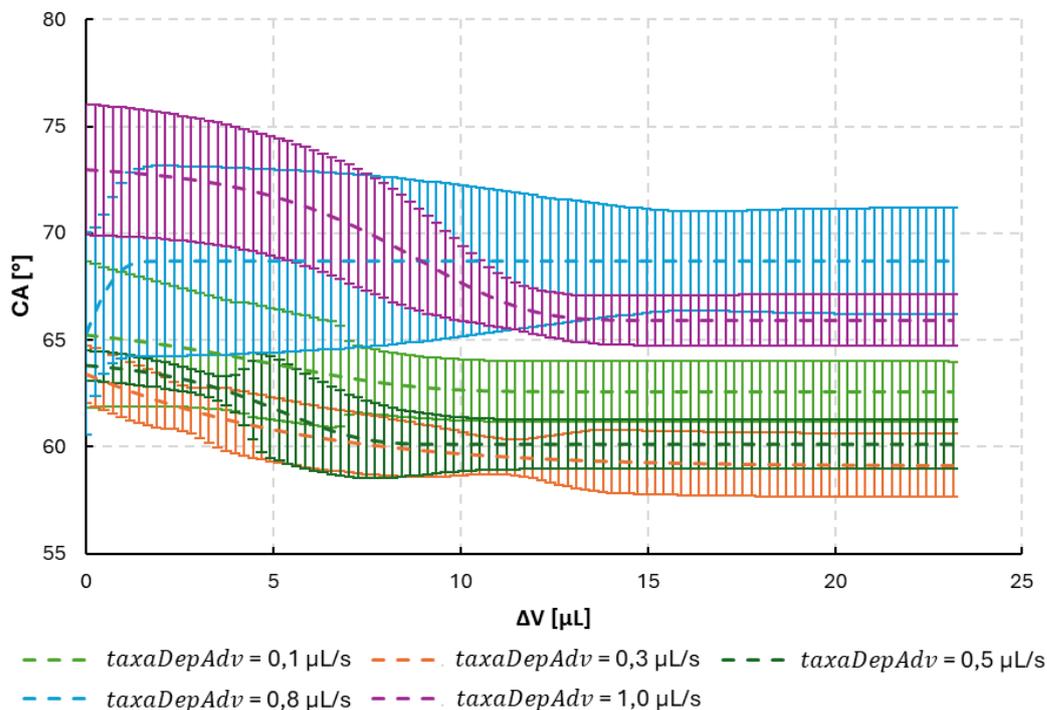


Figura 2.64. Funções de Gompertz médias para o comportamento do ângulo de contato (CA) com a variação do volume da gota (ΔV) para diferentes vazões de deposição ($taxaDepAdv$) durante o avanço em ensaios contínuos de gota sésil.

A maioria das funções de Gompertz média ajustadas apresentaram um comportamento atípico para o avanço, com uma diminuição do ângulo de contato conforme o aumento do volume da gota até o alcance de um platô. O comportamento esperado para o avanço foi apresentado apenas pela função de Gompertz média ajustada aos resultados obtidos com a vazão ($taxaDepAdv$) de 0,8 $\mu\text{L/s}$. No comportamento esperado para o avanço, a gota sésil, inicialmente formada, costuma exibir um ângulo de contato inferior ao ângulo de contato de avanço, fazendo com que o aumento do volume da gota provoque um aumento no ângulo de contato até que este alcance o ângulo de contato limite. Diante do alcance do ângulo de contato limite, o equilíbrio em torno da linha de contato trifásica não consegue ser mais mantido, ocasionando um deslocamento uniforme da linha de contato tripla com o aumento adicional do volume da gota. Como o ângulo de contato limite é atingido, o deslocamento da linha de contato tripla ocorre com um

ângulo de contato constante (platô) (Law & Zhao, 2016; Mittal, 2006; Neumann et al., 2010).

A não observação do comportamento esperado para o avanço nos resultados obtidos com as vazões (*taxaDepAdv*) 0,1, 0,3, 0,5 e 1,0 $\mu\text{L/s}$ está associada a uma incapacidade da função de Gompertz em representar o comportamento do ângulo de contato com a variação do volume da gota nessas vazões.

A **Figura 2.65a** apresenta os dados experimentais colhidos durante o avanço nas diferentes medições realizadas ao longo da superfície do substrato sólido, tanto para o lado esquerdo (CAL) quanto para o lado direito da gota (CAR), com uma vazão de 1,0 $\mu\text{L/s}$. Fica claro, a incapacidade da função de Gompertz em descrever o aumento inicial abrupto e diminuição, logo em seguida, do ângulo de contato com a variação do volume da gota até o alcance de um platô de ângulo de contato próximo ao ângulo de contato inicial. Este mesmo comportamento foi observado para as vazões de 0,1, 0,3 e 0,5 $\mu\text{L/s}$. A função de Gompertz possui características de auto-aceleração e auto-desaceleração, entretanto está só consegue descrever uma transição no comportamento da variável dependente (curva em S).

A **Figura 2.65b** apresenta os resultados experimentais advindos do avanço com a vazão de 0,8 $\mu\text{L/s}$. O comportamento inicial do ângulo de contato é menos abrupto do que na vazão de 1,0 $\mu\text{L/s}$ (**Figura 2.65a**), permitindo um melhor ajuste da função de Gompertz.

Independente da vazão (**Figura 2.65**), a função de Gompertz média conseguiu descrever adequadamente o comportamento médio do ângulo de contato após o alcance do platô. As variações de ângulo de contato com o aumento do volume da gota, evidenciada em todas as medições, são esperadas em análises de superfícies reais devido a movimentação não uniforme da linha de contato tripla (*jerky motion* ou *stick-slip motion*) decorrente da presença de heterogeneidades locais ao longo da superfície (Law & Zhao, 2016; Mittal, 2006; Neumann et al., 2010).

Comparando-se o platô atingido pelas funções de Gompertz média e levando em consideração o desvio padrão (**Figura 2.64**), pode-se dividir os resultados em dois grupos quanto a vazão: (i) baixa vazão, compreendendo os resultados advindos do uso de vazões mais baixa como 0,1, 0,3 e 0,5 $\mu\text{L/s}$, e (ii) alta vazão, incluindo os resultados obtidos com o uso de vazões mais altas, como 0,8 e 1,0 $\mu\text{L/s}$. O alcance do platô está associado a determinação do ângulo de contato limite. Assim, pode-

se concluir que a vazão pode afetar a medição do ângulo de contato de avanço (CA_{adv}).

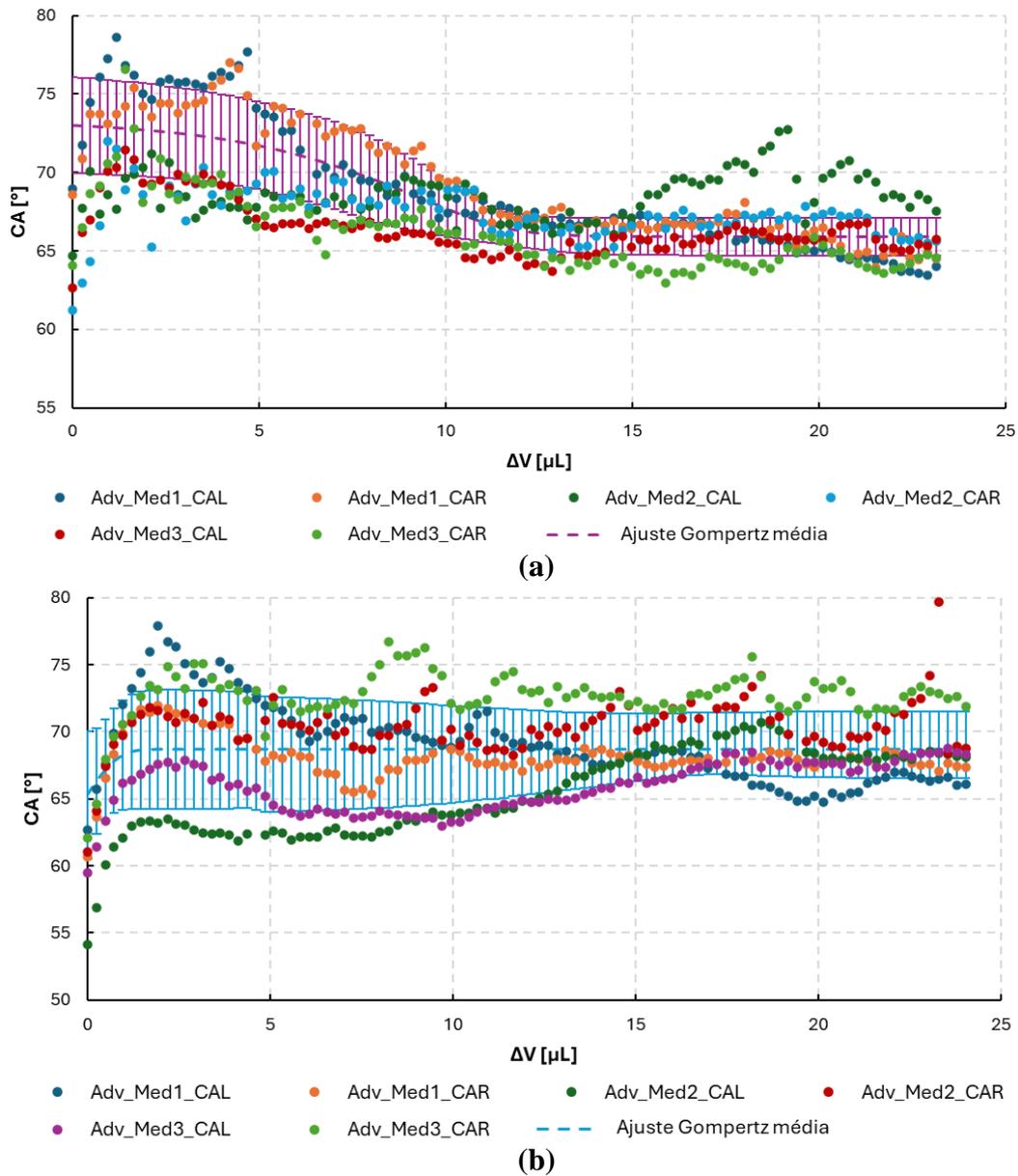


Figura 2.65. Resultados de ângulo de contato (CA) com a variação do volume da gota (ΔV) obtidos durante o avanço em ensaio contínuo de gota séssil com uma vazão de deposição de (a) $1,0 \mu\text{L/s}$ e (b) $0,8 \mu\text{L/s}$.

A **Figura 2.66** exibe as funções de Gompertz média ajustadas aos resultados de ângulo de contato (CA) com a variação de volume da gota (ΔV) obtidos durante o recuo da gota.

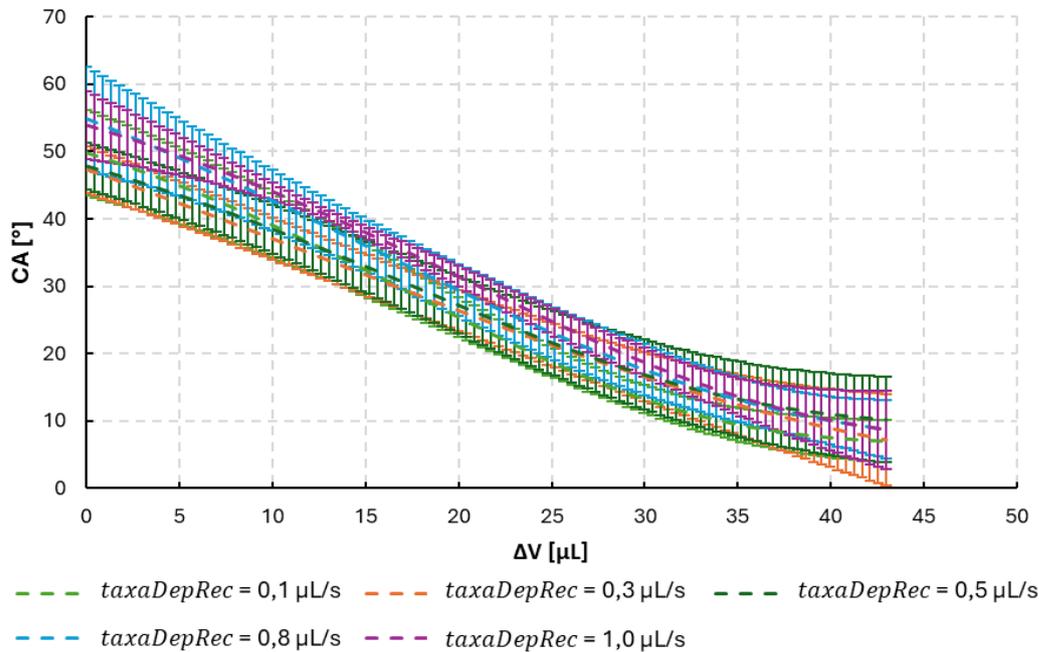


Figura 2.66. Funções de Gompertz médias para o comportamento do ângulo de contato (CA) com a variação do volume da gota (ΔV) para diferentes vazões de coleta (*taxaDepRec*) durante o recuo em ensaios contínuos de gota séssil.

Ao contrário do avanço, a função de Gompertz média ajustou-se adequadamente aos dados experimentais de recuo independente da vazão usada. A **Figura 2.67** ilustra os resultados obtidos em diferentes medições de recuo com uma vazão de 0,8 $\mu\text{L/s}$. Percebe-se que a presença de heterogeneidades ao longo da superfície influenciou pouco no recuo da gota, sendo obtidas curvas de recuo próximas ao comportamento “ideal” esperado. Este comportamento se repetiu para as outras vazões. Assim, funções de Gompertz média muito semelhantes foram obtidas independentemente da vazão empregada (**Figura 2.66**), evidenciando uma interferência pouca significativa da vazão sobre o comportamento de recuo.

Devido à falta de ajuste da função de Gompertz a alguns resultados, optou-se pela realização de análise estatística para a obtenção dos ângulos de contato característicos da superfície. A **Tabela 2.7** resume os resultados da análise estatística independente, considerando apenas os eventos de aceleração da linha de contato tripla, para os parâmetros investigados. As **Figuras 2.68** e **2.69** ilustram a variação dos parâmetros investigados, durante o avanço e o recuo, respectivamente, com a mudança de vazão.

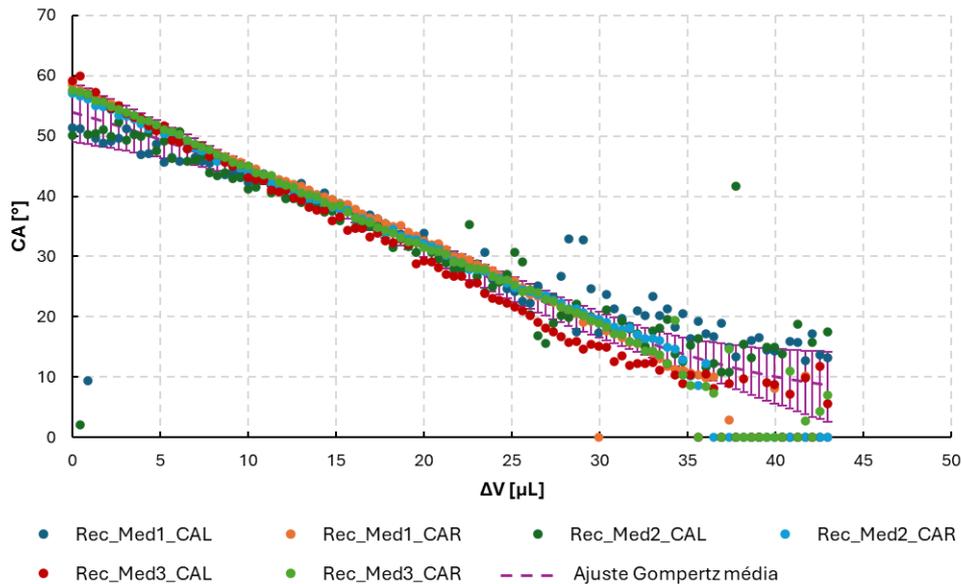


Figura 2.67. Resultados de ângulo de contato (CA) com a variação do volume da gota (ΔV) obtidos durante o recuo em ensaio contínuo de gota séssil com uma vazão de deposição de $1,0 \mu\text{L/s}$.

Pode-se verificar que os resultados da análise estatística independente corroboram com o comportamento das funções de Gompertz média ajustadas anteriormente.

A vazão demonstrou influência sobre a medição do ângulo de contato de avanço (CA_{adv}), podendo os resultados ser divididos em dois grupos: (i) baixa vazão ($0,1, 0,3$ e $0,5 \mu\text{L/s}$), com um valor global esperado para o ângulo de contato de avanço ($E(CA_{adv})$) de $61,20^\circ$, e (ii) alta vazão ($\geq 0,8 \mu\text{L/s}$), com um $E(CA_{adv})$ de $70,45^\circ$ (**Figura 2.68**). Os desvios padrão obtidos para os outros parâmetros investigados ($\sigma(\Delta V_{adv})$, $\sigma(vel_{adv})$ e $\sigma(xDisp_{adv})$) foram altos, não evidenciando uma variação significativa nesses com a alteração da vazão ($taxaDepAdv$), sendo o ângulo de contato de avanço determinado em valores globais esperados de $E(\Delta V_{adv}) \cong 11,83 \mu\text{L}$, $E(vel_{adv}) \cong 53,82 \mu\text{m}/\mu\text{L}$ e $E(xDisp_{adv}) \cong 0,84 \text{ mm}$. O alto desvio padrão obtido para ΔV_{adv} , vel_{adv} e $xDisp_{adv}$ pode estar relacionado as variações abruptas do ângulo de contato decorrente da movimentação não-uniforme da linha de contato tripla durante o avanço.

Tabela 2.7. Resultados da análise estatística independente considerando apenas os eventos de aceleração da linha de contato tripla durante o avanço e o recuo da gota.

Avanço	Vazão [$\mu\text{L/s}$]				
	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
$E(\Delta V_{adv})$ [μL]	11,37	13,84	11,49	10,67	11,78
$\sigma(\Delta V_{adv})$ [μL]	6,72	6,13	6,09	6,72	8,50
$E(CA_{adv})$ [$^\circ$]	63,04	59,61	60,94	71,04	69,86
$\sigma(CA_{adv})$ [$^\circ$]	2,19	1,83	2,36	2,88	4,21
$E(vel_{adv})$ [$\mu\text{m}/\mu\text{L}$]	47,50	47,07	35,12	69,15	70,24
$\sigma(vel_{adv})$ [$\mu\text{m}/\mu\text{L}$]	56,37	61,21	69,71	54,04	37,89
$E(xDisp_{adv})$ [mm]	0,69	0,97	0,69	0,90	0,94
$\sigma(xDisp_{adv})$ [mm]	0,56	0,63	0,65	0,58	0,77
Recuo	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
$E(\Delta V_{rec})$ [μL]	26,92	25,47	24,82	25,65	24,89
$\sigma(\Delta V_{rec})$ [μL]	9,48	9,36	11,69	10,47	9,45
$E(CA_{rec})$ [$^\circ$]	18,51	20,93	22,72	23,47	26,24
$\sigma(CA_{rec})$ [$^\circ$]	9,95	9,84	12,29	13,15	11,85
$E(vel_{rec})$ [$\mu\text{m}/\mu\text{L}$]	-54,22	-43,30	-40,09	-55,50	-28,80
$\sigma(vel_{rec})$ [$\mu\text{m}/\mu\text{L}$]	107,78	85,58	282,17	101,49	181,77
$E(xDisp_{rec})$ [mm]	0,43	0,39	0,36	0,47	0,31
$\sigma(xDisp_{rec})$ [mm]	0,44	0,38	0,44	0,51	0,36

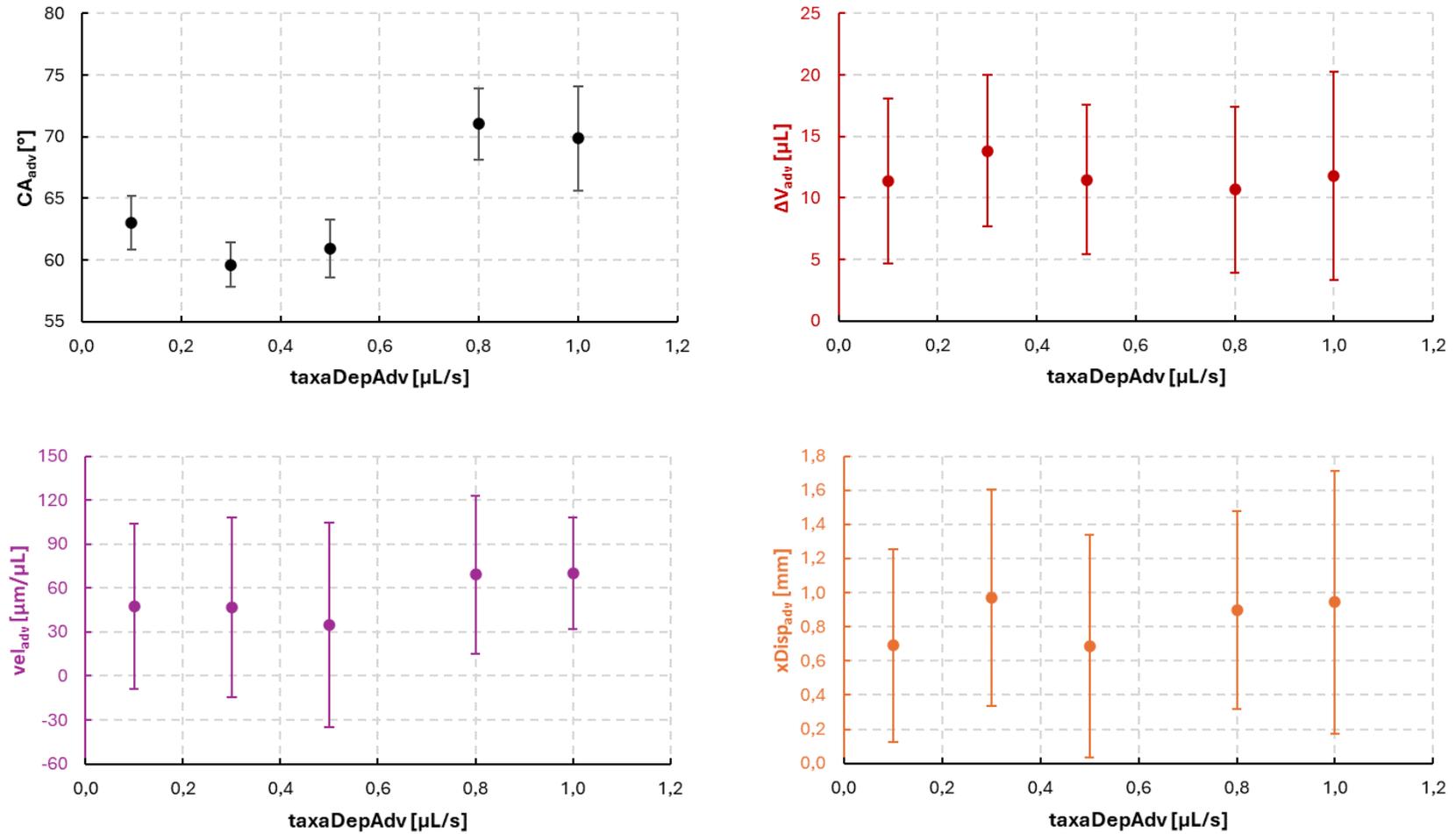


Figura 2.68. Resultados dos parâmetros investigados, advindos de análise estatística independente considerando apenas os eventos de aceleração, conforme a variação da vazão de deposição ($taxaDepAdv$) durante o avanço em ensaio contínuo envolvendo gota séssil.

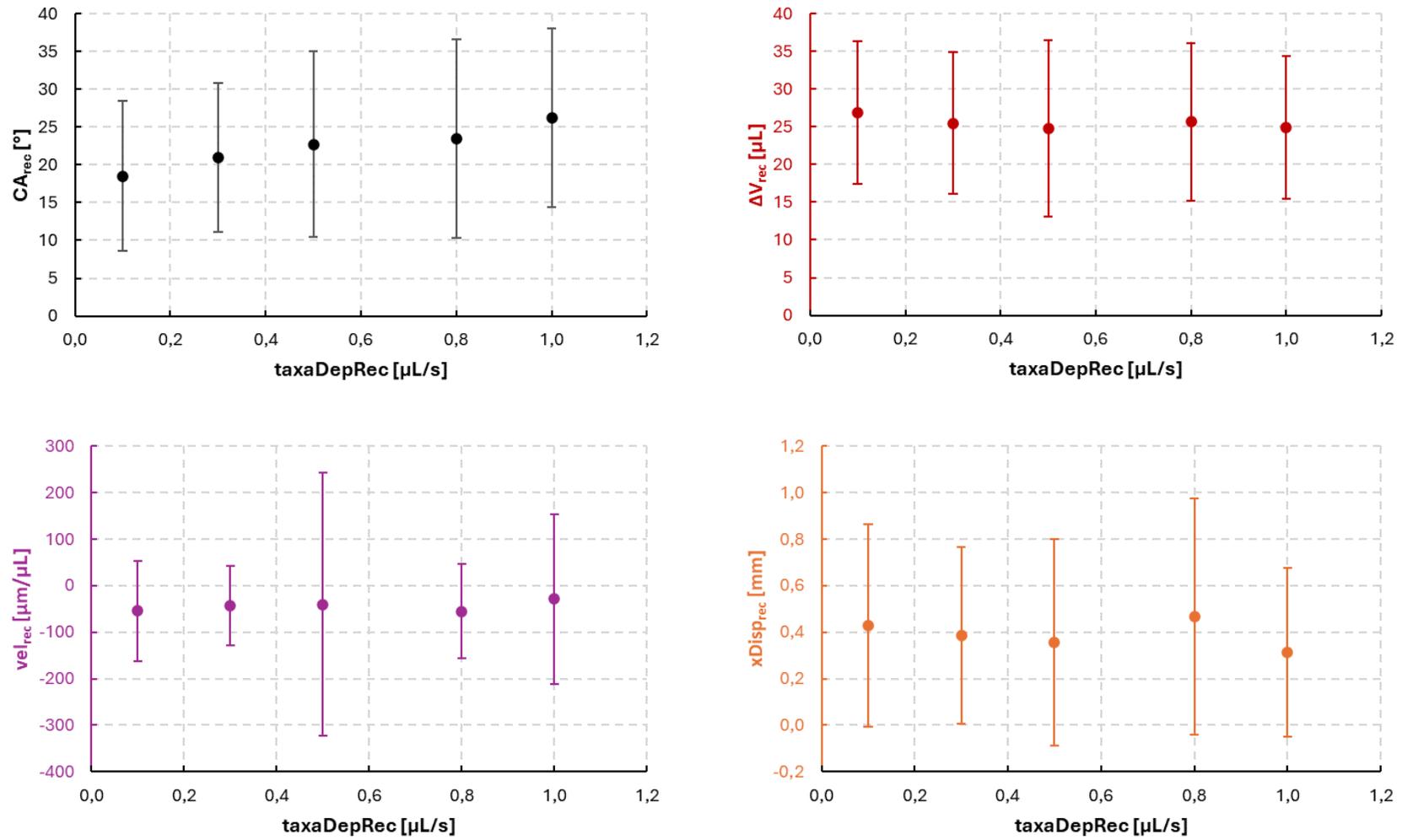


Figura 2.69. Resultados dos parâmetros investigados, advindos de análise estatística independente considerando apenas os eventos de aceleração, conforme a variação da vazão de coleta (*taxaDepRec*) durante o recuo em ensaio contínuo envolvendo gota séssil.

Para uma completa validação do uso do ZeDropACT para a condução de ensaios contínuos de avanço e recuo envolvendo gota séssil, os resultados obtidos com o uso da solução ZeDrop, i.e., condução de ensaios por meio do ZeDropACT e análise da forma da gota e obtenção dos resultados com o uso do ZeDropEVAL, foram comparados com resultados advindos do uso de uma solução comercial. A mesma solução comercial usada para a validação da performance do ZeDropACT quanto a condução de ensaios envolvendo gotas pendentes (Ramé Hart Instruments Co.) foi empregada aqui.

A **Tabela 2.8** resume os parâmetros experimentais empregados na condução de ensaio contínuo envolvendo gota séssil na solução comercial. Tentou-se reproduzir as mesmas condições de ensaio empregadas no ZeDropACT. Entretanto, devido às limitações no controle do volume da gota e no campo de visão da câmera, alguns parâmetros experimentais tiveram de ser alterados, como vazões, volumes de gota e números de imagens capturadas durante o avanço e o recuo. De forma a coletar um número de dados adequados para a análise estatística com o HPDSA, cinco medições foram realizadas.

Tabela 2.8. Parâmetros usados na condução de ensaio contínuo envolvendo gota séssil na solução comercial

Parâmetro	Valor
<i>volGotaStart</i>	4 μ L
<i>volGotaAdvIni</i>	4,56 μ L
<i>volGotaAdvMax</i>	12 μ L
<i>taxaDepAdv</i>	0,08 μ L/s
<i>tEsperaAdv</i>	10 s
<i>nImageAdv</i>	94
<i>volGotaRecPrep</i>	12,08 μ L
<i>volGotaRecIni</i>	11,6 μ L
<i>volGotaRecEnd</i>	1 μ L
<i>taxaDepRec</i>	0,08 μ L/s
<i>tEsperaRec</i>	10 s
<i>nImagesRec</i>	132

A resolução mínima de controle da vazão na solução comercial é de $0,08 \mu\text{L/s}$. Assim, esta vazão foi empregada durante o ensaio, tanto para o avanço (*taxaDepAdv*) quanto para o recuo (*taxaDepRe*).

Para a execução de protocolo de avanço e recuo da gota semelhante ao realizado no ZeDropACT, o número de imagens capturadas teve de ser limitado pela vazão empregada. Uma imagem foi capturada a cada passo de variação de volume ($\Delta V = 0,08 \mu\text{L}$), resultando em 94 imagens capturadas durante o avanço (*nImagesAdv*) e 132 imagens capturadas durante o recuo (*nImagesRec*).

Ao contrário do goniômetro desenvolvido (*hardware* do ZeDropACT), o modelo 590 F3 Series da *Ramé-Hart Instruments Co.* não permite alteração de magnificação/aumento da imagem, sendo, portanto, o campo de visão fixado. Com isso, o tamanho máximo alcançado pela gota durante o ensaio teve de ser restringido, ocasionando a necessidade de alteração de todos os parâmetros volumétricos empregados (*volGotaStart*, *volGotaAdvIni*, *volGotaAdvMax*, *volGotaRecPrep*, *volGotaRecIni* e *volGotaRecEnd*). Os parâmetros volumétricos foram modificados de forma a maximizar o intervalo de variação de volume da gota durante o avanço e o recuo, obter pelo menos um tamanho mínimo de gota para a condução posterior de análise da forma da gota e não ultrapassar os limites do campo de visão da câmera durante o ensaio.

Devido a restrição do campo de visão, as variações de volume da gota durante o avanço e o recuo foram significativamente afetadas. Entretanto, mesmo com a redução expressiva na variação de volume da gota, as medições realizadas refletiram os comportamentos esperados durante o avanço e o recuo. A **Figura 2.70** apresenta os resultados de ângulo de contato com a variação de volume da gota durante o avanço e o recuo com o uso da solução comercial. Tanto no avanço quanto no recuo, atingiu-se um platô na medição do ângulo de contato, indicando que os ângulos de contato limites foram alcançados.

Os dados obtidos com o uso da solução comercial foram analisados estatisticamente e comparados com o da solução ZeDrop. A **Tabela 2.9** resume os resultados da análise estatística independente advindos do uso da solução ZeDrop e da solução comercial.

Os valores globais obtidos para o ângulo de contato de avanço ($E(CA_{adv})$) e de recuo ($E(CA_{rec})$) foram semelhantes para ambas as soluções, validando e

demonstrando o potencial de uso do ZeDrop, incluindo o ZeDropACT, para a análise de ângulos de contato em gotas sésseis.

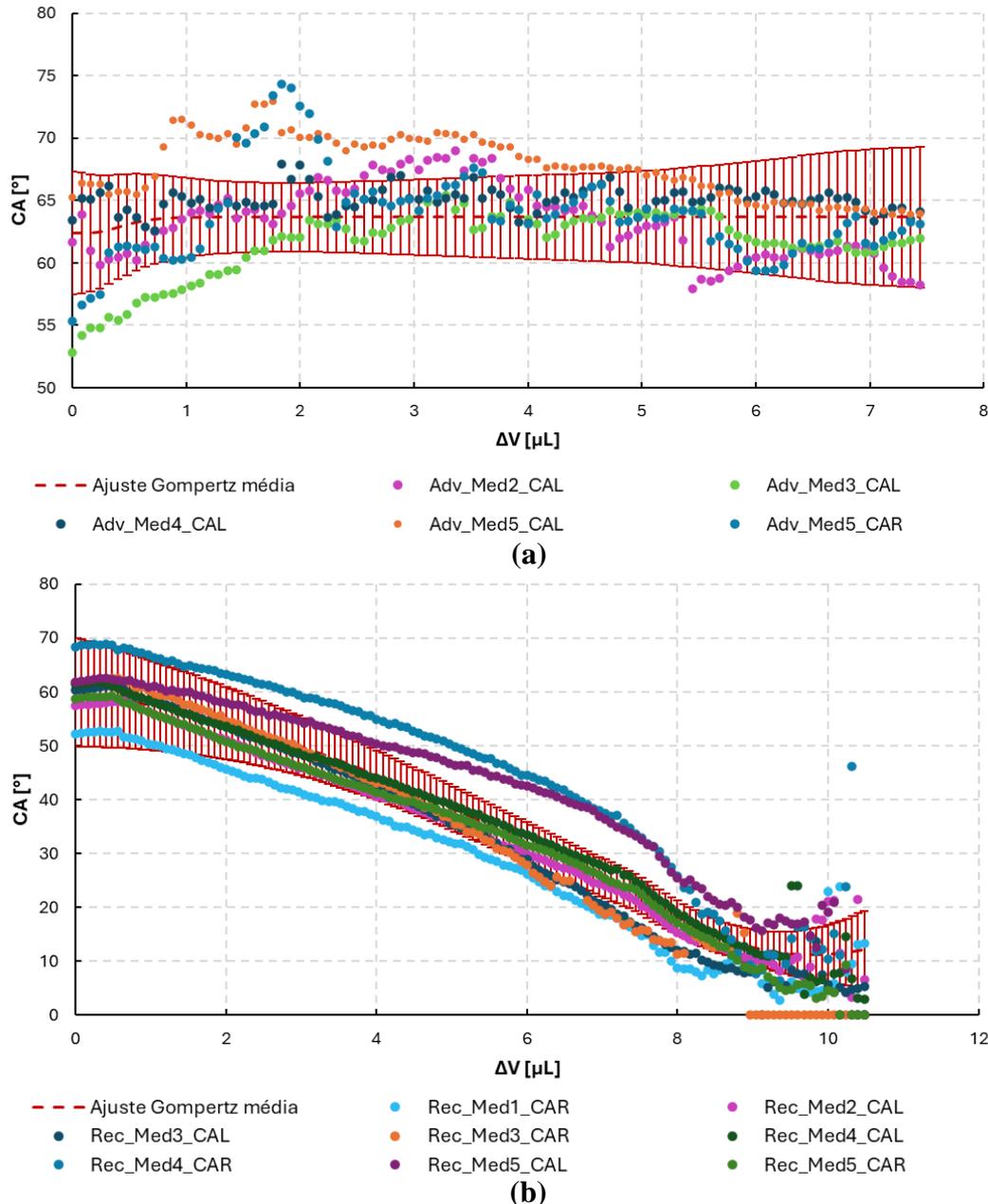


Figura 2.70. Resultados de ângulo de contato (CA) com a variação do volume da gota (ΔV) obtidos durante (a) o avanço e (b) o recuo contínuo de gota sésseis na solução comercial.

As variações de volume e deslocamentos do ponto de contato triplo necessários para a determinação dos ângulos de contato de avanço ($(E(\Delta V_{adv})$ e $E(xDisp_{adv}))$) e de recuo ($(E(\Delta V_{rec})$ e $E(xDisp_{rec}))$) foram menores na solução comercial. Em contrapartida, os ângulos de contato de avanço e de recuo foram determinados em velocidades de deslocamento da linha de contato tripla ($(E(vel_{adv})$ e $(E(vel_{rec}))$) menores na solução ZeDrop.

Tabela 2.9. Resultados da análise estatística independente, considerando apenas os eventos de aceleração da linha de contato tripla, obtidos com o uso das soluções ZeDrop e comercial.

	ZeDrop		Solução comercial	
	(ZeDropACT + ZeDropEVAL)		(Ramé-Hart Instruments Co.)	
Avanço	$E(p)$	$\sigma(p)$	$E(p)$	$\sigma(p)$
$E(\Delta V_{adv})$ [μL]	11,83	6,83	3,81	2,06
$E(CA_{adv})$ [$^\circ$]	61,20	2,13	63,69	3,76
$E(vel_{adv})$ [$\mu\text{m}/\mu\text{L}$]	53,82	55,84	100,86	75,17
$E(xDisp_{adv})$ [mm]	0,84	0,64	0,34	0,28
Recuo	$E(p)$	$\sigma(p)$	$E(p)$	$\sigma(p)$
$E(\Delta V_{rec})$ [μL]	25,55	10,16	8,73	1,07
$E(CA_{rec})$ [$^\circ$]	22,37	11,42	21,35	10,62
$E(vel_{rec})$ [$\mu\text{m}/\mu\text{L}$]	-44,38	151,76	-220,51	241,08
$E(xDisp_{rec})$ [mm]	0,39	0,43	0,23	0,25

2.4. ZeDropEVAL

2.4.1. Descrição geral

O ZeDropEVAL é um programa de código aberto criado para avaliação de imagens de gota e dados relacionados a propriedades de superfícies. Junto ao ZeDropSIM e ao ZeDropACT, tem o intuito de oferecer uma solução gratuita, simples, amigável, intuitiva, versátil e confiável para o estudo das propriedades superficiais.

Apesar do ZeDropEVAL não possuir uma interface gráfica com o usuário (GUI), o programa fundamenta-se na interação com o usuário. Este viabiliza a execução de rotinas e acesso as configurações por meio de menus e questionamentos sequenciais. Durante a execução das rotinas principais, permite-se uma análise preliminar dos métodos disponíveis, com resultados parciais sendo mostrados, e possibilidade de modificação das configurações. Isto propicia uma avaliação instantânea sobre cada etapa do processamento e aprendizado contínuo com a execução do programa. Para a maioria dos questionamentos ao usuário, o

programa oferece sugestões de respostas padrão, evitando que o usuário fique preso durante a execução das rotinas.

Durante sua concepção, o programa foi planejado para lidar com os resultados advindos do ZeDropACT. Com isso, a maioria das opções de análise oferecidas pelo ZeDropEVAL destacam a avaliação de ensaios quasi-estáticos. Entretanto, nada impede que o usuário use o programa para a avaliação de dados/imagens provenientes de ensaios estáticos ou até dinâmicos.

Diversos métodos de análise são oferecidos nas opções disponíveis, sendo o programa capaz de lidar com diferentes tipos, qualidade e configurações de gota. Intrinsecamente, o programa foi desenvolvido para a análise de dados/imagens sequenciais, porém um único dado/imagem pode ser carregado e examinado.

A **Figura 2.71** resume todas as opções oferecidas pelo ZeDropEVAL para a avaliação de gotas. É possível a avaliação de gotas pendentes, gotas sésseis e gotas inclinadas, assim como ensaios intermitentes e contínuos. O programa possui rotinas específicas para a avaliação de cada tipo de configuração e ensaio.

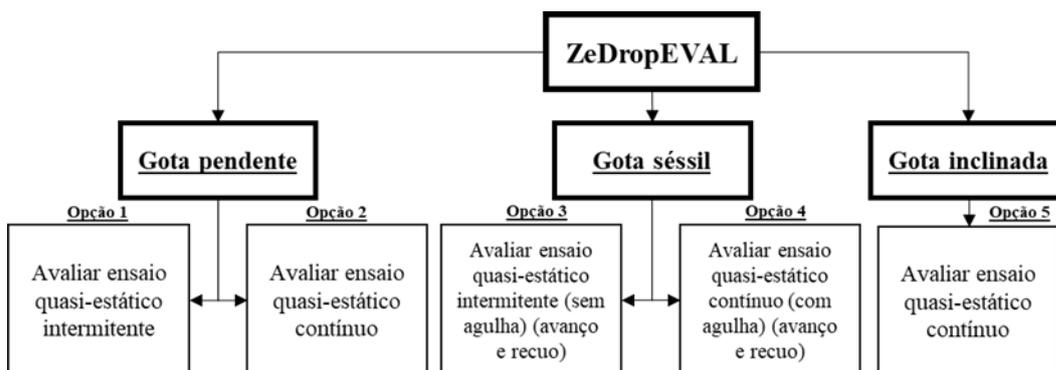


Figura 2.71. Fluxograma de todas as possibilidades de ensaio avaliadas pelo ZeDropEVAL

Para a avaliação de gotas pendentes, o programa ZeDropEVAL funciona em cooperação com o *Giada*. Primeiramente, as imagens obtidas durante o ensaio envolvendo gota pendente são analisadas no *Giada*, sendo, posteriormente, os resultados obtidos lidos no ZeDropEVAL que os organiza em tabelas e os exporta convenientemente em arquivos de texto para uma melhor avaliação do usuário.

Tentou-se implementar uma rotina única no ZeDropEVAL para a avaliação direta de imagens de gotas pendentes. Entretanto, a exatidão e a robustez alcançadas nos resultados foram inferiores as obtidas com o programa *Giada*. Dos programas de código aberto, analisados no presente estudo, capazes de avaliar imagens de gotas pendentes, o *Giada* foi aquele que apresentou melhor acurácia e precisão (\pm

0,1 mN/m) aliado a uma adequada robustez à diversas fontes de erro. Embora o *Giada* apresente maior exatidão na obtenção dos resultados, a forma como ele os entrega é pouca cômoda e prática para a realização de análises subsequentes. Assim, rotinas foram desenvolvidas no ZeDropEVAL para a análise dos resultados .gam, do programa *Giada*, e organização destes em arquivos de texto. Os arquivos de texto gerados podem ser facilmente importados em qualquer outro programa, e.g., *Excel*, permitindo uma análise mais aprofundada, por exemplo, da tensão superficial do líquido (γ_{lv}).

Para gotas sésseis e inclinadas, o programa permite a análise direta das imagens capturadas e determinação de ângulos e propriedades importantes da gota. A **Figura 2.72** apresenta um fluxograma contendo as principais etapas envolvidas na análise de gotas sésseis e inclinadas com o programa ZeDropEVAL.

No geral, a análise de gotas sésseis e inclinadas envolve sete etapas: (i) carregamento dos dados, (ii) determinação do fator de escala, (iii) recorte das imagens, (iv) detecção dos contornos e determinação da linha de base, (v) generalização da linha de base, (vi) análise da forma da gota e determinação dos ângulos de contato e (vii) exportação de resultados. Para o caso de ensaios contínuos envolvendo gotas sésseis (com agulha), é necessária uma etapa adicional de identificação da agulha.

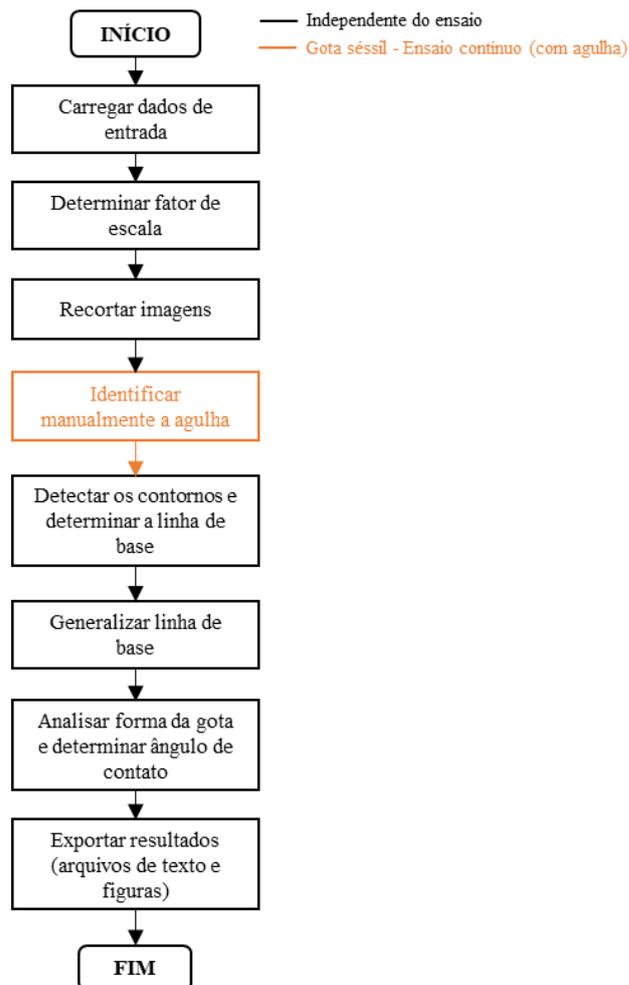


Figura 2.72. Fluxograma das etapas envolvidas na avaliação de gotas sésseis e inclinadas usando o programa ZeDropEVAL. As caixas pretas são seguidas independentemente do tipo de ensaio, enquanto a caixa laranja é necessária somente no caso de avaliação de imagens provenientes de ensaios contínuos envolvendo gotas sésseis com agulha.

Inicialmente, o programa necessita do carregamento dos dados para análise. É necessário a seleção das imagens a serem analisadas, a escolha do diretório para exportação dos resultados e o informe de dados adicionais relacionados ao parâmetro de processo variado ao longo do ensaio (volume da gota para gotas sésseis e ângulo de inclinação para gotas inclinadas). O programa disponibiliza três modos para o carregamento dos dados adicionais: (i) a partir do nome das imagens, (ii) a partir de arquivo de dados e (ii) por informe manual.

Para a obtenção de resultados em valores “reais”, é essencial que seja informado um fator de escala. Como o programa ZeDropEVAL usa de métodos ópticos goniométricos diretos, que tem como base a análise de imagens para a obtenção de diferentes propriedades relacionadas a gota, faz-se necessário o

informe de um fator de escala que consiga transformar as medições advindas da imagem, em *pixels*, em grandezas físicas “reais”, por exemplo, mm. O programa permite que o usuário informe manualmente o fator de escala ou defina-o a partir de uma imagem (**Figura 2.73**).

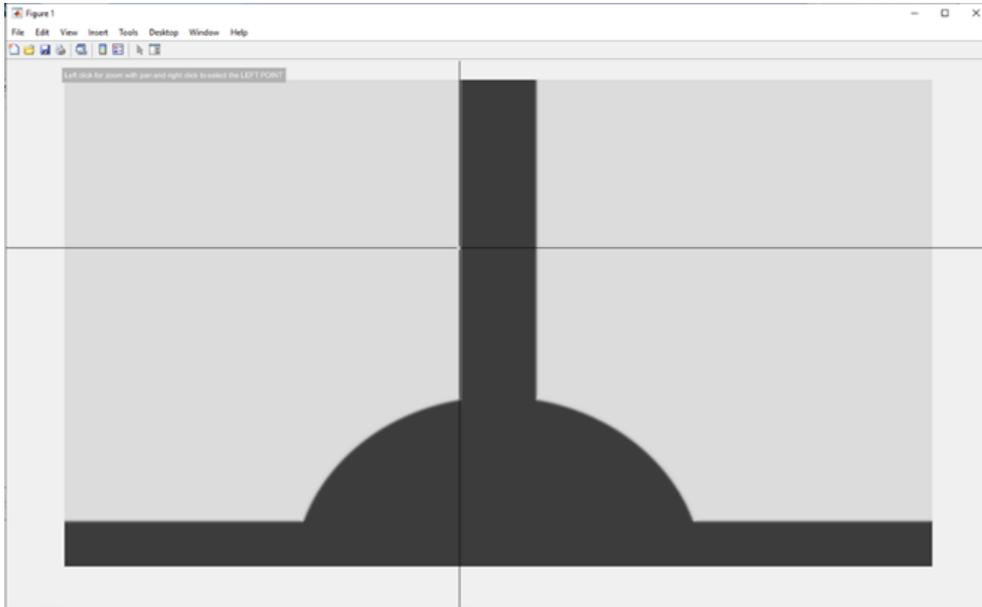


Figura 2.73. Indicação de pontos, de distância conhecida entre si, em uma imagem para a determinação do fator de escala.

Com a finalidade de diminuir o custo computacional, diminuir o tempo de avaliação das imagens e aumentar a eficiência do processo de análise, o programa permite o recorte das imagens. O programa possibilita ao usuário a seleção de uma imagem dentre as carregadas para a delimitação da região de corte (**Figura 2.74**).

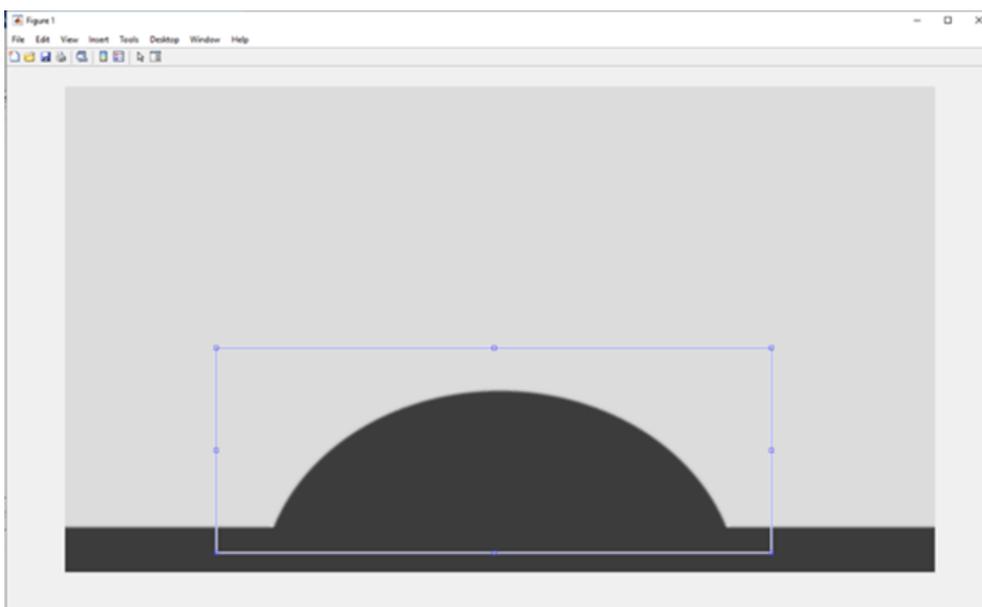


Figura 2.74. Delimitação da região de interesse.

Para ensaios contínuos envolvendo gotas sésseis com agulha, antes da análise das imagens, é necessário identificar a agulha. Dentre as imagens carregadas, uma pode ser selecionada para a indicação de pontos chave relacionadas ao posicionamento da agulha (**Figura 2.75**). Esta etapa tem por objetivo delimitar a região na qual a agulha se encontra na imagem e ocultá-la das rotinas subsequentes, permitindo o uso de algoritmos de análise da forma da gota desenvolvidos para gotas sem agulha na configuração de gota com agulha.

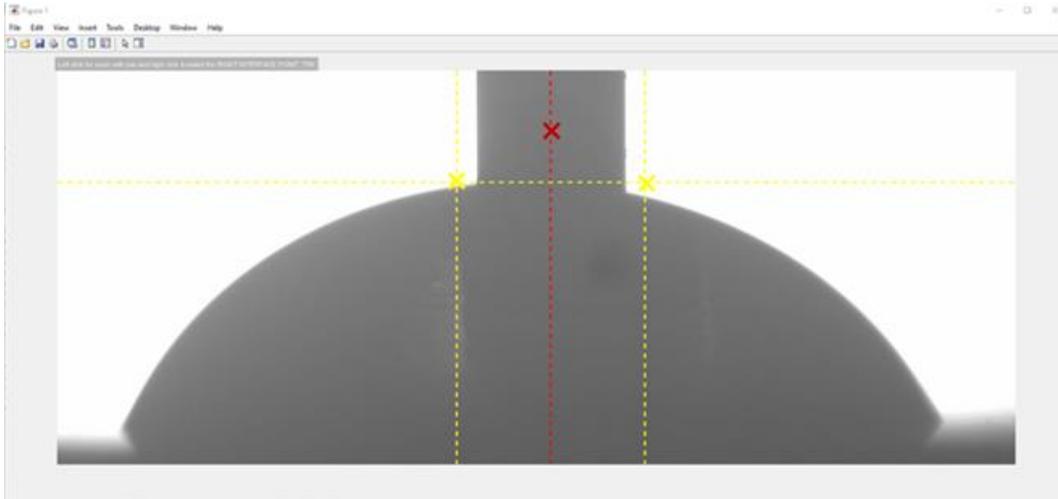


Figura 2.75. Resultado da indicação de pontos chave para a identificação da agulha.

Uma das premissas de disseminação do programa ZeDropEVAL é tornar a caracterização de superfícies acessível. Assim, não se pode exigir arranjos experimentais sofisticados durante a aquisição das imagens. A rotina implementada para a análise das imagens deve ser robusta o suficiente para permitir a obtenção de medidas confiáveis requerendo o mínimo de qualidade de imagem. Com o intuito de aumentar a robustez do programa quanto a qualidade das imagens carregadas, além da detecção dos contornos e determinação da linha de base, passos de pré e pós-processamento das imagens foram acrescentados.

Durante o pré-processamento das imagens, o programa ZeDropEVAL permite ao usuário melhorar/corriger o contraste e usar filtros de suavização. Na etapa de detecção de contornos, diversos métodos de detecção de bordas são disponibilizados, dentre eles métodos gradientes e não gradientes, com precisão de *pixel* e *subpixel*, como Sobel, Prewitt, Roberts, LoG (*Laplaciano of Gaussian*), Canny, *zero-crossing* e PAE (*Partial Area Effect*). No pós-processamento, os contornos identificados passam por rotinas de correção e organização dos seus

dados, sendo permitido o uso de operações morfológicas. Para a determinação da linha de base, o programa disponibiliza opções de detecção automática para gotas com e sem reflexo, além da possibilidade de determinação manual.

A etapa de detecção dos contornos e determinação da linha de base é caracterizada por uma intensa interação com o usuário. Nesta, o programa permite que o usuário altere as configurações de pré-processamento, detecção de contornos, pós-processamento e determinação da linha de base, verifique o funcionamento de cada um desses passos sobre uma imagem, prossiga com as configurações estabelecidas para todas as imagens carregadas e filtre as imagens resultantes de acordo com um limite aceitável de inclinação da linha de base.

Para a análise de sequência de imagens, o programa permite que se generalize a linha de base, i.e., que um posicionamento único da linha de base seja estabelecido para todas as imagens carregadas. A generalização é realizada de forma automática usando-se regressão linear. A linha de base generalizada é dada por uma linha reta ajustada as coordenadas de todas as linhas de base.

O programa ZeDropEVAL disponibiliza cinco métodos de análise da forma da gota: (i) ajuste por círculo (*circle fitting*), (ii) ajuste polinomial (*polynomial fitting*), (iii) ajuste polinomial *Dropen* (*polynomial fitting (Dropen)*), (iv) ajuste por elipse (*ellipse fitting*) e (v) método da máscara (*mask method*). Como os métodos possuem execução independente, estes podem ser executados concomitantemente, cabendo ao usuário habilitar aqueles de seu interesse. A **Figura 2.76** apresenta um exemplo de imagem resultante da aplicação do método de ajuste por círculo.

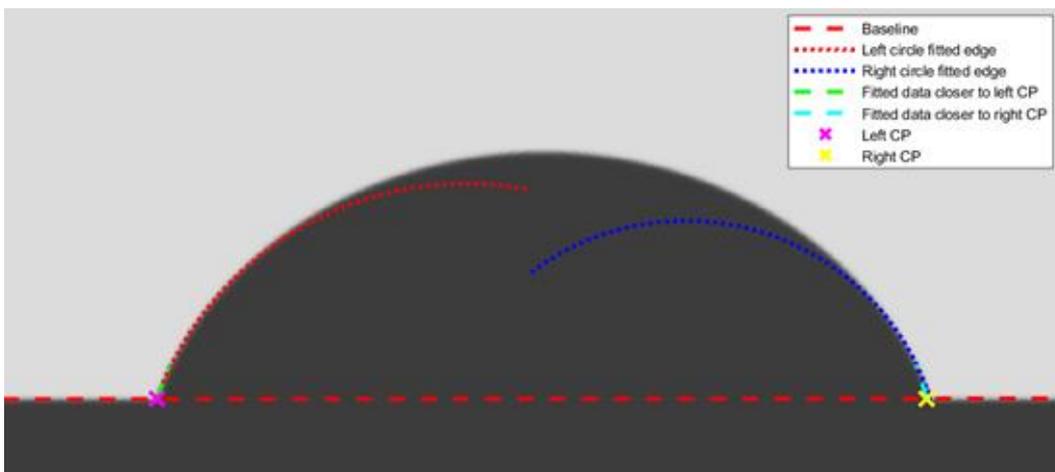


Figura 2.76. Exemplo de imagem resultante da aplicação do método de ajuste por círculo.

Além da determinação do ângulo de contato, outras propriedades importantes são calculadas, como o deslocamento ou a distância percorrida pelo ponto de contato triplo ($xDispCP, yDispCP$) e a velocidade do ponto de contato triplo (vel). No caso de ensaio contínuo envolvendo gotas sésseis (sem agulha), o programa ZeDropEVAL também estima o volume da gota. Dois métodos são usados para efetuar a estimativa do volume da gota: (i) método da calota esférica e (ii) método do disco.

Ao final do programa, os resultados são exportados em arquivos de texto e figuras. Os arquivos de texto contêm diversas propriedades calculadas para todas as imagens, descrição das configurações usadas e relatório de análise da inclinação da linha de base. As figuras exportadas contêm gráficos do comportamento do ângulo de contato e da posição, deslocamento e velocidade dos pontos de contato triplo em relação ao parâmetro de processo alterado ao longo do ensaio (volume da gota para gotas sésseis e ângulo de inclinação para gotas inclinadas).

É importante destacar que os algoritmos desenvolvidos para a avaliação de gotas sésseis e inclinadas partem do pressuposto da horizontalidade da superfície do substrato sólido nas imagens. Assim, para a análise de gotas inclinadas, o substrato sólido necessita estar nivelado em relação ao eixo horizontal da câmera.

A **Figura 2.77** apresenta exemplos de imagem com a gota inclinada não nivelada e com a gota inclinada nivelada. Imagens com a gota inclinada (nivelada) costumam ser adquiridas por meio de aparato experimental que rotaciona a câmera junto ao substrato sólido. O nivelamento também pode ser obtido após a captura por meio de processamento digital de imagem. Entretanto, neste último caso, deve-se ter cautela no nivelamento “artificial”, de forma a assegurar a horizontalidade do substrato sólido na imagem e não provocar distorções no perfil da gota.

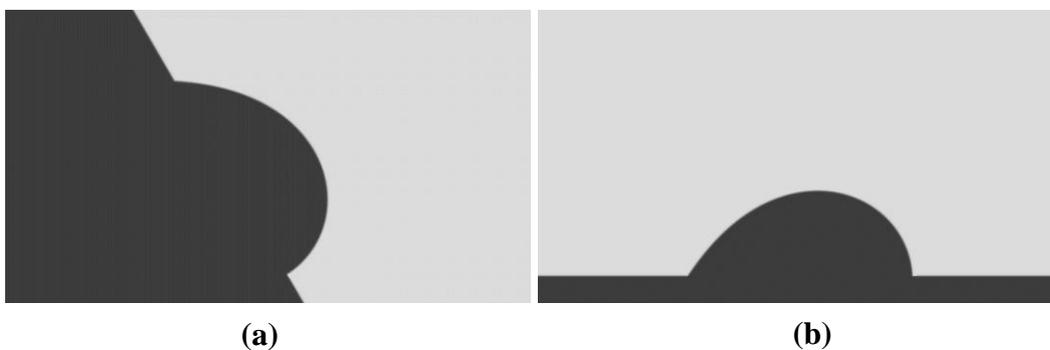


Figura 2.77. Exemplos de imagem de gota inclinada (a) não nivelada e (b) nivelada.

Maiores detalhes sobre as rotinas do ZeDropEVAL podem ser encontrados no Apêndice G. Um guia prático de uso do programa encontra-se no Apêndice H. Informações mais detalhadas sobre o *Giada*, assim como uma descrição sobre sua utilização, podem ser encontrados no Apêndice I. O ZeDropEVAL foi desenvolvido em *Matlab* e está disponível gratuitamente em Pereira & d’Almeida (2023).

2.4.2. Validação

Antes do uso do ZeDropEVAL em experimentos reais, é desejável, senão necessário, validá-lo. A validação do programa ZeDropEVAL requer o emprego de imagens de gota de conhecidas propriedades superficiais, de forma que os resultados obtidos pelo programa possam ser comparados a valores conhecidos.

Como os valores experimentais de tensão superficial do líquido (γ_{lv}) e ângulo de contato (CA) são geralmente incertos ou desconhecidos, é melhor que se realize a validação por meio do uso de imagens de gotas teóricas ou produzidas por computador. O uso de imagens sintéticas permite o estudo de diferentes condições experimentais. Durante a simulação, incertezas inerentes ao experimento real são extinguidas, diversos parâmetros de processo podem ser ajustados e perturbações podem ser acrescentada.

Para a validação do ZeDropEVAL, imagens sintéticas foram geradas pelo ZeDropSIM. Buscou-se reproduzir imagens de gotas obtidas em experimentos reais e em diferentes condições experimentais. Assim, imagens em tons de cinza com gotas sem reflexo em diversas configurações foram simuladas e parâmetros de processo chave relacionados a forma da gota foram variados. Como já destacado, o ZeDropEVAL é capaz de avaliar gotas pendentes, sésseis (com e sem agulha) e inclinadas (nivelada).

No caso de gotas pendentes, gotas contendo diferentes líquidos de prova (água ($c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$), etilenoglicol ($c = 22,72 \text{ cm}^{-2}$), hexadecano ($c = 27,89 \text{ cm}^{-2}$) e diiodometano ($c = 64,17 \text{ cm}^{-2}$)) e de diferentes tamanhos (bem desenvolvida (b_{min}), intermediária (b_{med}) e próxima a forma esférica (b_{max}), foram geradas. b_{min} , b_{med} e b_{max} mudam de acordo com as características do líquido de prova simulado.

Em relação as gotas sésseis, gotas contendo vários líquidos de prova (água ($c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$), hexadecano ($c = 27,89 \text{ cm}^{-2}$), diiodometano ($c = 64,17 \text{ cm}^{-2}$)), de diferentes volumes (pequeno ($V = 5 \text{ }\mu\text{L}$), intermediário ($V = 15 \text{ }\mu\text{L}$) e grande ($V = 30 \text{ }\mu\text{L}$)) e sobre substrato sólido com diversas molhabilidades (liquiofílica ($CA = 30^\circ$ e $CA = 70^\circ$), liquiofóbica ($CA = 110^\circ$) e superliquiofóbica ($CA = 160^\circ$)) foram criadas. Ainda se avaliou o efeito da presença da agulha nas medições, sendo simuladas gotas sésseis com e sem agulha.

O número de parâmetros chave que governam a forma da gota inclinada é maior, assim, de forma a manter uma quantidade similar de imagens simuladas às outras configurações, a janela de níveis de estudo para cada parâmetro foi restringida. No que se refere as gotas inclinadas, gotas contendo diferentes líquidos de prova (água ($c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$) e hexadecano ($c = 27,89 \text{ cm}^{-2}$)), de diferentes volumes (pequeno ($V = 2 \text{ }\mu\text{L}$) e grande (V_{max})), sobre substrato sólido com diversas molhabilidades (liquiofílica ($CA = 30^\circ$ e $CA = 70^\circ$) e liquiofóbica ($CA = 120^\circ$)) e com vários ângulos de inclinação ($\alpha = 15^\circ, 30^\circ$ e 60°) foram produzidas.

V_{max} é definido como o maior volume de gota estável capaz de ser simulado. Este varia de acordo com o líquido de prova, a molhabilidade da superfície e o ângulo de inclinação. Acima de V_{max} , a gota não é capaz de adquirir nenhuma forma que a mantenha em equilíbrio e o sistema de EDPs, que descreve a gota inclinada teórica, não possui solução. Era de interesse do autor o estudo da condição superliquiofóbica em gotas inclinadas. Entretanto, a análise de uma gota inclinada nessa condição (e.g., $CA = 160^\circ$) limitava em demasia a janela de estudo de volume da gota (V) e ângulo de inclinação (α).

Parâmetros relacionados as propriedades da imagem e da iluminação foram definidos de acordo com uma imagem real capturada. Assim, um fator de escala (*scale*) de 185 pixels/mm , uma resolução ($res_h \times res_v$) de 1920×1080 , uma largura de contorno (W) de $1,8 \text{ pixels}$ e platôs de intensidade (g_1 e g_2) de 60 e 220 foram usados para a geração das imagens. A altura do substrato sólido na imagem foi fixada em 100 pixels , enquanto o diâmetro usado para a agulha foi de $0,9088 \text{ mm}$.

A validação do ZeDropEVAL foi dividida em duas etapas de avaliação: (i) acurácia, precisão e robustez e (ii) potencial de aplicação. Em resumo, na etapa de avaliação da acurácia, precisão e robustez procurou-se entender a performance das rotinas de análise disponíveis no ZeDropEVAL, enquanto na etapa de potencial de

aplicação buscou-se uma comparação da performance obtida pelo ZeDropEVAL com outros programas de análise da forma da gota, destacando as possíveis contribuições do programa desenvolvido e de suas potencialidades de uso.

2.4.2.1. Acurácia, precisão e robustez

O programa ZeDropEVAL pode ser usado para a determinação da tensão superficial do líquido (γ_{lv}) na configuração gota pendente. Assim como, pode ser empregado para a determinação do ângulo de contato (CA) nas configurações: (i) gota séssil (sem agulha), (ii) gota séssil (com agulha) e (iii) gota inclinada (nivelada). Na primeira etapa de validação, procurou-se avaliar a acurácia, precisão e robustez do ZeDropEVAL na análise de gotas nessas configurações.

Diversas combinações possíveis de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota foram examinadas. Como gotas sem reflexo foram simuladas, as seguintes opções de determinação da linha de base foram analisadas: (i) determinação manual da linha de base, (ii) detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo e (iii) detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo. Todos os métodos de análise da forma da gota foram avaliados, i.e., (i) ajuste por círculo (*circle fitting*), (ii) ajuste polinomial (*polynomial fitting*), (iii) ajuste polinomial *Dropen* (*polynomial fitting (Dropen)*), (iv) ajuste por elipse (*ellipse fitting*) e (v) método da máscara (*mask method*). Os passos de melhoramento de contraste e suavização da imagem foram habilitados durante o pré-processamento. Os contornos foram identificados usando o método PAE, com resolução de *subpixel*. Durante o pós-processamento, não se fez necessário o uso de operações morfológicas. As configurações padrão do programa foram usadas.

A robustez do ZeDropEVAL foi avaliada através de um estudo da análise de sensibilidade do programa a diferentes fontes de erro. Sabe-se que o ZeDropSIM é capaz de adicionar perturbações na imagem oriundas de diversas fontes de erro. Entretanto, devido à alta quantidade de imagens a serem produzidas e, posteriormente, analisadas, resolveu-se encurtar o espaço amostral de variáveis de processo estudadas e focar o estudo em fontes de erros mais graves e recorrentes.

Para o estudo da robustez, apenas tamanho da gota (b), molhabilidade da superfície (CA), e inclinação da gota (α) foram variados nas configurações de gota

pendente, sésil e inclinada, respectivamente. Gotas pendentes de água ($c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$) próximas ao formato esférico ($b_{max} = 9,7 \text{ cm}^{-1}$) e bem desenvolvidas ($b_{min} = 7,2 \text{ cm}^{-1}$) foram produzidas; gotas sésseis de água ($c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$), com e sem agulha, de volume intermediário ($V = 15 \text{ }\mu\text{L}$) e formando ângulos de contato com o substrato sólido de 70° e 160° foram simuladas; gotas inclinadas (nivelada) de água ($c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$), de volume pequeno ($V = 5 \text{ }\mu\text{L}$) e com inclinações de 30° e 60° foram criadas.

Seis fontes de erro foram estudadas: (i) falta de nitidez, (ii) falta de contraste, (iii) iluminação não-uniforme, (iv) desalinhamento vertical da câmera, (v) perturbação normal no perfil da gota e (vi) ruído uniforme aleatório. Onze níveis foram simulados para cada fonte de erro. Para a avaliação da sensibilidade do programa: (i) à falta de nitidez, a largura do contorno (W) foi variada de 0 até 2 *pixels*, (ii) à falta de contraste, o contraste (Δg) foi variado de 20 até 190, (iii) à iluminação não-uniforme, a intensidade da iluminação não-uniforme (δg) foi variada de 0 até 60; (iv) ao desalinhamento vertical da câmera, o ângulo de desalinhamento (φ) foi variado de -2 até $+2^\circ$, (v) à perturbações normais no perfil da gota, a perturbação (*pert*) foi variada de 0 até ± 5 *pixels*, e (vi) ao ruído uniforme aleatório, a componente aleatória de ruído (ε) foi variada de 0 até 64. Os níveis simulados para as diferentes fontes de erro procuraram reproduzir possíveis situações de ocorrência em experimentos reais (Andersen & Taboryski, 2017; Atae-Allah et al., 2001; Cabezas et al., 2007; Ferrera et al., 2007; Guilizzoni & Sapienza, 2021; Saad & Neumann, 2015; Song & Springer, 1996; Xu, 2013; Xu & Lü, 2013).

A avaliação da performance do ZeDropEVAL teve como base o cálculo dos erros absolutos e relativos em relação aos seus resultados principais, i.e., tensão superficial do líquido (γ_{lv}) e ângulo de contato (CA). Para o cálculo do erro absoluto ($(\Delta CA_{error})_{abs}$ ou $(\Delta \gamma_{error})_{abs}$), as seguintes expressões foram usadas:

$$(\Delta CA_{error})_{abs} = |CA_{exp} - CA_{true}| \quad (2.65)$$

$$(\Delta \gamma_{error})_{abs} = |\gamma_{exp} - \gamma_{true}| \quad (2.66)$$

onde CA_{exp} e γ_{exp} são os resultados medidos com o uso do programa, enquanto CA_{true} e γ_{true} são os valores verdadeiros relacionados a simulação.

O erro relativo ($(\%CA_{error})_{abs}$ ou $(\%\gamma_{error})_{abs}$) pode ser obtido pela normalização do erro absoluto usando-se o valor verdadeiro:

$$(\%CA_{error})_{abs} = \left| \frac{CA_{exp} - CA_{true}}{CA_{true}} \right| \cdot 100 \quad (2.67)$$

$$(\%\gamma_{error})_{abs} = \left| \frac{\gamma_{exp} - \gamma_{true}}{\gamma_{true}} \right| \cdot 100 \quad (2.68)$$

O valor do erro relativo é obtido em porcentagem e permite uma melhor comparação entre condições experimentais, desconsiderando a magnitude dos resultados obtidos.

Diante da grande quantidade de resultados gerados, uma classificação associada a cores foi criada para destacar os resultados nas tabelas e facilitar a avaliação dos programas (**Figura 2.78**). Para erros relativos ($(\%CA_{error})_{abs}$ ou $(\%\gamma_{error})_{abs}$) menores do que 2,5%, os resultados foram indicados em diferentes tons de verde, entre 2,5% e 10%, os resultados foram ressaltados em diferentes tons de amarelo, e maiores do que 10%, os resultados foram destacados em diferentes tons de vermelho. Em termos de erro absoluto ($(\Delta CA_{error})_{abs}$ ou $(\Delta \gamma_{error})_{abs}$), o verde indica erros que podem chegar até $0,75^\circ$ para $CA = 30^\circ$ e 4° para $CA = 160^\circ$, o amarelo resalta erros que podem chegar até 3° para $CA = 30^\circ$ e 16° para $CA = 160^\circ$, enquanto o vermelho destaca erros acima de 3° para $CA = 30^\circ$, e 16° para $CA = 160^\circ$. Portanto, sinalizações em verde indicam uso potencial adequado do programa, sinalizações em amarelo assinalam uso com cautela do programa, e, finalmente, sinalizações em vermelho destacam incapacidade do programa em prover resultados acurados para a configuração de gota em análise.

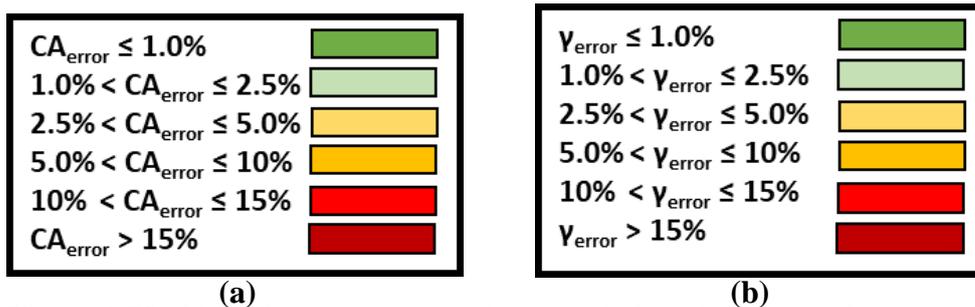


Figura 2.78. Classificação em cores do erro relativo obtido em relação (a) ao ângulo de contato (CA) e (b) à tensão superficial do líquido (γ_{lv}).

Para a avaliação da robustez, a sensibilidade foi analisada considerando os desvios encontrados. De acordo com o desvio encontrado, três atitudes distintas foram recomendadas para o uso propício do programa: (i) nada (para desvios $\leq 2^\circ$ ou ≤ 2 mN/m), situação em que o programa apresentou robustez quanto aos diferentes níveis de intensidade simulados da fonte de erro, não havendo assim necessidade de atenção quanto a influência da fonte de erro sobre os resultados

obtidos, (ii) necessidade de cautela (para desvios $> 2^\circ$ e $\leq 5^\circ$ ou > 2 mN/m e ≤ 5 mN/m), situação em que, dependendo da intensidade da fonte de erro, pode haver influência considerável sobre os resultados obtidos, havendo assim necessidade de precaução, e (iii) necessidade de controle (para desvios $> 5^\circ$ ou > 5 mN/m), situação em que há alta sensibilidade do programa quanto a fonte de erro simulada, sendo recomendado o controle desta para a obtenção de resultados acurados.

Uma vez que o programa ZeDropEVAL somente organiza e resume os resultados advindos do programa *Giada*, a acurácia, precisão e a robustez a fontes de erro só foram avaliadas para a análise de gotas sésseis e inclinadas. A performance do método ZeDropEVAL na avaliação de gotas pendentes é a mesma da obtida para o programa *Giada*. Os resultados obtidos da avaliação do programa *Giada* se encontram no Apêndice I.

Os resultados de acurácia, precisão e robustez para cada configuração de gota e combinação de rotina de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota analisadas encontram-se no Apêndice J. A seguir apresenta-se um compilado desses resultados e uma avaliação global da performance do ZeDropEVAL para cada configuração de gota.

2.4.2.1.1.

Gota séssil (sem agulha)

A **Tabela 2.10** exhibe os valores de erro absoluto ($(\Delta CA_{error})_{abs}$) e erro relativo ($(\%CA_{error})_{abs}$) relacionados a determinação do ângulo de contato para a configuração de gota séssil (sem agulha) usando o ZeDropEVAL e as melhores combinações de rotina de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota. Entende-se como melhores combinações aqueles que resultaram em menor erro absoluto e relativo. Por questão de espaço, as melhores combinações de rotina de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota estão descritas na tabela de forma abreviada. O prefixo está relacionado ao número da opção de determinação da linha de base no programa, enquanto o sufixo faz menção ao método de análise da forma da gota empregado. A **Tabela 2.11** apresenta uma descrição das abreviações.

Tabela 2.10. Método ótimo, erro absoluto e erro relativo obtidos com o uso do ZeDropEVAL na medição do CA nas diversas condições experimentais simuladas para gotas sésseis (sem agulha).

Gota sésseil (sem agulha)													
	CA [°]	Calota esférica			Água ($c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$)			Hexadecano ($c = 27,89 \text{ cm}^{-2}$)			Diodometano ($c = 64,17 \text{ cm}^{-2}$)		
		Volume [μL]			Volume [μL]			Volume [μL]			Volume [μL]		
		5	15	30	5	15	30	5	15	30	5	15	30
Método ótimo	30	0_Ellip	0_Ellip	3_Ellip	3_Ellip	0_Ellip	3_Ellip	0_Mask	3_Ellip	0_Ellip	3_Ellip	0_Mask	2_PolyD
	70	0_Circ	0_Ellip	3_Ellip	3_Ellip	0_Ellip	0_Circ	0_Ellip	3_Mask	0_Circ	3_Mask	3_Mask	2_PolyD
	110	0_Poly	0_Poly	0_Ellip	0_Circ	0_Circ	0_Circ	0_Circ	0_Circ	0_Circ	0_PolyD	0_PolyD	0_PolyD
	160	0_PolyD	0_Ellip	0_Ellip	3_PolyD	0_Poly	0_PolyD	3_Circ	3_PolyD	3_PolyD	3_Circ	0_Circ	0_Circ
$(\Delta CA_{\text{error}})_{\text{abs}}$ [°]	30	0,09	0,03	0,06	0,14	0,05	0,02	0,01	0,01	0,13	0,00	0,01	0,02
	70	0,01	0,06	0,01	0,03	0,04	0,06	0,04	0,12	0,36	0,59	0,16	0,79
	110	0,08	0,15	0,08	0,19	0,14	0,24	0,25	0,63	0,01	0,12	0,30	0,74
	160	0,50	0,16	0,14	0,01	0,04	0,96	0,30	0,33	0,61	1,05	0,99	0,86
$(\%CA_{\text{error}})_{\text{abs}}$ [%]	30	0,3%	0,1%	0,2%	0,5%	0,2%	0,1%	0,0%	0,0%	0,4%	0,0%	0,0%	0,1%
	70	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,1%	0,1%	0,1%	0,2%	0,5%	0,8%	0,2%	1,1%
	110	0,1%	0,1%	0,1%	0,2%	0,1%	0,2%	0,2%	0,6%	0,0%	0,1%	0,3%	0,7%
	160	0,3%	0,1%	0,1%	0,0%	0,0%	0,6%	0,2%	0,2%	0,4%	0,7%	0,6%	0,5%

Tabela 2.11. Definição das abreviaturas usadas para a descrição das combinações de rotina de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota.

Abreviatura	Descrição
0_Circ	Determinação manual da linha de base + ajuste por círculo.
0_PolyD	Determinação manual da linha de base + ajuste polinomial <i>Dropen</i> .
0_Poly	Determinação manual da linha de base + ajuste polinomial.
0_Ellip	Determinação manual da linha de base + ajuste por elipse.
2_Mask	Determinação manual da linha de base + método da máscara
2_Circ	Detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo + ajuste por círculo.
2_PolyD	Detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo + ajuste polinomial <i>Dropen</i> .
2_Poly	Detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo + ajuste polinomial.
2_Ellip	Detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo + ajuste por elipse.
2_Mask	Detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo + método da máscara
3_Circ	Detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo + ajuste por círculo.
3_PolyD	Detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo + ajuste polinomial <i>Dropen</i> .
3_Poly	Detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo + ajuste polinomial.
3_Ellip	Detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo + ajuste por elipse.
3_Mask	Detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo + método da máscara

Da **Tabela 2.10** verifica-se que o ZeDropEVAL, dependente da combinação de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota, apresentou adequada acurácia e precisão para ser empregado na avaliação de gotas sésseis (sem agulha) para todo o espaço amostral estudado. Os erros tenderam a aumentar com o aumento da constante de capilaridade do líquido (c), aumento do volume da gota (V) e aumento do ângulo de contato (CA). A perda de acurácia com o aumento de c , V e CA é um desafio para a maioria dos programas de análise da forma da gota. O aumento dessas variáveis de processo leva a maiores deformações/distorções na forma da gota e requerem uma determinação mais precisa da linha de base. Entretanto, no geral, os erros absoluto e relativo se mantiveram abaixo de $1,0^\circ$ e $1,5\%$, respectivamente.

Não houve uma combinação que resultasse em menores erros para todas as condições experimentais simuladas. Todas as opções disponíveis de determinação

da linha de base e métodos de análise da forma da gota contribuíram, em determinada janela experimental, na diminuição do erro de medição. Por exemplo, para gotas mais próxima ao formato esférico (baixo c , baixo CA e baixo V), predominantemente o método de ajuste por elipse exibiu os melhores resultados. Entretanto, para gotas de maior c , maior CA e maior V , resultados acurados só puderam ser obtidos pelo emprego do ajuste por círculo, polinomial e polinomial *Dropen*. Na maioria das condições experimentais, o uso da opção de determinação manual da linha de base resultou nos menores erros.

A **Figura 2.79** apresenta o erro absoluto médio obtido na medição do CA com o uso das diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos da análise da forma da gota par a avaliação de gotas sésseis (sem agulha).

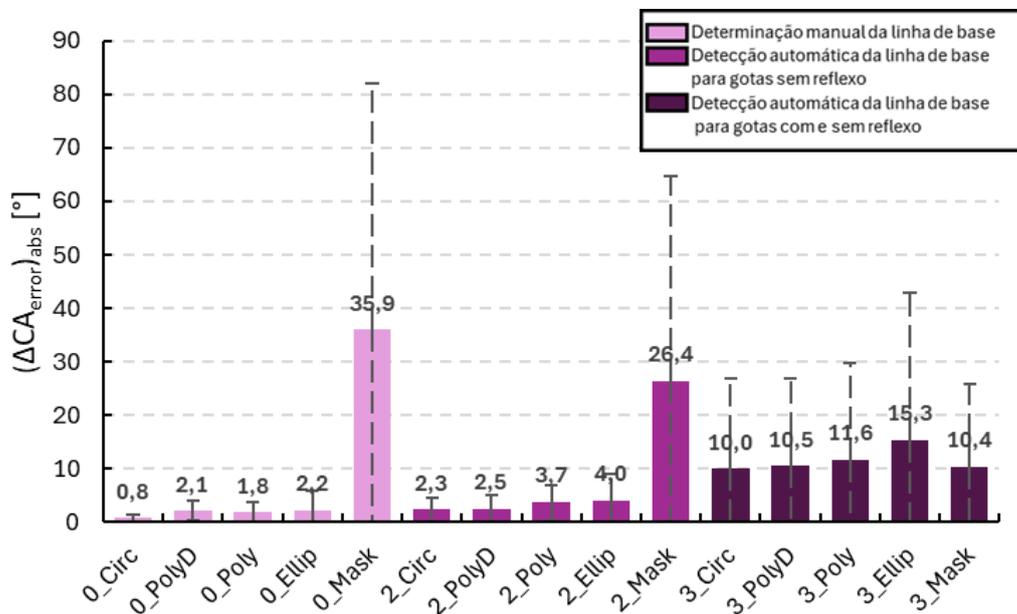


Figura 2.79. Erro absoluto médio obtido na medição do CA com o uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (sem agulha).

Os melhores resultados puderam ser obtidos com o uso da determinação manual da linha de base, sendo seguida pela detecção automática da linha para gotas sem reflexo, e, por último, pela detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo. Em relação aos métodos de análise da forma da gota, o ajuste por círculo resultou no menor erro absoluto médio de $0,8^\circ$ e desvio padrão amostral de $0,7^\circ$. Embora os métodos de ajuste por elipse, polinomial e polinomial *Dropen* tenham sido considerados ótimos na medição do ângulo de contato para determinadas configurações experimentais (**Tabela 2.10**), estes exibiram

dificuldades quanto ao uso para determinadas combinações das variáveis de processo, o que aumentou seus erros absoluto médio.

Os métodos de ajuste por elipse e polinomial tiveram sua acurácia comprometida com o aumento da constante de capilaridade do líquido (c), aumento do volume da gota (V) e diminuição da molhabilidade da superfície (i.e., aumento do ângulo de contato (CA)). Deve-se ter cautela quanto ao uso destes para líquidos de alto c (e.g. diiodometano) e superfície super-repelentes ($CA = 160^\circ$). No caso do método de ajuste por elipse, um achatamento e/ou espalhamento excessivo da gota podem impossibilitar a conclusão do ajuste. Já para o caso do ajuste polinomial *Drophen*, erros consideráveis foram obtidos na avaliação de superfícies umectantes ($CA = 30^\circ$). Estes podem estar associados a má escolha da ordem do polinômio. Como as configurações padrão do programa não foram alteradas, um polinômio de terceira ordem foi usado para todas as condições experimentais. Porém, sabe-se que, para gotas com $CA < 60^\circ$, tem-se uma melhor performance do ajuste usando um polinômio de segunda ordem (Akbari & Antonini, 2021a).

O método da máscara não é indicado como método geral de avaliação de gotas. Este não demonstrou uma acurácia adequada para a maioria das gotas simuladas.

Para todos os métodos de análise da forma da gota, com exceção do método da máscara, o uso de rotinas de detecção automática aumentou o erro absoluto médio obtido. O método da máscara foi o único que apresentou diminuição de erro quando usado em conjunto com o método de detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo. É bom lembrar que a rotina de detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo também usa de máscara goniométrica para a identificação dos pontos de contato triplo. É difícil o uso do algoritmo de máscara goniométrica com outras rotinas. A determinação precisa do ângulo de contato é significativamente dependente de uma detecção compatível da linha de base. Dependendo do tamanho da máscara, pequenos desvios no posicionamento dos pontos de contato triplo podem levar a grandes variações de ângulos de contato.

A **Figura 2.80** apresenta a quantidade de fontes de erro que merecem atenção no uso das diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (sem agulha). Percebe-se que o uso da opção de detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo promoveu robustez em todos os métodos de análise da forma da gota,

enquanto o emprego da opção detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo aumentou a sensibilidade à maior parte das fontes de erro simuladas. Dentre os métodos de análise da forma da gota, o ajuste por elipse foi aquele que apresentou maior robustez, sendo seguido pelo ajuste polinomial, ajuste por círculo, ajuste polinomial *Dropen* e, por último, método da máscara.

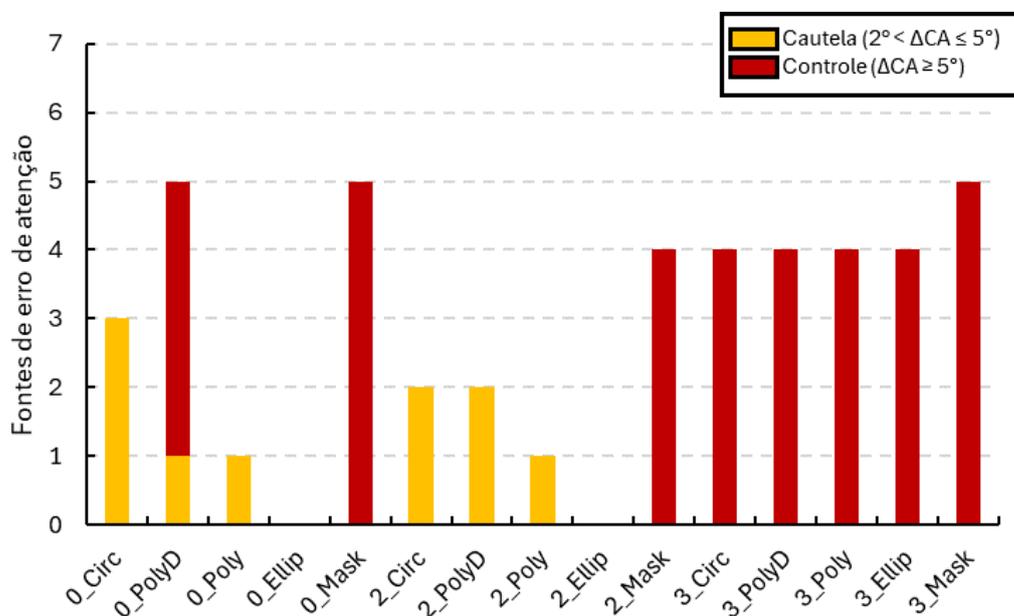


Figura 2.80. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (sem agulha).

Caso a opção de detecção manual da linha de base seja usada em conjunto com o ajuste por círculo, método que demonstrou menor erro absoluto médio (**Figura 2.79**), não é necessário o controle de nenhuma fonte de erro, porém deve-se ter cautela em relação a três fontes de erro: (i) falta de nitidez, (ii) perturbação normal do perfil da gota e (iii) ruído uniforme aleatório.

2.4.2.1.2. Gota sésil (com agulha)

A **Tabela 2.12** apresenta os valores de erro absoluto ($(\Delta CA_{error})_{abs}$) e erro relativo ($(\%CA_{error})_{abs}$) relacionados a determinação do ângulo de contato para a configuração de gota sésil (com agulha) usando o ZeDropEVAL e as melhores combinações de rotina de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota.

Tabela 2.12. Método ótimo, erro absoluto e erro relativo obtidos com o uso do ZeDropEVAL na medição do *CA* nas diversas condições experimentais simuladas para gotas sésseis (com agulha).

Gota sésseis (com agulha)													
	CA [°]	Calota esférica			Água ($c = 13,55 \text{ cm}^{-2}$)			Hexadecano ($c = 27,89 \text{ cm}^{-2}$)			Diiodometano ($c = 64,17 \text{ cm}^{-2}$)		
		Volume [μL]			Volume [μL]			Volume [μL]			Volume [μL]		
		5	15	30	5	15	30	5	15	30	5	15	30
Método ótimo	30	3_Poly	3_Ellip	3_Ellip	3_Poly	3_Ellip	3_Ellip	0_Poly	3_Ellip	3_Ellip	3_Ellip	2_PolyD	0_Circ
	70	0_Poly	0_Poly	3_Ellip	0_Ellip	0_Ellip	3_Circ	0_Circ	3_Mask	0_Circ	0_Ellip	3_Mask	2_Poly
	110	0_Poly	0_Ellip	0_Ellip	0_Circ	0_Poly	0_PolyD	0_Circ	0_Circ	0_Circ	0_Poly	0_PolyD	0_PolyD
	160	0_Ellip	3_Mask	3_Poly	3_PolyD	0_Mask	0_Mask	3_Circ	0_PolyD	0_PolyD	0_Circ	0_Circ	0_Circ
$(\Delta CA_{\text{error}})_{\text{abs}}$ [°]	30	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,08	0,02	0,01	0,02	0,00
	70	0,04	0,18	0,00	0,02	0,28	0,12	0,15	0,12	0,24	0,30	0,16	0,79
	110	0,02	0,09	0,05	0,13	0,03	0,04	0,03	0,45	0,06	0,35	0,97	0,62
	160	0,57	0,62	0,23	0,01	0,08	0,36	0,12	0,28	0,61	0,57	0,79	0,67
$(\%CA_{\text{error}})_{\text{abs}}$ [%]	30	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,0%	0,0%	0,1%	0,3%	0,1%	0,0%	0,1%	0,0%
	70	0,1%	0,3%	0,0%	0,0%	0,4%	0,2%	0,2%	0,2%	0,3%	0,4%	0,2%	1,1%
	110	0,0%	0,1%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,4%	0,1%	0,3%	0,9%	0,6%
	160	0,4%	0,4%	0,1%	0,0%	0,0%	0,2%	0,1%	0,2%	0,4%	0,4%	0,5%	0,4%

Os resultados obtidos foram similares aos da gota séssil (sem agulha). Constata-se que o ZeDropEVAL, dependente da combinação de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota, apresentou adequada acurácia e precisão para ser empregado na avaliação de gotas sésseis (com agulha) para todo o espaço amostral estudado. Os erros tenderam a aumentar com o aumento da constante de capilaridade do líquido (c), aumento do volume da gota (V) e aumento do ângulo de contato (CA). Contudo, no geral, os erros absoluto e relativo se mantiveram abaixo de $1,0^\circ$ e $1,5\%$, respectivamente.

Não houve uma combinação que resultasse em menores erros para todas as condições experimentais simuladas. Todas as opções disponíveis de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota contribuíram, em determinada janela experimental, na diminuição do erro de medição. Para gotas mais próxima ao formato esférico (baixo c , baixo CA e baixo V), houve predominância do método de ajuste por elipse, enquanto para gotas de maior c , maior CA e maior V , resultados mais acurados foram obtidos com o emprego do ajuste por círculo, polinomial e polinomial *Dropen*. O método da máscara foi usado pontualmente.

A **Figura 2.81** apresenta o erro absoluto médio obtido na medição do CA com o uso das diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos da análise da forma da gota para a avaliação de gotas sésseis (com agulha). Assim como na avaliação de gotas sésseis (sem agulha), os melhores resultados puderam ser obtidos com o uso da determinação manual da linha de base, sendo seguida pela detecção automática da linha para gotas sem reflexo, e, por último, pela detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo. Para todos os métodos de análise da forma da gota, com exceção do método da máscara, o uso de rotinas de detecção automática aumentou o erro absoluto médio obtido. O método da máscara foi o único que apresentou diminuição de erro quando usado em conjunto com o método de detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo.

O método de ajuste por círculo resultou no menor erro absoluto médio de $0,7^\circ$ e desvio padrão amostral de $0,6^\circ$. Embora os métodos de ajuste por elipse, polinomial e polinomial *Dropen* tenham sido considerados ótimos na medição do ângulo de contato para determinadas configurações experimentais (**Tabela 2.12**), estes exibiram dificuldades quanto ao uso para determinadas combinações das

variáveis de processo. Os métodos de ajuste por elipse e polinomial tiveram sua acurácia comprometida com o aumento da constante de capilaridade do líquido (c), aumento do volume da gota (V) e diminuição da molhabilidade da superfície (i.e., aumento do ângulo de contato (CA)), enquanto o ajuste polinomial *Dropen* apresentou erros consideráveis na avaliação de superfícies umectantes ($CA = 30^\circ$). O método da máscara exibiu grande diferença de acurácia em relação aos outros métodos de análise da forma da gota, não sendo indicado como método geral de avaliação.

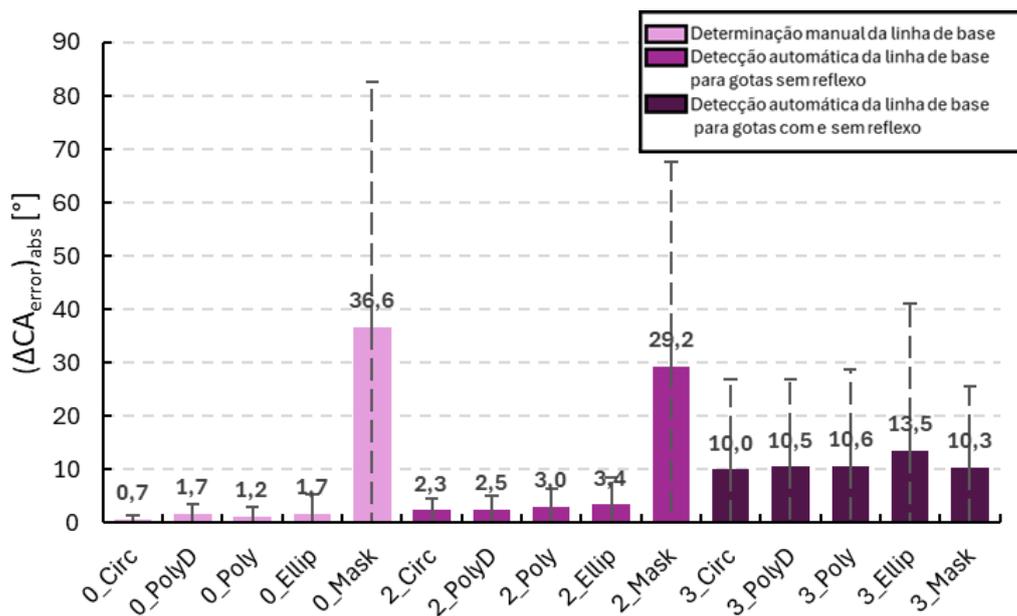


Figura 2.81. Erro absoluto médio obtido na medição do CA com o uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).

A **Figura 2.82** apresenta a quantidade de fontes de erro que merecem atenção no uso das diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha). Assim como na avaliação de gotas sésseis (sem agulha), verifica-se que o uso da opção de detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo promoveu robustez em todos os métodos de análise da forma da gota, enquanto a opção de detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo aumentou a sensibilidade de todas os métodos de análise da forma da gota avaliados. Dentre os métodos de análise da forma da gota, o ajuste por elipse foi aquele que apresentou maior robustez, sendo seguido pelo ajuste polinomial, ajuste por círculo, ajuste polinomial *Dropen* e, por último, método da máscara.

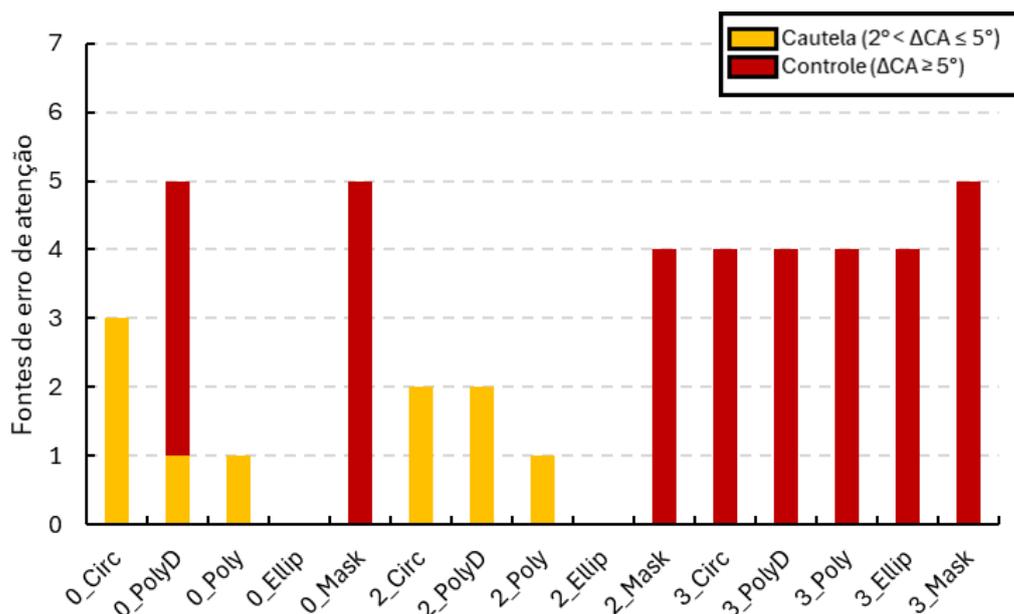


Figura 2.82. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).

Caso a opção de detecção manual da linha de base seja usada em conjunto com o ajuste por círculo, método que demonstrou menor erro absoluto médio (**Figura 2.81**), deve-se ter cautela em relação a três fontes de erro: (i) falta de nitidez, (ii) perturbação normal do perfil da gota e (iii) ruído uniforme aleatório.

2.4.2.1.3. Gota inclinada (nivelada)

A **Tabela 2.13** apresenta os valores de erro absoluto ($(\Delta CA_{error})_{abs}$) e erro relativo ($(\%CA_{error})_{abs}$) relacionados a determinação do ângulo de contato para a configuração de gota inclinada (nivelada) usando o ZeDropEVAL e as melhores combinações de rotina de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota.

Tabela 2.13. Método ótimo, erro absoluto e erro relativo obtidos com o uso do ZeDropEVAL na medição do CA nas diversas condições experimentais simuladas para gotas inclinadas (nivelada).

		Gota inclinada (nivelada)													
		CA [°]	V = 2 μ L						V _{max}						
			α [°]						α [°]						
			15		30		60		15		30		60		
			CA _{up}	CA _{down}											
Método ótimo	Água (c = 13,55 cm ⁻²)	30	0_Poly	0_Poly	2_Circ	3_Poly	3_Ellip	0_Poly	0_Mask	2_Circ	2_Mask	3_Circ	0_Poly	2_PolyD	
		70	0_Poly	0_Poly	3_PolyD	0_Poly	0_Poly	3_Poly	2_Poly	3_Ellip	2_Ellip	0_Ellip	2_Ellip	0_Poly	
		120	3_Ellip	0_PolyD	0_Ellip	3_Circ	0_Poly	3_Circ	0_Mask	0_PolyD	2_Ellip	0_PolyD	0_PolyD	0_PolyD	
	Hexadecano (c = 27,89 cm ⁻²)	30	2_Circ	2_PolyD	2_PolyD	3_Poly	2_Poly	0_Circ	0_Poly	0_Poly	2_Poly	2_PolyD	2_Poly	0_Circ	
		70	3_Ellip	3_Circ	2_Circ	3_Poly	2_Circ	0_Ellip	2_PolyD	0_PolyD	3_Mask	0_Poly	0_Circ	0_Poly	
		120	0_Mask	3_Ellip	0_Poly	3_Circ	0_Poly	0_PolyD	2_PolyD	3_Mask	0_Poly	3_Circ	0_Poly	0_PolyD	
$(\Delta CA_{error})_{abs}$ [°]	Água (c = 13,55 cm ⁻²)	30	0,21	0,04	0,07	0,02	0,21	0,01	0,57	0,23	1,04	0,26	0,23	0,06	
		70	0,05	0,18	0,05	0,12	0,17	0,00	0,01	0,10	0,04	0,02	0,04	0,15	
		120	0,02	0,07	0,67	0,40	0,59	0,08	0,12	0,21	0,19	0,01	0,02	0,32	
	Hexadecano (c = 27,89 cm ⁻²)	30	0,25	0,14	0,03	0,02	0,06	0,14	0,06	0,03	0,06	0,01	0,40	0,07	
		70	0,00	0,01	0,48	0,07	0,22	0,00	0,74	0,02	0,55	0,03	0,54	0,26	
		120	0,11	0,34	0,18	0,26	0,18	0,13	0,10	0,11	0,28	0,32	0,17	0,65	
$(\%CA_{error})_{abs}$ [%]	Água (c = 13,55 cm ⁻²)	30	0,7%	0,1%	0,2%	0,1%	0,9%	0,0%	2,2%	0,7%	5,1%	0,7%	1,7%	0,2%	
		70	0,1%	0,3%	0,1%	0,2%	0,3%	0,0%	0,0%	0,1%	0,1%	0,0%	0,1%	0,2%	
		120	0,0%	0,1%	0,6%	0,3%	0,5%	0,1%	0,1%	0,2%	0,2%	0,0%	0,0%	0,2%	
	Hexadecano (c = 27,89 cm ⁻²)	30	1,0%	0,4%	0,1%	0,1%	0,3%	0,7%	0,2%	0,1%	0,3%	0,0%	2,7%	0,4%	
		70	0,0%	0,0%	0,7%	0,1%	0,4%	0,0%	1,2%	0,0%	1,0%	0,0%	1,6%	0,3%	
		120	0,1%	0,3%	0,2%	0,2%	0,2%	0,1%	0,1%	0,1%	0,2%	0,3%	0,2%	0,5%	

Verifica-se que o ZeDropEVAL, dependente da combinação de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota, apresentou adequada acurácia e precisão para ser empregado na avaliação da maioria de gotas inclinadas (nivelada) simuladas. Embora erros absolutos abaixo de $1,0^\circ$ tenham sido majoritariamente obtidos, para determinadas configurações experimentais, estes podem ser insuficientes para uma medição adequada do ângulo de contato de subida (CA_{uphill}). Para gotas de elevado volume (V_{max}) sobre superfícies umectantes ($CA = 30^\circ$), quando ângulos de inclinação consideráveis são atingidos (e.g., $\alpha \geq 30^\circ$), o valor do ângulo de contato de subida (CA_{uphill}) pode se tornar diminuto, requerendo alta acurácia em sua medição. O ZeDropEVAL foi incapaz de entregar essa acurácia tanto para água quanto para o hexadecano, resultando em erros relativos acima de 2,5%. Assim, nesses casos, o ZeDropEVAL deve ser empregado com cautela.

Não houve uma combinação que resultasse nos menores erros para todas as condições experimentais simuladas. Todas as opções disponíveis de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota contribuíram, em determinada janela experimental, na diminuição do erro de medição. Ao contrário da avaliação de gotas sésseis, para a maioria das condições experimentais estudadas, os menores erros foram obtidos com o uso dos métodos de ajuste polinomiais, i.e., ajuste polinomial ou ajuste polinomial *Dropen*. Nenhuma tendência pode ser observada quanto ao emprego preponderante de um método em uma determinada região do espaço amostral.

A **Figura 2.83** apresenta o erro absoluto médio obtido na medição do CA com o uso das diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos da análise da forma da gota para a avaliação de gotas inclinadas (nivelada). O erro absoluto médio obtido para todas as combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota foi menor do que os encontrados na avaliação de gotas sésseis (**Figuras 2.79 e 2.81**).

Para a maioria dos métodos de ajuste, os melhores resultados puderam ser obtidos com o uso da determinação manual da linha de base e da detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo. O método da máscara foi o único que resultou em menores erros quando usado conjuntamente com a rotina de detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo. A discrepância

de resultados não foi grande entre o uso da determinação manual da linha de base e da detecção automática da linha para gotas sem reflexo com os métodos de ajuste por círculo, por elipse, polinomial e polinomial *Dropen*.

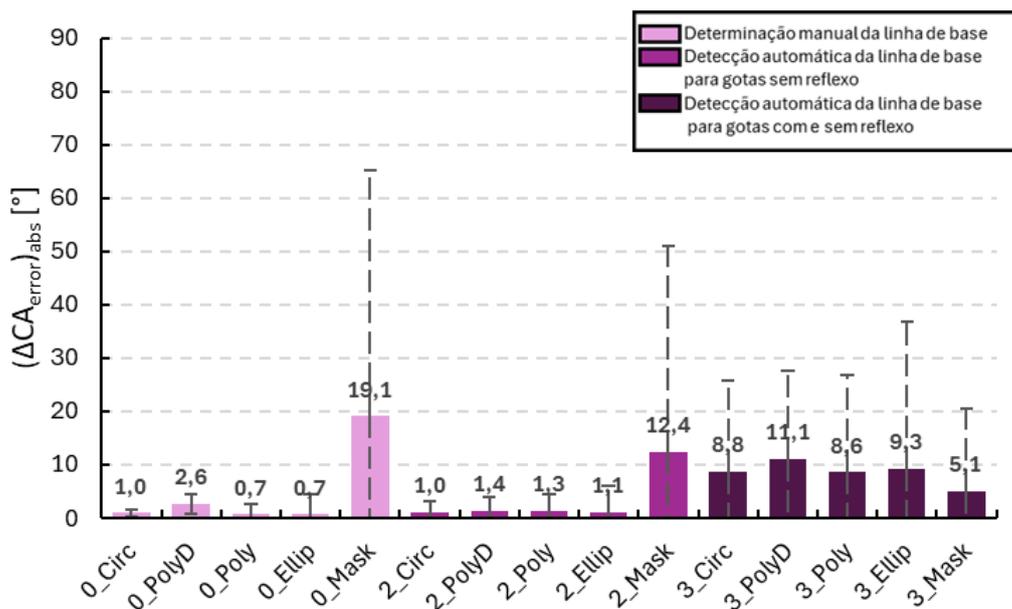


Figura 2.83. Erro absoluto médio obtido na medição do CA com o uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).

Os métodos de ajuste por elipse e polinomial apresentaram erros absolutos médios equivalentes ao ajuste por círculo. Ao contrário da avaliação de gotas sésseis, esses métodos não demonstraram dificuldades na medição do CA , com a variação da constante de capilaridade do líquido (c), do volume da gota (V) e da molhabilidade da superfície (CA). É importante destacar que a janela de estudo de c , V e CA foi menor no caso das gotas inclinadas. Gotas de diiodometano ($c = 64,17 \text{ cm}^{-2}$) não foram simuladas, assim como gotas sobre substrato sólido superliquifóbico ($CA = 160^\circ$). Devido ao estudo de altas inclinações de gota ($\alpha = 60^\circ$), o volume máximo da gota (V_{max}) não chegou a ultrapassar $15 \mu\text{L}$. Assim, talvez as limitações dos métodos de elipse e polinomial não tenham aparecido, pois as condições experimentais para tais não tenham sido simuladas. Contudo, geralmente, na execução de ensaios com gotas inclinadas, dificilmente usa-se elevados volumes de gota e não se tem uma deformação excessiva da forma da gota, pois antes disso a gota já atingiu inclinação suficiente para o seu deslizamento.

Com o emprego da determinação manual da linha de base, o método de ajuste por elipse resultou no menor erro absoluto médio de $0,7^\circ$ e desvio padrão amostral

de $0,5^\circ$, sendo seguido pelo ajuste polinomial com erro absoluto médio de $0,7^\circ$ e desvio padrão amostral de $0,9^\circ$, e, por último, pelo ajuste por círculo com erro absoluto médio de $1,0^\circ$ e desvio padrão amostral de $0,8^\circ$. O método da máscara continuou a exibir grande diferença de acurácia em relação aos outros métodos de análise da forma da gota, não sendo indicado como método geral de avaliação.

A **Figura 2.84** apresenta a quantidade de fontes de erro que merecem atenção no uso das diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas inclinadas (nivelada).

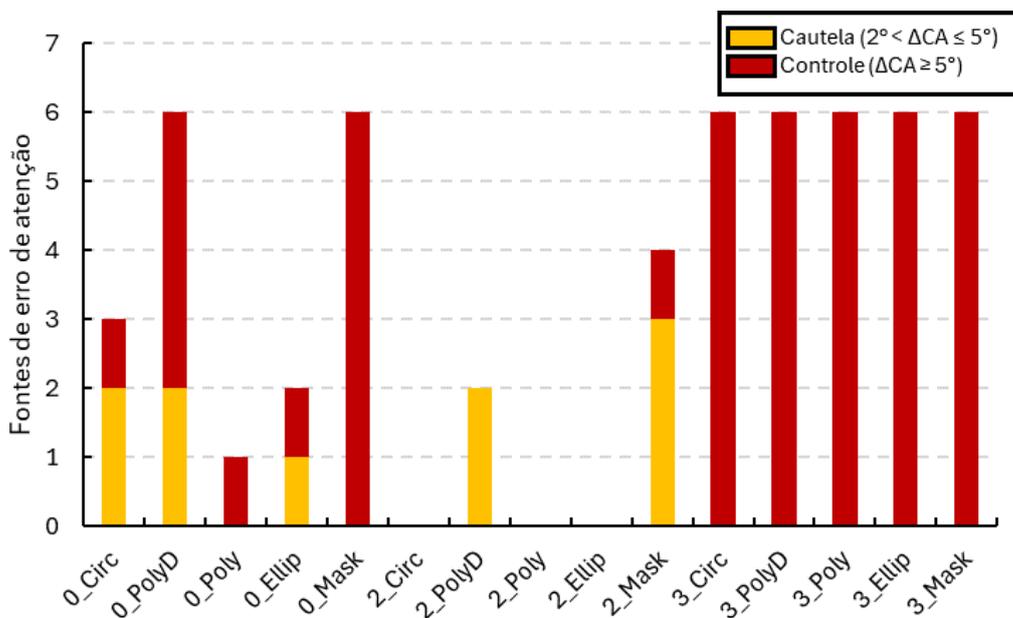


Figura 2.84. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso de diferentes combinações de rotinas de determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).

Assim como na avaliação de gotas sésseis (**Figuras 2.80 e 2.82**), verifica-se que o uso da opção de detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo promoveu robustez em todos os métodos de análise da forma da gota, ao contrário da opção de detecção automática da linha de base para gotas com e sem reflexo, que aumentou a sensibilidade de todas os métodos de análise da forma avaliados, exigindo o controle de todas as fontes de erro simuladas. Dentre os métodos de análise da forma da gota, os métodos de ajuste por elipse e polinomial apresentaram maior robustez, sendo seguido pelo ajuste por círculo, ajuste polinomial *Drophen* e, por último, método da máscara.

Considerando que as rotinas de determinação manual da linha de base e de detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo exibiram similares erros absolutos médios com o uso dos métodos de ajuste por círculo, por elipse e polinomial (**Figura 2.83**), a melhor combinação a ser empregada para a avaliação geral de gotas inclinadas (niveladas) deve ser aquela de maior robustez. Com o uso da detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo, os métodos de ajuste por círculo, por elipse e polinomial exibiram robustez similares, não requerendo atenção a nenhuma fonte de erro, sendo, portanto, as melhores escolhas para a avaliação geral de gotas inclinadas (niveladas).

2.4.2.2. Potencial de aplicação

Além de avaliar a performance do programa ZeDropEVAL, é necessário entender o potencial de aplicação deste. Assim, a performance obtida com o ZeDropEVAL foi comparada a outros programas de código aberto e comercial. Para a comparação, as mesmas imagens sintéticas produzidas no ZeDropSIM foram empregadas para a análise dos outros programas, sendo estes também avaliados quanto a acurácia, precisão e robustez. Ao total, dezesseis programas foram usados para a comparação de performance, sendo quinze de código aberto e um comercial. Procurou-se incluir no estudo programas que usassem diferentes rotinas de detecção de contorno, determinação da linha de base e métodos de análise da forma da gota. Detalhes sobre cada programa, assim como resultados das suas avaliações podem ser encontrados no Apêndice I. O Apêndice K apresenta uma tabela com as principais características de todos os programas avaliados, incluindo o ZeDropEVAL.

2.4.2.2.1. Gota pendente

A **Figura 2.85** apresenta o erro absoluto médio, enquanto a **Figura 2.86** exibe a quantidade de fontes de erro que se deve ter atenção durante a determinação da tensão superficial do líquido (γ_{lv}) com o uso do ZeDropEVAL (*Giada*) e outros programas de análise da forma da gota na avaliação de gotas pendentes. Verifica-se que o ZeDropEVAL (*Giada*) apresentou a melhor acurácia e precisão dentre todos os programas analisados, incluindo o comercial (*DROPimage (Full profile)*).

O erro absoluto médio exibido pelo *Giada* foi de 0,07 mN/m com desvio padrão amostral de 0,06 mN/m. É necessário a atenção a duas fontes de erro simuladas, sendo preciso controlar o ruído aleatório e ter cautela em relação ao desalinhamento vertical. Embora o programa *DROPFIT* tenha demonstrado elevada robustez, este exibiu um erro absoluto médio elevado, não sendo recomendado, de uma forma geral, para a avaliação de gotas pendentes.

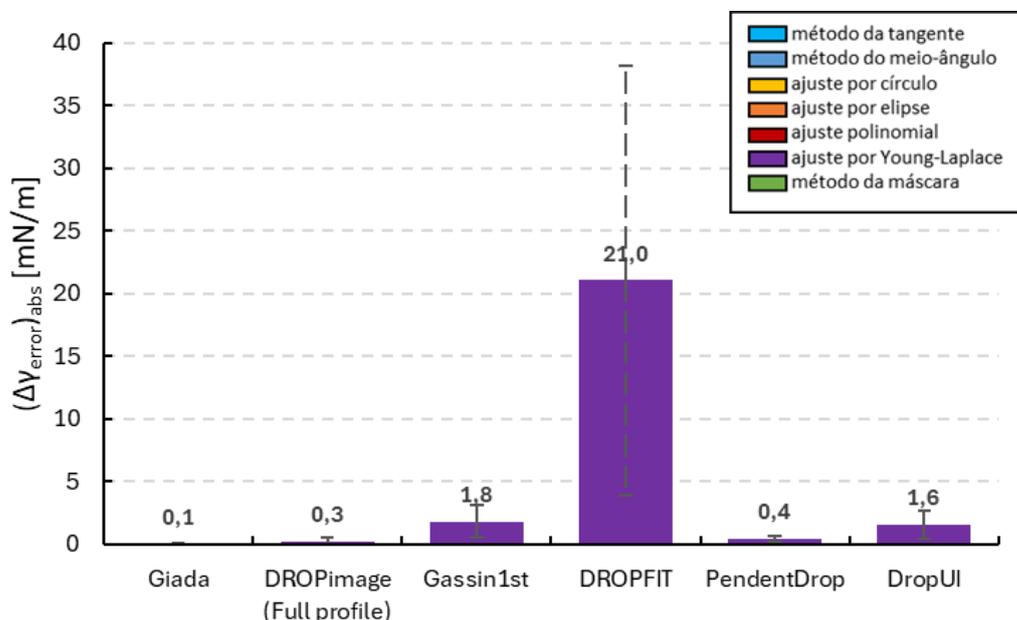


Figura 2.85. Erro absoluto médio obtido na determinação da γ_{lv} com o uso do ZeDropEVAL (*Giada*) e outros programas de análise da forma da gota na avaliação de gotas pendentes.

Estes resultados mostram que o ZeDropEVAL (*Giada*) tem enorme potencial de uso para avaliação de gotas pendentes. Excluindo o programa comercial (*DROPIimage (Full profile)*), em termos de código aberto, apenas os programas *DROPFIT* e *PendentDrop* conseguem avaliar sequência de imagens. O *DROPFIT* não apresentou adequada acurácia e precisão, restando apenas o uso do *PendentDrop* nessas ocasiões. O programa *PendentDrop* é capaz de avaliar ensaios quasi-estáticos ou dinâmicos, porém é focado somente na avaliação de gotas pendentes. O ZeDropEVAL(*Giada*) surge como uma opção de programa na avaliação de gotas pendentes, permitindo a avaliação de ensaios quasi-estáticos ou dinâmicos, além de conter rotinas de análise de outras configurações de gota.

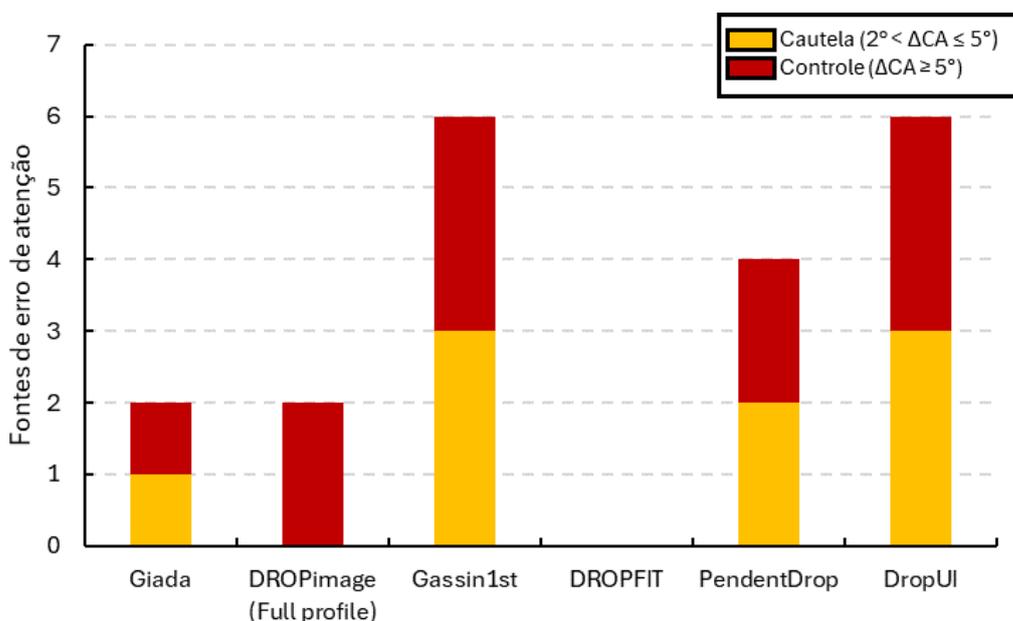


Figura 2.86. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso do ZeDropEVAL (*Giada*) e outros programas de análise da forma gota na avaliação de gotas pendentes.

2.4.2.2.2.

Gota séssil (sem agulha)

A **Figura 2.87** apresenta o erro absoluto médio, enquanto a **Figura 2.88** exibe a quantidade de fontes de erro que se deve ter atenção durante a determinação do ângulo de contato (CA) com o uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise de forma na avaliação de gotas sésseis (sem agulha). Os resultados exibidos nessas figuras para o ZeDropEVAL são relativos ao uso da rotina de determinação manual da linha de base e do método de ajuste por círculo. Verifica-se que o ZeDropEVAL apresentou a melhor acurácia e precisão dentre todos os programas analisados, incluindo o comercial (*DROPImage*).

Embora diversos programas de análise da forma tenham sido avaliados, o ZeDropEVAL foi o único que resultou em um erro absoluto médio menor do que 1° . Os programas *AngelTool*, *Dropen* e *Código de Andersen* foram os que mais se aproximaram da acurácia obtida pelo ZeDropEVAL. Apesar do *AngelTool* ter exibido um erro absoluto médio próximo a 1° , este emprega o método da tangente, sendo o procedimento de medição laborioso e inviável de ser aplicado em sequência de imagens. Utilizando o ajuste por círculo, o *Dropen* apresentou um erro absoluto médio inferior a 2° , entretanto, assim como o *AngleTool* não permite a análise de sequência de imagens. Uma opção alternativa ao ZeDropEVAL para a análise de

ensaios quasi-estáticos e dinâmicos, é o *Código de Andersen*. Este conseguiu apresentar medições razoavelmente acuradas tanto com o uso do ajuste por elipse quanto com o uso do ajuste polinomial, sendo o uso da rotina de detecção da linha de base baseado no código de Liu (K. Liu et al., 2019) preferido (*Cod. De Andersen (AutBaseLiu)*). Entretanto, o *Código de Andersen* demonstrou péssima robustez, necessitando do controle de todas as fontes de erro simuladas.

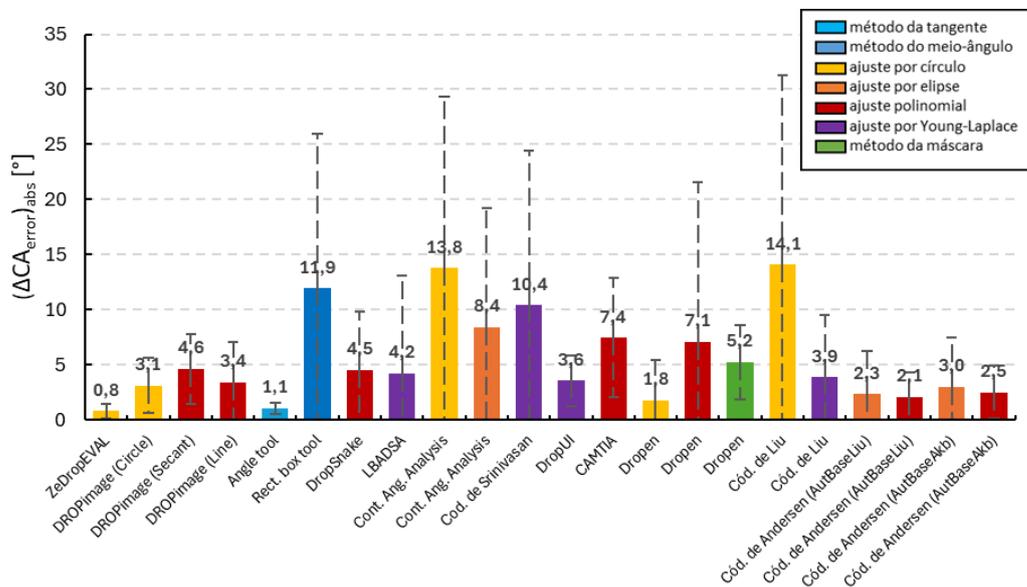


Figura 2.87. Erro absoluto médio obtido na determinação da CA com o uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (sem agulha).

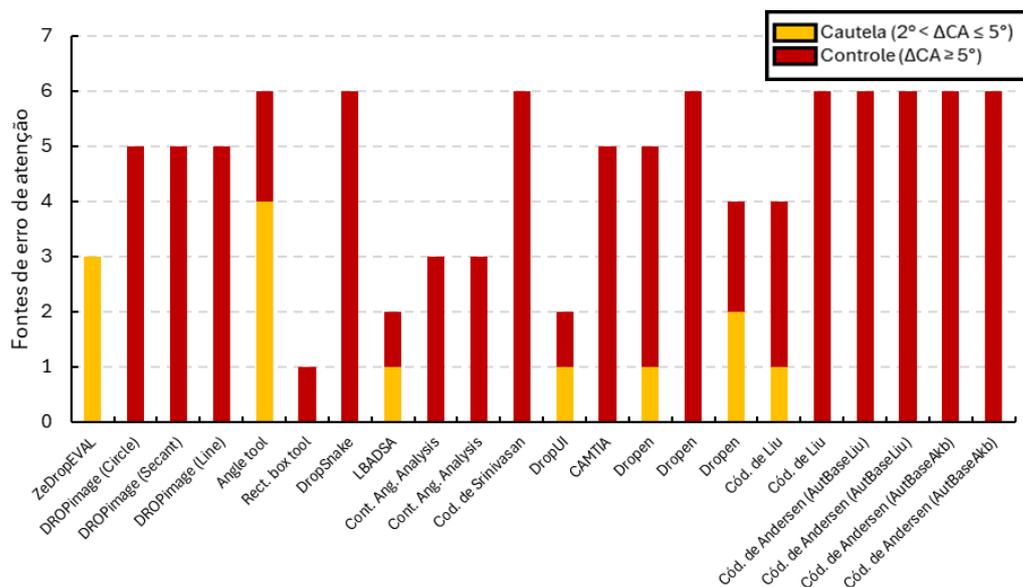


Figura 2.88. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma gota na avaliação de gotas sésseis (sem agulha).

Com isso, o programa ZeDropEVAL apresenta grande potencial de aplicação na avaliação de gotas sésseis (sem agulha), sendo uma opção acurada, precisa e robusta na determinação do ângulo de contato em ensaios estáticos, quasi-estáticos e dinâmicos. É importante destacar que o uso do ZeDropEVAL requer cautela quanto a falta de nitidez, a possíveis perturbações normais no perfil da gota e a presença de ruídos uniforme aleatórios na imagem.

2.4.2.2.3. Gota sésseil (com agulha)

A **Figura 2.89** apresenta o erro absoluto médio, enquanto a **Figura 2.90** exhibe a quantidade de fontes de erro que se deve ter atenção durante a determinação do ângulo de contato (CA) com o uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise de forma na avaliação de gotas sésseis com agulha. Os resultados relacionados ao ZeDropEVAL exibidos nessas figuras são relativos ao uso da rotina de determinação manual da linha de base e do método de ajuste por círculo. Assim como na avaliação de gotas sésseis (sem agulha), o ZeDropEVAL apresentou a melhor acurácia e precisão dentre todos os programas analisados, incluindo o comercial (*DROPimage*).

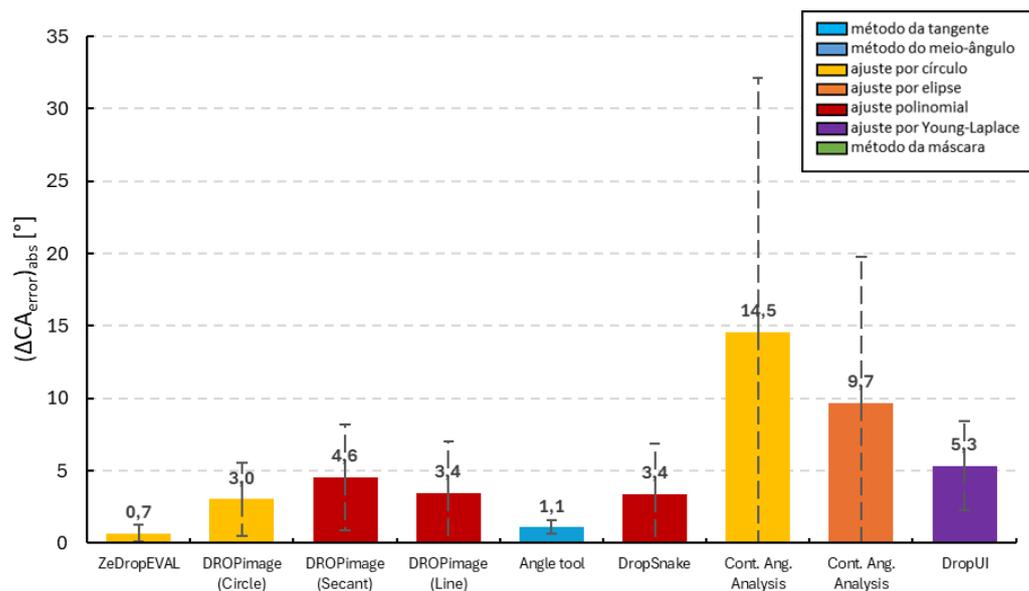


Figura 2.89. Erro absoluto médio obtido na determinação da CA com o uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).

O ZeDropEVAL foi o único que resultou em um erro absoluto médio menor do que 1° . Ao contrário da avaliação de gotas sésseis (sem agulha), a

disponibilidade de programas para a avaliação de gotas sésseis (com agulha) é diminuta. O *AngleTool* foi o único programa que demonstrou acurácia próxima a obtida pelo ZeDropEVAL, entretanto, como já discutido anteriormente, o seu uso é inviável em sequência de imagens, sendo o processo de medição laborioso.

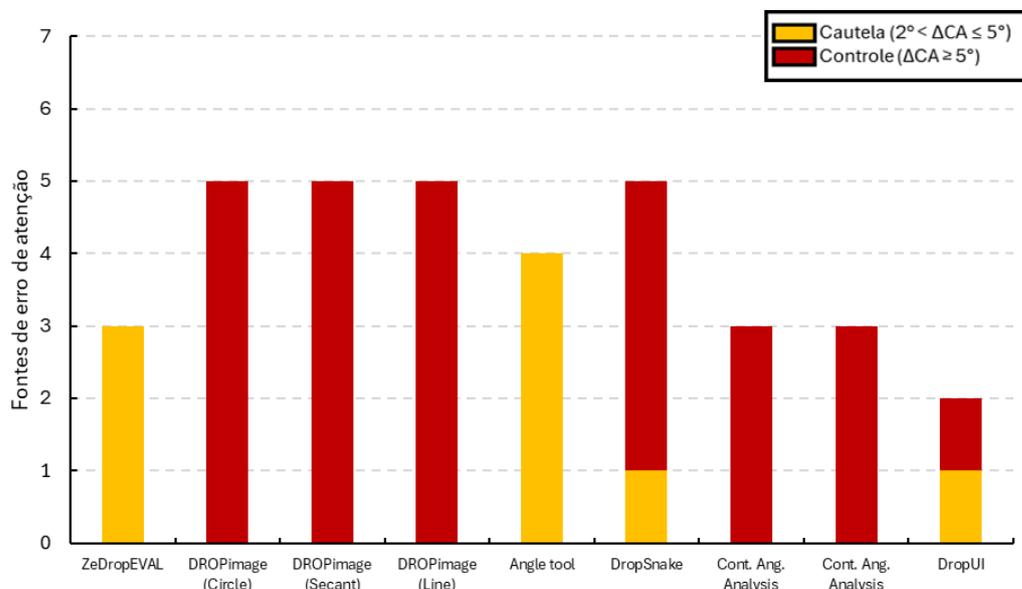


Figura 2.90. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).

O desenvolvimento de rotinas para a análise de gotas sésseis (com agulha) é restrita na literatura. A presença da agulha pode interferir nas medições do ângulo de contato, sendo preferível a captura de imagens de gota sésil sem agulha. Entretanto, esta configuração pode ser a única viável em determinados experimentos. Por exemplo, para ensaios quasi-estáticos é necessário o controle do volume da gota, juntamente com a aquisição das imagens. Para a captura de imagens de gota sésil sem agulha nesse tipo de ensaio, é necessário que se realize pausas para a retirada da agulha e subsequente captura de imagens, ou que se controle o volume da gota pela parte inferior do substrato sólido. A retirada da agulha pode interferir na forma da gota, assim como as pausas podem aumentar em demasia o tempo de ensaio, ativando mecanismos dependentes do tempo, como absorção e evaporação da gota. O controle de volume pela parte inferior do substrato sólido requer a execução de um furo no mesmo e posicionamento adequado da agulha, que pode ser laborioso e inviável de ser aplicado em determinados arranjos experimentais.

Tendo em vista a baixa oferta de programas de avaliação de gotas sésseis (com agulha), o programa ZeDropEVAL aparece com grande potencial de aplicação para este tipo de configuração de gota, sendo uma opção acurada, precisa e robusta na determinação do ângulo de contato em ensaios estáticos, quasi-estáticos e dinâmicos. É importante destacar que se deve ter cautela quanto a falta de nitidez, a possíveis perturbações normais no perfil da gota e a presença de ruídos uniforme aleatórios na imagem durante o uso do ZeDropEVAL.

2.4.2.2.4. Gota inclinada (nivelada)

A **Figura 2.91** apresenta o erro absoluto médio, enquanto a **Figura 2.92** exibe a quantidade de fontes de erro que se deve ter atenção durante a determinação do ângulo de contato (CA) com o uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise de forma da gota na avaliação de gotas inclinadas (nivelada). Os resultados apresentados para o ZeDropEVAL nessas figuras são relativos ao uso da rotina de detecção automática da linha de base para gotas sem reflexo junto ao método de ajuste por círculo.

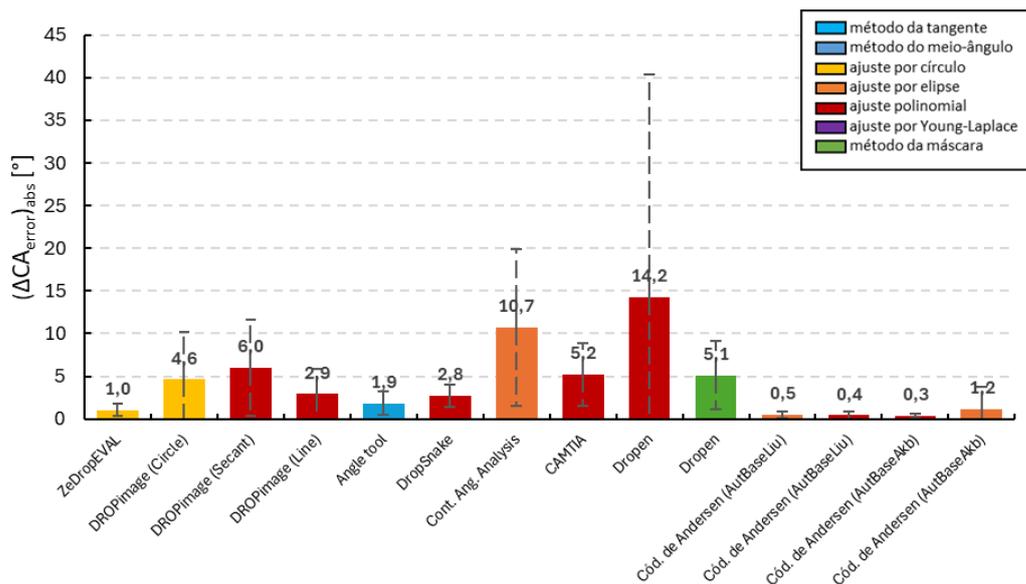


Figura 2.91. Erro absoluto médio obtido na determinação da CA com o uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma da gota na avaliação de gotas sésseis (com agulha).

O erro absoluto médio obtido para o ZeDropEVAL foi similar ao resultante do emprego do *Código de Andersen*. Entretanto, o *Código de Andersen* apresenta

baixa robustez, ao contrário do ZeDropEVAL, em que não é necessário cautela nem controle em relação a nenhuma fonte de erro simulada.

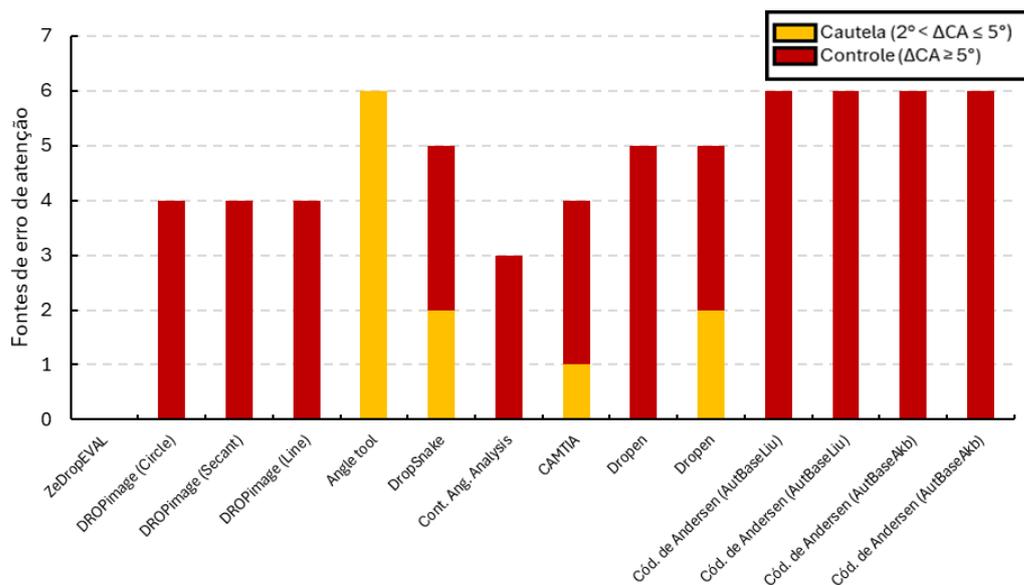


Figura 2.92. Quantidade de fontes de erro que merecem atenção (cautela ou controle) no uso do ZeDropEVAL e outros programas de análise da forma gota na avaliação de gotas inclinadas (nivelada).

Com isso, o programa ZeDropEVAL aparece com grande potencial de aplicação na avaliação de gotas inclinadas (nivelada), sendo uma opção acurada, precisa e robusta na determinação do ângulo de contato em ensaios estáticos, quasi-estáticos e dinâmicos.

2.5. Conclusão

Para medições acessíveis e confiáveis de propriedades superficiais a partir do uso de métodos ópticos, criou-se a solução ZeDrop. O ZeDrop demonstrou ser uma solução intuitiva, versátil e robusta para o estudo das propriedades superficiais, como tensão superficial do líquido e ângulo de contato, em diferentes configurações de gota.

A seguir é feito um resumo geral de modo a sintetizar as principais características e resultados das três partes na qual o programa ZeDrop foi dividido, a saber: (i) ZeDropSIM, (ii) ZeDropACT, e (iii) ZeDropEVAL.

2.5.1. ZeDropSIM

Para a simulação de gotas e fontes de erros experimentais, o programa ZeDropSIM foi desenvolvido. Incluiu-se no ZeDropSIM diversas funcionalidades envolvendo gotas pendente, séssil e inclinada, permitindo ao usuário a simulação de perfis de gotas bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D), geração de imagens binárias e em tons de cinza, simulação de experimentos quasi-estáticos e adição de diversas fontes de erro as imagens simuladas.

Para a simulação de gotas pendentes ou sésseis axissimétrias, rotinas para a obtenção do perfil teórico da gota por meio da resolução numérica de um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs), decorrente do desenvolvimento da equação de Young-Laplace, foram desenvolvidas. Para a simulação de gotas inclinadas, rotinas baseadas no procedimento desenvolvido por Larkin (1967), tendo a interface descrita por equações diferenciais parciais (EDPs), foram implementadas. As rotinas de simulação de gotas pendente, séssil e inclinada foram validados comparando-se os resultados obtidos com os presentes em trabalhos clássicos da literatura.

2.5.2. ZeDropACT

Em relação a condução de ensaios envolvendo gotas, o ZeDropACT foi desenvolvido. Inclui-se no desenvolvimento do ZeDropACT um projeto de goniômetro de baixo custo e apto a executar diferentes ensaios envolvendo gotas, e um programa capaz de controlar diversas variáveis de processo e executar diferentes protocolos de ensaio.

O projeto do goniômetro foi concebido tendo como base um estereomicroscópio, encontrado na maioria dos laboratórios, e uso de componentes/dispositivos de fácil acesso e baixo custo. Em sua versão completa, o goniômetro projetado contém sistemas que permitem o controle do volume da gota, do posicionamento da seringa e do posicionamento e inclinação do substrato sólido, permitindo a realização de ensaios estático, quais-estático e dinâmico envolvendo gotas pendente, séssil e inclinada.

No desenvolvimento do programa ZeDropACT foram incluídas rotinas: (i) de ajuste, que permitem um ajuste fino dos diferentes sistemas que compõem o

goniômetro, e (ii) de ensaio, que seguem procedimentos, previamente estabelecidos, para uma aquisição adequada de imagens para posterior determinação das propriedades superficiais por meio de métodos ópticos. Com o uso das rotinas é possível a execução de ensaios intermitente e contínuo, envolvendo gotas pendente, sésil e inclinada. Para a execução de ensaios envolvendo gota sésil e inclinada, rotinas de ensaios seguindo os métodos de adição/ subtração do volume da gota e plano inclinado foram implementadas, respectivamente. As rotinas de ensaio envolvendo gotas pendente e sésil foram avaliadas.

Os resultados obtidos com o uso da solução ZeDrop (ZeDropACT + *Giada* + ZeDropEVAL) para a avaliação de gotas pendentes e sésseis se aproximaram aos da solução comercial, validando o seu emprego e demonstrando o seu potencial para a medição da tensão superficial do líquido (γ_{lv}) e de ângulos de contato (CA) a partir de ensaios envolvendo gotas pendente e sésil, respectivamente.

É importante destacar que, embora o programa ZeDropACT (*software*) tenha sido desenvolvido com base nos sistemas presentes no goniômetro projetado (*hardware*), nada impede que estes funcionem de maneira independente. Alterações e adaptações podem ser realizadas tanto no *hardware* quanto no *software*, fazendo com que o programa ZeDropACT consiga operar em outros goniômetros, assim como o goniômetro projetado possa ser controlado por outros programas.

2.5.3. ZeDropEVAL

Para a análise da forma da gota e determinação das propriedades superficiais, o ZeDropEVAL foi concebido. O programa ZeDropEVAL foi planejado para lidar com os resultados advindo do programa ZeDropACT e avaliar ensaios quasi-estáticos. Entretanto, nada proíbe o seu uso para a análise de dados/imagens provenientes de outros programas, assim como para a avaliação de outros tipos de ensaios.

O programa ZeDropEVAL contém diversos métodos de análise, sendo capaz de lidar com diferentes qualidades de imagem, tipos e configurações de gota. Com o uso do programa ZeDropEVAL se é capaz de analisar imagens/dados advindos de ensaios envolvendo gotas pendente, sésil (com e sem agulha) e inclinada, independente de captura contínua ou intermitente.

Para a análise de gotas pendentes, o programa ZeDropEVAL funciona junto ao programa *Giada*, enquanto para a análise de gotas sésseis e inclinadas, o programa ZeDropEVAL permite a análise direta das imagens capturadas.

Em relação a análise de imagens de gotas pendentes, o uso conjunto do *Giada* com o ZeDropEVAL demonstrou ótima acurácia para toda a faixa de gotas pendentes simuladas. Nenhuma tendência de variação do erro na determinação da tensão superficial do líquido (γ_{lv}) pode ser verificada com a modificação da constante de capilaridade do líquido (c) ou da curvatura no ápice da gota (b). O programa demonstrou robustez a maioria das fontes de erros simuladas, tendo somente a necessidade de cautela quanto ao desalinhamento vertical da câmera e de controle do ruído aleatório.

Em relação a análise de imagens de gotas sésseis (sem e com agulha), o ZeDropEVAL também exibiu acurácia e precisão adequadas para a avaliação de todo o espaço amostral simulado. Entretanto, os erros na determinação do ângulo de contato (CA) tenderam a aumentar com o aumento da constante de capilaridade do líquido (c), aumento do volume da gota (V) e diminuição da molhabilidade da superfície. Não houve uma combinação de opção de determinação da linha de base e método de ajuste que resultasse em menores erros para todas as condições experimentais simuladas. O emprego do método de ajuste por círculo, junto a determinação manual da linha de base, resultou no menor erro absoluto médio na determinação do ângulo de contato (CA) em gotas sésseis.

Dependendo da combinação de determinação da linha de base e método de análise da forma da gota, o ZeDropEVAL também apresentou adequada acurácia e precisão para ser empregado na determinação do ângulo de contato (CA) da maioria de gotas inclinadas simuladas. Deve-se ter cautela quanto ao uso do programa para a medição do ângulo de contato de subida (CA_{uphill}) em gotas de elevado volume sobre superfícies umectantes. O valor de CA_{uphill} pode se tornar diminuto nessa situação, sendo a acurácia alcançada pelo programa insuficiente para uma medição adequada. O emprego do método de ajuste por elipse junto a determinação manual da linha de base resultou no menor erro absoluto médio para a determinação do ângulo de contato (CA) em gotas inclinadas.

A comparação dos resultados obtidos com o ZeDropEVAL com as repostas advindas de outros programas de código aberto e comercial demonstrou que o

ZeDropEVAL tem grande potencial de aplicação para todas as configurações de gota que este dispõe a analisar (gotas pendente, séssil (sem agulha e com agulha) e inclinada), sendo uma opção acurada, precisa e robusta para a determinação da tensão superficial do líquido (γ_{lv}) ou do ângulo de contato (CA).

2.6. Sugestões para trabalhos futuros

É importante destacar que o presente trabalho representou um desenvolvimento inicial de uma solução acessível e confiável para a medição de propriedades superficiais a partir do uso de métodos ópticos. Assim, diversas melhorias ainda podem ser implementadas no ZeDrop, como:

- Unificar as rotinas desenvolvidas para os programas ZeDropSIM, ZeDropACT e ZeDropEVAL em um único programa. Apesar dos programas possuírem objetivos distintos (simulação, controle e execução de ensaios e análise da forma da gota), estes constituem uma solução única para a avaliação de gotas. Assim, seria pertinente, tanto para facilitar a distribuição, quanto para aumentar a acessibilidade aos programas, que estes fossem disponibilizados ao usuário como um único programa, ZeDrop.
- Desenvolver uma interface gráfica com o usuário (GUI) e tornar a execução dos programas independente da necessidade de possuir uma licença *Matlab*. Embora o código dos programas seja aberto, há a necessidade de o usuário possuir uma licença do *Matlab* para executá-los. Além disso, apesar do emprego dos programas ser intuitivo, com sugestões ao longo destes e existência de guias práticos de uso, é requerido o informe de comandos sequenciais, enrijecendo a sua execução. Acredita-se que com o desenvolvimento de uma GUI, os programas poderiam ser mais amigáveis e exportariam melhor suas funcionalidades.
- Revalidar as simulações de perfis de gotas séssil e inclinada do ZeDropSIM com o uso de imagens adquiridas em ensaios reais com diferentes graus de afastamento da idealidade. As simulações de gotas séssil e inclinada se baseiam hipóteses de idealidade para a obtenção do perfil teórico da gota. Assim, seria interessante ratificar que as simulações são capazes de emular o perfil da gota em situações ideais e procurar entender até que limite da idealidade estes são válidos.

- Desenvolver rotinas de simulação de gotas séssil e inclinação no ZeDropSIM que consigam emular não idealidades encontradas em superfícies reais. As superfícies reais podem conter heterogeneidades físicas e/ou químicas que afastam o comportamento da gota do ideal. A presença de tais heterogeneidades pode impactar significativamente na forma da gota, influenciando na medição das propriedades superficiais. Assim, necessita-se do desenvolvimento de novas abordagens que permitam incluir os fatores de não idealidade na simulação, aproximando o perfil teórico simulado do perfil real da gota.
- Desenvolver uma metodologia para a simulação de gotas com reflexo no ZeDropSIM. Apesar das superfícies reais, geralmente, resultar na captura de imagens de gota sem reflexo, é importante que se consiga simular todos os tipos de gotas possíveis que possam ser encontradas em experimentos reais. Com o desenvolvimento de tal metodologia, seria possível estender a validação do ZeDropEVAL para as opções que avaliam gotas com reflexo.
- Investigar a possibilidade de imprimir todas as peças estruturais do goniômetro projetado. Testes foram realizados com peças impressas em PLA, porém, para alguns sistemas, suas propriedades foram insuficientes. Talvez o uso de outros materiais para a impressão, e.g. ABS, possa atender aos requisitos necessários e evitar a necessidade de emprego de peças usinadas.
- Realizar um estudo mais detalhado do sistema de inclinação do substrato sólido do goniômetro projetado. Alternativas a impressão 3D para a obtenção do parafuso com rosca sem-fim e coroa podem ser testadas, e de posse de um aparo experimental adequado, ensaios podem ser conduzidos para a validação das rotinas envolvendo gota inclinada do programa ZeDropACT.
- Realizar um estudo mais detalhado dos sistemas de aquisição de imagens e iluminação do goniômetro projetado. Só se conseguiu a aquisição de imagens adequadas com o uso de um iluminador por fibra ótica. Entretanto, sabe-se que esta solução não é a de mais fácil acesso e baixo custo. Apesar de terem sido testadas fontes de iluminação alternativas ao iluminador por fibra ótica, e estas terem fracassado, acredita-se que a falha dessas

soluções pode estar condicionada ao sistema de aquisição de imagens. Com isso, sugere-se um estudo mais aprofundado dos efeitos do sistema de aquisição de imagens e de iluminação sobre a qualidade das imagens e conseqüentemente na precisão da determinação das propriedades superficiais, fazendo com que se possa isolar as contribuições de cada componente e entender as interações existentes.

- Investigar de forma mais detalhada as possíveis causas da discrepância entre a velocidade de rotação do motor designada pelo código (RPM) e a velocidade de rotação real do motor de passo (RPM_{real}) encontrada no programa ZeDropACT. Apesar do presente trabalho estabelecer uma relação entre as velocidades que permite um controle adequado da velocidade de rotação do motor, a janela de operação de alguns sistemas de movimentação foi bastante restringida, limitando o controle das variáveis de processo.
- Estudar soluções para o aumento da precisão na medição da tensão superficial do líquido em ensaios contínuos envolvendo gota pendente. No presente trabalho, evidenciou-se uma maior dispersão nos resultados de tensão superficial do líquido advindos de ensaio contínuo em comparação ao ensaio intermitente. A variação nos resultados aumentou com o aumento da vazão. A execução de ensaio contínuo é preferível devido a redução do tempo de ensaio e a maior fidedignidade de representação do comportamento da gota em imagens. Assim, é necessário um estudo mais profundo dos parâmetros experimentais que afetam a precisão na medição da tensão superficial do líquido em ensaios contínuos.
- Aprofundar o estudo dos efeitos das configurações dos parâmetros do programa ZeDropEVAL sobre a determinação do ângulo de contato em gotas sésseis e inclinadas. Apesar de terem sido avaliadas diferentes opções de métodos de análise da forma da gota e de rotinas de determinação da linha de base, faltou-se um estudo mais profundo de parâmetros associados a outras etapas do processo de determinação do ângulo de contato, como pré-processamento, detecção de contornos e pós-processamento.
- Ampliar o estudo de robustez do ZeDropEVAL para mais fontes de erro e variáveis de processo. O presente trabalho focou o estudo da robustez em

fontes de erro mais graves e recorrentes e a um restrito conjunto variáveis de processo. A análise de sensibilidade poderia ser ampliada para todas as fontes de erro que o ZeDropSIM simula, como por exemplo, incluir no estudo o efeito do ruído gaussiano, do ruído de impulso e de gotículas satélites, e para um número maior de variáveis de processo, como tipo de líquido de prova, volume da gota e molhabilidade do substrato sólido.

3

Modificação da superfície da poliamida para o alcance da superanfifobicidade

3.1.

Introdução

Os polímeros têm desempenhado um papel essencial no avanço do campo de materiais e, conseqüentemente, da tecnologia e engenharia. Em muitas das aplicações, os polímeros assumiram o papel de protagonista em comparação aos materiais metálicos, devido ao seu baixo custo de síntese e processamento, relativa facilidade de modificação das propriedades, adaptabilidade dos processos de fabricação e possibilidade de diminuição de peso das estruturas (Jasso-Gastinel & Kenny, 2017; Nemani et al., 2018).

Superfícies superanfifóbicas poliméricas tem atraído grande interesse dentro da comunidade científica e da indústria por conseguirem combinar todas as características vantajosas dos polímeros, com propriedades de superfície únicas, como repelência à líquidos, autolimpeza, anti-incrustamento e baixo arrasto (Muthiah et al., 2013; Wang & Bhushan, 2015). As superfícies poliméricas repelentes a água e ao óleo são de interesse para uma ampla gama de aplicações industriais e de uso geral, incluindo os setores de transporte, aeroespacial, energia, construção e médico (Bhushan, 2018a; Bhushan & Martin, 2018; Hsieh et al., 2005).

Uma variedade de polímeros é usada nas aplicações que requerem superfícies superanfifóbicas. Como exemplo, têm-se como material de interesse para a fabricação de telas inteligentes (*smart screen*) em visores eletrônicos o tereftalato de polietileno (PET) e o policarbonato (PC). Para a produção de garrafas de plástico, os materiais de interesse incluem o polipropileno (PP), o PET e o polietileno de alta densidade (PEAD), sendo as tampas geralmente feitas de PP. Em aplicações automotivas, os polímeros de interesse incluem o PC, o polidimetilsiloxano (PDMS), o PET, a poliamida (PA), o PEAD, o poliuretano (PU), o polimetilmetacrilato (PMMA) e o PP. E para embalagens, o PP é

comumente empregado. Diante dessa vasta gama de aplicações, requer-se que os revestimentos repelentes sejam depositados em diferentes substratos de acordo com a aplicação industrial (Bhushan, 2018a).

Embora a repelência a água possa ser facilmente atingida, a produção de materiais repelentes a óleo é mais difícil por conta da baixa tensão superficial apresentada pelos óleos (< 30 mN/m) em comparação a da água ($\cong 72$ mN/m) (Bhushan, 2018a; Bhushan & Martin, 2018; Brown & Bhushan, 2016a). A molhabilidade de uma superfície é determinada pela combinação de suas propriedades químicas e topográficas. A modificação química de uma superfície pode, por si só, levar a ângulos de contato de até 120° . No entanto, ainda é insuficiente para a produção de uma superfície superliquifóbica, o que geralmente requer ângulos de contato maiores que 150° . Um método para melhorar a repelência de uma superfície a líquidos é combinar uma estrutura química adequada, de baixa energia de superfície, com uma rugosidade topográfica específica (Hsieh et al., 2005, 2009; Sheen et al., 2008).

O efeito da rugosidade na repelência à líquidos vêm sendo investigado desde as publicações iniciais dos modelos de Wenzel (Wenzel, 1949) e Cassie-Baxter (Cassie, 1948; Cassie & Baxter, 1944). Ambos os modelos enfatizam a estrutura geométrica da superfície sólida como um fator importante na determinação da molhabilidade. Em uma superfície rugosa, uma gota de líquido depositada residirá no estado de Wenzel ou no estado de Cassie-Baxter. No estado de Wenzel, o líquido penetra totalmente nas asperezas da superfície, formando um contato líquido-sólido contínuo. Enquanto no estado de Cassie-Baxter, a gota de líquido permanece presa ao pico das asperezas, sendo formada uma interface composta (*composite interface*) sólido-ar-líquido. O estado de Cassie-Baxter é desejado em superfícies superliquifóbicas, uma vez que a gota repousa, em sua maior parte, sobre bolsas de ar. Assim, um alto ângulo de contato é formado e uma baixa histerese de ângulo de contato é obtida, o que é importante para que as gotas rolem facilmente para fora da superfície dado um baixo ângulo de deslizamento, facilitando o fenômeno de autolimpeza (Bhushan & Martin, 2018; Muthiah et al., 2013; Y. Wang & Bhushan, 2015).

Para a obtenção de superfícies superanfifóbicas, geometrias de superfície reentrantes e compostos fluorados são normalmente necessários. As geometrias reentrantes se caracterizam por estruturas salientes, como geometrias esféricas, em

que o perfil de rugosidade se torna mais estreito quando se aproxima da base. Esse tipo de geometria de perfil rugoso é necessário para repelir líquidos de baixa tensão superficial, como óleos, uma vez que são capazes de suportar uma interface líquido-ar favorável, fazendo com que o líquido não molhe totalmente a superfície e tornando a interface compósita estável (Bhushan, 2018a; Brown & Bhushan, 2016a). Enquanto, os compostos fluorados ajudam a repelir líquidos de baixa tensão superficial, por meio da criação de um material com baixa energia de superfície. O flúor é comumente empregado, pois é um dos elementos de maior eletronegatividade e possui baixa polarizabilidade, o que leva ao enfraquecimento das forças de dispersão de London, coesivas e adesivas e, portanto, a uma energia de superfície baixa (Bhushan, 2018a; Bhushan & Martin, 2018; Brown & Bhushan, 2016b; Hsieh et al., 2005; Wang & Bhushan, 2015).

3.1.1. Motivação

A poliamida (PA) foi um dos primeiros polímeros comercializados e ainda representa uma das maiores e mais importante classe desse tipo de material (Herrera-Alonso et al., 2006; Jia et al., 2006; Odian, 2004). Embora as poliamidas não tenham se disseminado como um polímero de uso geral, por conta, sobretudo, de seu alto custo, quando comparadas, por exemplo, com as poliolefinas; a combinação de propriedades mecânicas e térmicas oferecidas pelas poliamidas dão a essas destaque dentre os plásticos de engenharia, colocando-as como um dos principais termoplásticos de engenharia em termos de volume (Gilbert, 2017; Mark, 2004; Wiebeck & Harada, 2005).

Juntas, as poliamidas 6 (PA 6) e 6,6 (PA 6,6) representam a maior parte da produção das poliamidas (Wiebeck & Harada, 2005). Uma quantidade apreciável de investigações já foi realizada envolvendo as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas das PAs e seu uso em aplicações de engenharia. No entanto, poucos desses estudos destacaram a possibilidade de modificar, adaptar e controlar as propriedades de superfície desses polímeros (Crompton, 2014).

Superfícies superanfíólicas poliméricas têm sido produzidas por várias técnicas (Bhushan, 2018a). Os métodos para a criação de superfícies reentrantes geralmente dependem de técnicas como a gravação em plasma (*etching plasma*) ou a micropadronização (*micropatterning*). Embora essas técnicas permitam um

controle refinado da geometria da superfície, elas são caras e demoradas, tornando o processo inviável industrialmente. Assim, alternativas têm sido propostas ultimamente com imenso destaque para o uso de nanopartículas (Bhushan, 2018a; Brown & Bhushan, 2016a; Martin et al., 2017).

Uma superfície nanoestruturada pode ser obtida adicionando-se nanopartículas ao polímero fundido, no entanto, isso pode resultar em diferentes graus de dispersão das partículas, sendo a morfologia nanoestruturada não alcançada. Ao invés da adição ao polímero fundido, as nanopartículas também podem ser dispersas no monômero, que é então polimerizado, permitindo melhor dispersão do nanomaterial e menor aglomeração. Entretanto, esta técnica depende do uso de solventes orgânicos e é pouco compatível com processos industriais comumente utilizados, como a extrusão. Outro método para a adição de nanopartículas se dá pelo uso de CO₂ supercrítico de forma a impregnar o polímero. Não obstante, esse tipo de impregnação requer o uso de equipamentos de alta pressão, que são normalmente caros. Essas técnicas resultam na impregnação de nanopartículas por todo o material e não somente na superfície, afetando assim, também as propriedades do material como um todo (Brown & Bhushan, 2016d; Manoudis & Karapanagiotis, 2014).

Alternativamente, a rugosidade da superfície de um polímero pode ser alterada e uma geometria reentrante pode ser alcançada pela deposição de revestimentos de nanopartículas/ligante sobre o polímero. Uma vez que as nanopartículas são incorporadas apenas próximas a superfície, esta técnica pode ser vantajosa em comparação com as outras técnicas anteriormente citadas, onde, conforme já ressaltado, têm-se a formação de um nanocompósito, em que as nanopartículas são distribuídas por todo o polímero, não somente modificando as propriedades da superfície, mas também as propriedades do material como um todo (Bhushan, 2018a; Brown & Bhushan, 2016d).

Junto a posterior ativação da superfície e deposição de compostos fluorados, os revestimentos formados por nanopartículas/ligante têm demonstrado sucesso no alcance de superfícies superanfifóbicas e industrialmente viáveis em diferentes polímeros (Bhushan, 2018a). Embora um único trabalho na literatura descreva o sucesso do uso desse método para o alcance de uma superfície superanfifóbica na poliamida (PA 6,6) (Bhushan & Martin, 2018), não se descreve detalhes das características da superfície obtida, assim como das medições mais usuais de

molhabilidade e repelência (ângulo de contato, histerese do ângulo de contato e ângulo de deslizamento).

3.1.2. Objetivos

3.1.2.1. Objetivo Geral

Assim, a presente seção tem como objetivo principal a modificação da superfície da poliamida de modo que se obtenha uma superfície superanfifóbica por um método de fabricação/modificação simples e que seja industrialmente viável. Para o alcance da rugosidade adequada, revestimentos de nanopartícula/ligante foram produzidos, enquanto para a obtenção de uma superfície de baixa energia, o revestimento foi ativado e posteriormente modificado pelo emprego de fluorossilanos. Os revestimentos foram depositados em PA 6, uma vez que esse é um dos tipos de poliamida mais produzidos e que encontra vasta aplicação.

3.1.2.2. Objetivos Específicos

Além do objetivo principal de alcançar uma superfície superanfifóbica na poliamida, têm-se como objetivos secundários/específicos:

- Investigar a contribuição da rugosidade/topografia superficial e da necessidade de se ter uma superfície com baixa tensão superficial para a obtenção de uma superfície superanfifóbica;
- Otimizar o tamanho das nanopartículas e a proporção entre nanopartículas e ligante de modo a obter um revestimento com mínima molhabilidade e máxima repelência a água e ao óleo;
- Investigar as contribuições, efeitos e interações do tamanho das nanopartículas e da proporção entre nanopartículas e ligante na superanfifobicidade;
- Entender a contribuição de cada etapa do processo de fabricação/modificação da superfície no alcance da molhabilidade e da repelência desejadas;
- Construir aparato experimental para o controle da deposição do revestimento;

- Construir aparato experimental para a avaliação da propriedade de autolimpeza da superfície.

3.1.3.

Organização da seção

A presente seção está dividida em seis grandes subcapítulos conforme descrito a seguir.

O primeiro subcapítulo, já apresentado, expõe uma breve introdução sobre o cenário no qual se insere a seção, explicitando as principais motivações para o desenvolvimento da seção, assim como os objetivos que se pretende alcançar.

O segundo subcapítulo apresenta uma breve revisão de conceitos fundamentais teóricos, julgados imprescindíveis pelo autor, para a contextualização e o entendimento do que se pretende alcançar na seção. De modo a não tornar o corpo principal da tese mais extenso, optou-se por focar a contextualização no fenômeno da superanfifobicidade. Entretanto, maiores detalhes sobre as poliamidas podem ser encontrados no Apêndice L. Dentro da contextualização do fenômeno da superanfifobicidade, procurou-se destacar as principais interações de superfície, os modelos para a descrição do comportamento da gota em superfícies reais, a existência de histerese do ângulo de contato, os fatores envolvidos na estabilidade da interface compósita e os principais métodos para a fabricação de superfícies superanfifóbicas.

O terceiro subcapítulo apresenta toda a metodologia experimental seguida para o alcance dos objetivos, desde a preparação das amostras até os ensaios usados para a caracterização do material. Primeiramente, descreve-se a estratégia aplicada para a modificação da superfície da poliamida, expondo-se os materiais e as técnicas de ativação de superfície, deposição do revestimento e fluoração que foram usadas na tentativa de alcance da superfície superanfifóbica. Em seguida, detalha-se a metodologia de superfície de resposta conduzida com o objetivo de otimizar o processo de fabricação e entender os efeitos do tamanho das nanopartículas e da proporção entre nanopartículas e ligante sobre a anfifobicidade da superfície. E, ao final, relata-se os ensaios empregados para a caracterização de diversas combinações do processo de fabricação da superfície quanto a composição química, topografia, espessura, molhabilidade e autolimpeza.

No quarto subcapítulo, apresenta-se e discute-se os resultados referentes a otimização da superfície anfifóbica e ao efeito dos diferentes tratamentos conduzidos durante a fabricação/modificação da superfície. No tópico de otimização da anfifobicidade, apresenta-se os resultados da ANOVA, confirma-se a validade dos modelos por meio de indicadores e gráficos de diagnósticos e constrói-se as superfícies de reposta para a determinação da região ótima e análise dos efeitos dos fatores em estudo sobre as repostas. Algumas amostras obtidas de determinado ensaio do planejamento experimental demonstraram comportamento anômalo em relação aos demais, sendo assim também apresentado os resultados de caracterizações adicionais conduzidas na tentativa de entendimento de tal comportamento. Em relação ao efeito dos diferentes tratamentos conduzidos durante a fabricação/modificação da superfície, resultados de caracterização da composição química, topografia, espessura, molhabilidade e autolimpeza são relatados e discutidos.

No quinto subcapítulo, expõe-se as conclusões e, por último, no sexto, dá-se sugestões para trabalhos futuros.

3.2. Conceitos fundamentais teóricos

De modo a reduzir a extensão do corpo principal da tese, optou-se por discorrer apenas sobre superanfifobicidade neste tópico de conceitos fundamentais teóricos. Caso necessite de um maior entendimento sobre as poliamidas, favor acessar o Apêndice L. Lá dá-se maiores detalhes sobre seus diferentes tipos, processo de polimerização, propriedades e aplicações.

3.2.1. Superanfifobicidade

3.2.1.1. Interações sobre a superfície e definição de ângulo de contato

Ao projetar materiais repelentes a líquidos, é primordial que se entenda primeiro como os líquidos interagem com as superfícies (Brown & Bhushan, 2016a). Na superfície, as moléculas de um líquido têm menos vizinhos do que as do interior. A diferença resultante na energia de interação, por exemplo, entre o líquido e o ar (fase vapor), se manifesta como tensão superficial, γ_{lv} , uma força que

atua para reduzir a área de superfície do líquido (Bhushan, 2018a; Shirtcliffe et al., 2010).

Quando um volume de líquido pode ajustar-se livremente, este o faz de maneira a minimizar sua energia livre de superfície e assim, assumir a forma de uma esfera, uma vez que esta corresponde ao formato sólido geométrico de menor área de superfície. No entanto, a maioria das gotas que se vê na natureza sobre superfícies não se apresentam no formato esférico. Gotas que tocam as superfícies são distorcidas pela gravidade e pela interação entre o próprio líquido e o sólido (Shirtcliffe et al., 2010).

A tensão interfacial γ_{lv} refere-se à existência de uma interface entre um líquido e um vapor e é apenas um exemplo de tensão superficial. Quando uma gota de líquido repousa sobre um sólido, duas interfaces adicionais, sólido-líquido e sólido-vapor, tornam-se relevantes, fornecendo as tensões interfaciais γ_{sl} e γ_{sv} . O equilíbrio entre essas três “forças” interfaciais determina se uma gota que repousa sobre um sólido será eventualmente “atraída” para formar um filme, molhando completamente a superfície, ou se permanecerá como uma gota, molhando parcialmente a superfície (Shirtcliffe et al., 2010).

Quando um filme não é formado e a gota permanece em contato com uma superfície ideal em um estado de molhabilidade parcial, um ângulo entre as interfaces líquido-vapor e sólido-vapor ao longo da linha de contato tripla (sólido-líquido-vapor) é formado, sendo comumente denominado de ângulo de contato, CA (**Figura 3.1**) (Shirtcliffe et al., 2010).

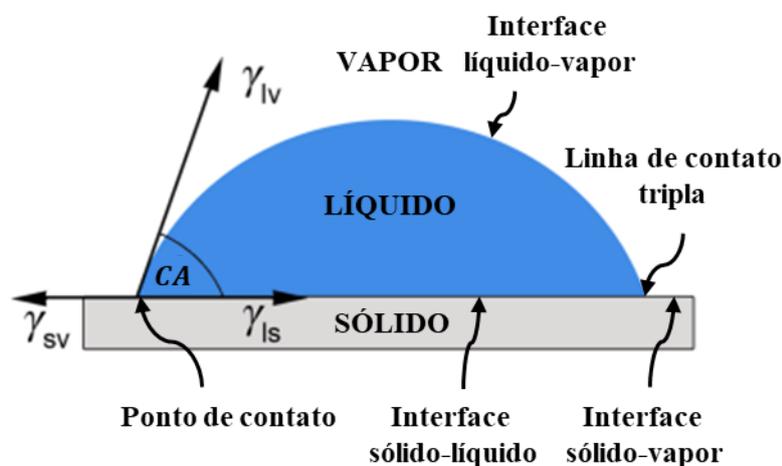


Figura 3.1. Ângulo de contato e interações superficiais em uma gota sessil que molha parcialmente um substrato sólido (modificado de (Brown & Bhushan, 2016a)).

O ângulo de contato (CA) é um parâmetro importante para a caracterização de superfícies, uma vez que dependendo de sua magnitude pode-se classificar diretamente a superfície quanto a sua molhabilidade, ou seja, afinidade superficial ou não ao líquido depositado. Quando o ângulo de contato formado é $< 90^\circ$, a superfície é dita liquifílica, caso o líquido usado para molhar a superfície não seja identificado, hidrofílica, caso o líquido em questão seja a água, oleofílica, caso o líquido usado seja o óleo, anfifílica, caso a superfície apresente tal ângulo agudo tanto para a água quanto para o óleo e omnifílica, caso a superfície exiba tal ângulo agudo para qualquer líquido que venha a molhá-la. Da mesma maneira, quando o ângulo de contato formado é $> 90^\circ$, a superfície pode ser classificada como liquifóbica, caso o líquido umectante não seja especificado, hidrofóbica, caso o líquido usado seja a água, oleofóbica, caso o líquido umectante seja o óleo, anfifóbica, caso a superfície apresente tal ângulo obtuso tanto para a água quanto para o óleo e omnifóbica, caso a superfície apresente tal ângulo obtuso para qualquer líquido (Bhushan, 2018a; Marmur et al., 2017).

As superfícies que apresentam um $CA < 10^\circ$ e o alcançaram por modificações impostas sobre a superfície, como variação da rugosidade, são classificadas como superliquifílicas. Enquanto as superfícies que exibem um $CA > 150^\circ$ são chamadas de superliquifóbicas. Assim como as classificações descritas no parágrafo anterior, dependendo do líquido molhado o radical da palavra pode mudar. Por exemplo, superanfifóbico, refere-se a superfície na qual exibe um $CA > 150^\circ$ tanto para a água quanto para o óleo. Muitas vezes a classificação superliquifóbica também é associada ao fenômeno da autolimpeza, exibindo a superfície também uma histerese do ângulo de contato (ΔCA) $< 10^\circ$. A **Figura 3.2** resume todas as classificações descritas anteriormente quanto à molhabilidade (Bhushan, 2018a).

Young foi um dos primeiros pesquisadores a investigar as interações existentes entre superfícies (Young, 1805b). Baseado nos conceitos levantados por ele, derivou-se teoricamente a relação entre o ângulo de contato e as tensões interfaciais (Adamson & Gast, 1997):

$$\cos CA_0 = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (3.1)$$

onde CA_0 é denominado de ângulo de contato de equilíbrio ou de Young.

Uma maneira de obter a equação de Young é pelo equilíbrio de forças na linha de contato tripla. Em um modelo bidimensional, os componentes horizontais das

forças interfaciais possuem magnitudes γ_{sv} , γ_{sl} e $\gamma_{lv} \cos CA$. No equilíbrio, a linha de contato é estática, portanto, o somatório das forças igual a zero. Assim, obtêm-se a seguinte expressão:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos CA = \gamma_{sv} \quad (3.2)$$

que leva diretamente à equação de Young descrita anteriormente (eq. (3.1)).

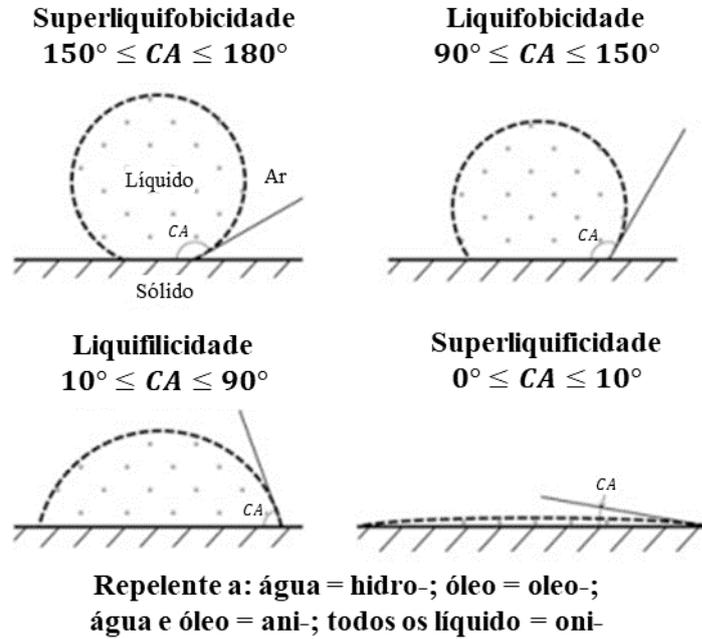


Figura 3.2. Ilustrações esquemáticas de uma gota líquida em contato com superfícies sólidas superliquifóbica, liquifóbica, liquifílica e superliquifílica (modificado de (Bhushan, 2018a)).

Embora essa abordagem torne mais fácil de compreender a derivação da equação de Young quando se tem uma superfície plana, para uma superfície rugosa, com uma distribuição aleatória de picos e vales pontiagudos, em que as direções das forças e os ângulos formados são menos evidentes, a definição da equação de equilíbrio pode ser problemática (Shirtcliffe et al., 2010).

Uma abordagem alternativa é considerar as mudanças de energia livre de superfície para perturbações infinitesimais da linha de contato ao invés das tensões interfaciais (**Figura 3.3**) (Adamson & Gast, 1997; Shirtcliffe et al., 2010). Conforme a linha de contato avança ao longo da superfície por uma pequena distância, ΔA , a interface sólido-vapor é substituída pela interface sólido-líquido, causando uma variação na energia livre de superfície de $(\gamma_{sl} - \gamma_{sv})\Delta A$. No entanto, a interface líquido-vapor também se estende em comprimento por um valor de $\Delta A \cos CA$. Assim, a variação de energia livre da superfície, ΔF , que acompanha o avanço da linha de contato pode ser dada por:

$$\Delta F = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv})\Delta A + \gamma_{lv} \cos CA \Delta A \quad (3.3)$$

Uma vez que o equilíbrio local em termos de energia de superfície corresponde a minimização da energia livre com gradiente zero, a variação da energia livre para um pequeno movimento da linha de contato será necessariamente zero ($\Delta F = 0$). Assim, ao se reorganizar a eq. (3.3), recupera-se a equação de Young (eq. (3.1)) (Shirtcliffe et al., 2010).

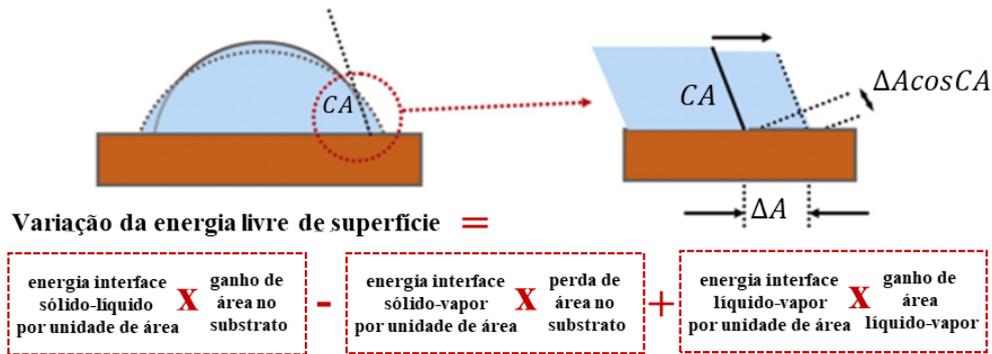


Figura 3.3. Variação da energia livre de superfície dado um avanço infinitesimal da linha de contato (modificado de (Shirtcliffe et al., 2010)).

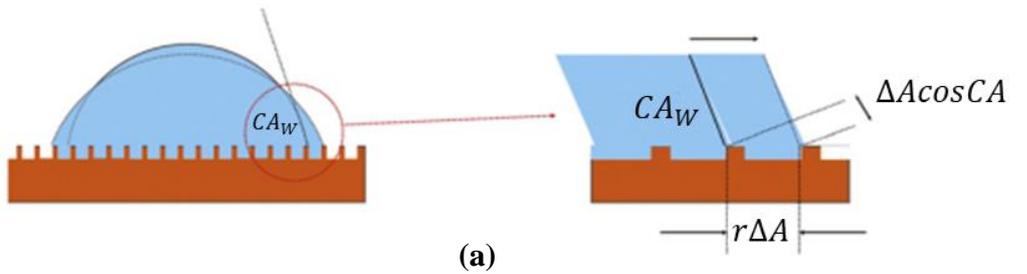
É importante destacar que o uso da equação de Young está atrelado a investigação de ângulos de contato de equilíbrio (CA_0). O ângulo de Young refere-se a um conceito idealizado de um ângulo de contato nem sempre observável na prática, principalmente em superfícies rugosas ou heterogêneas. A equação de Young pressupõe uma superfície sólida ideal, em que a heterogeneidade, rugosidade, inchamento, dissolução, mobilidade, deformação da superfície e outros fatores de não-idealidade são negligenciados (Dorrer & Rühle, 2009; Neumann et al., 2017b; Shirtcliffe et al., 2010).

3.2.1.2. Estados de Wenzel e Cassie-Baxter

Existem dois casos extremos que podem ocorrer em uma superfície rugosa quando uma gota líquida é depositada. Uma possibilidade é que a gota ao ser depositada mantém contato com a totalidade da superfície rugosa (estado de Wenzel), aumentando assim a área de contato interfacial (**Figura 3.4a**) (Wenzel, 1936a, 1949). Alternativamente, a gota, ao ser depositada, pode saltar entre os picos que formam a rugosidade da superfície (estado de Cassie-Baxter), deixando assim uma colcha de retalhos de interfaces sólido-líquido e líquido-vapor sob ela, também

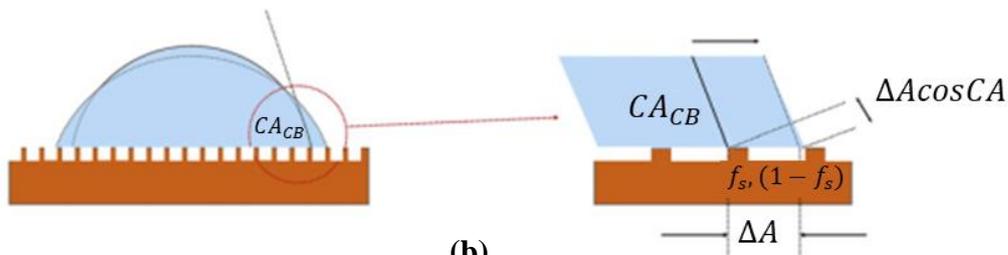
conhecida como interface compósita (**Figura 3.4b**) (Cassie, 1948; Cassie & Baxter, 1944; Johnson & Dettre, 1964; Shirtcliffe et al., 2010).

Estado de Wenzel



(a)

Estado de Cassie-Baxter



(b)

Figura 3.4. Ângulo de contato formado em uma superfície rugosa no estado de (a) Wenzel e (b) Cassie-Baxter (modificado de (Shirtcliffe et al., 2010)).

A abordagem de energia de superfície pode ser usada para analisar ambos os casos. No caso do estado de Wenzel, as áreas superficiais correspondentes as interfaces sólido-líquido e sólido-vapor, associadas ao avanço da linha de contato, são aumentadas por um fator r , denominado de fator de rugosidade, definido pela razão entre a área real da superfície molhada e a área projetada. O avanço da linha de contato leva a uma variação de energia livre de superfície de (Shirtcliffe et al., 2010):

$$\Delta F = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv})r\Delta A + \gamma_{lv} \cos CA_W \Delta A \quad (3.4)$$

Considerando o equilíbrio local ($\Delta F = 0$), têm-se:

$$\cos CA_W = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r \cos CA_0 \quad (3.5)$$

Essa expressão é conhecida como equação de Wenzel e CA_W é chamado comumente de ângulo de contato de Wenzel (Shirtcliffe et al., 2010; Wenzel, 1936a, 1949). Na equação de Wenzel (eq. (3.5)), como o fator de rugosidade é sempre maior que a unidade ($r > 1$), este atua como um amplificador do efeito químico da superfície, determinado pelo termo $\cos CA_0$. Quando $CA_0 < 90^\circ$ (superfície liquifílica), o aumento da rugosidade (r) provoca diminuição do ângulo de contato formado (CA_W), ou seja, a superfície se torna ainda mais liquifílica, e quando

$CA_0 > 90^\circ$ (superfície liquifóbica), o aumento da rugosidade (r) gera um aumento consequente do ângulo de contato formado (CA_W), tornando a superfície ainda mais liquifóbica (Dorrer & Rühle, 2009; Drelich et al., 2011; Shirtcliffe et al., 2010). Como exemplo, a **Figura 3.5** mostra o efeito da rugosidade superficial sobre o ângulo de contato formado em uma superfície preenchida com asperezas com geometria piramidal de base quadrada e topo hemisférico. O tamanho e a forma das asperezas podem ser otimizados para que se alcance um fator de rugosidade desejado (Bhushan, 2018a; Nosonovsky & Bhushan, 2005).

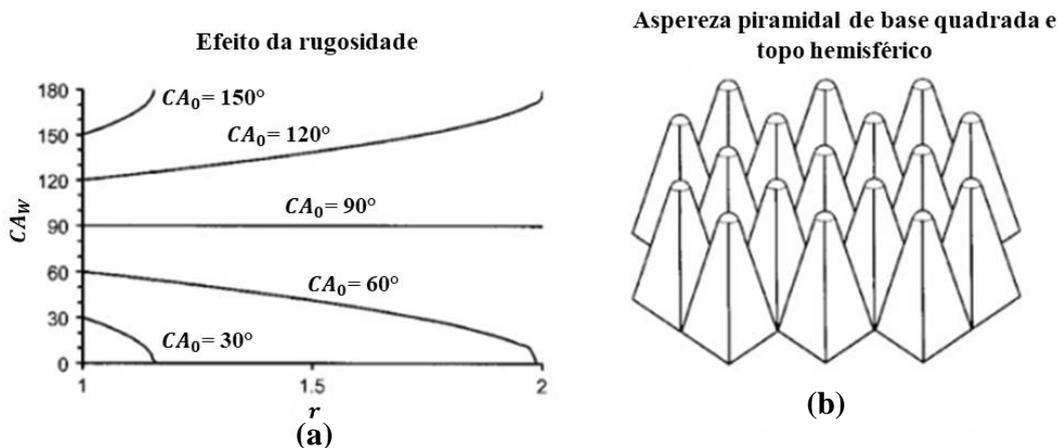


Figura 3.5. (a) Ângulo de contato em uma superfície rugosa (CA_W), considerando o estado de Wenzel, em função do fator de rugosidade (r) para superfícies com diferentes ângulos de contato de equilíbrio (CA_0) e (b) ilustração esquemática de asperezas piramidais de base quadrada e topo hemisférico (modificado de (Nosonovsky & Bhushan, 2005))

Uma possibilidade alternativa é que, conforme a rugosidade aumenta, a gota líquida não retenha mais o contato completo com o sólido ao longo de toda a sua base. Como resultado, têm-se o “aprisionamento” de ar sob o líquido e a gota então permanece sob uma superfície compósita, i. e., apoiada sobre os picos das asperezas da rugosidade separadas por vales de ar. Assim, o contato do líquido com a superfície sólida é bastante reduzido. Um exemplo simplificado desse caso, conhecido como estado de Cassie-Baxter, é mostrado na **Figura 3.4b**. Nesse exemplo simples, assume-se que o líquido contata apenas as partes planas da superfície e que o menisco abaixo da gota é plano, o que implica que as lacunas entre as asperezas são muito menores do que a curvatura do menisco e à pressão exercida pelo próprio peso da gota líquida (Shirtcliffe et al., 2010).

Nesse caso, à medida que a linha de contato avança por ΔA , apenas uma fração $f_s \Delta A$ do sólido entra em contato com o líquido, sendo a fração restante ($1 -$

f_s) ΔA correspondente a área entre as asperezas da superfície preenchidas por ar. Esta fração restante envolve a criação de uma interface líquido-vapor. A variação de energia livre de superfície com o avanço da linha de contato pode ser então dada por:

$$\Delta F = (\gamma_{sl} - \gamma_{sv})f_s\Delta A + (1 - f_s)\Delta A\gamma_{lv} + \gamma_{lv} \cos CA_{CB} \Delta A \quad (3.6)$$

No equilíbrio, a expressão anterior pode ser simplificada:

$$\cos CA_{CB} = \frac{f_s(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} - (1 - f_s) \quad (3.7)$$

E usando a equação de Young (eq. (3.1)):

$$\cos CA_{CB} = f_s \cos CA_0 - (1 - f_s) \quad (3.8)$$

A expressão resultante é conhecida como equação de Cassie-Baxter (Cassie & Baxter, 1944). A equação de Cassie-Baxter também pode ser vista como uma média ponderada entre o ângulo de contato de equilíbrio da superfície e o ângulo de contato formado com o ar “aprisionado” (180° e, portanto $\cos 180^\circ = -1$) (Cassie, 1948; Cassie & Baxter, 1944; J. Drelich et al., 2011).

Em contraste ao estado de Wenzel, pequenas mudanças em CA_0 não geram grandes variações em CA_{CB} , embora o valor absoluto de CA_{CB} seja maior do que CA_0 . Embora a superfície possua uma rugosidade aleatória ou topograficamente estruturada, o fator de rugosidade (r) não entra diretamente na equação de Cassie-Baxter (eq. (3.8)) (Shirtcliffe et al., 2010). No entanto, a equação de Cassie-Baxter prevê que um aumento de ângulo de contato até valores liquifóbicos ($> 150^\circ$) pode ser obtido pela manipulação indireta da topografia superficial, de forma a minimizar a fração da gota em contato com a superfície sólida (f_s) (J. Drelich et al., 2011). A maximização da fração de área em contato com o ar ($1 - f_s$) também leva a uma baixa histerese no ângulo de contato, o que é importante para que as gotículas de líquido possam rolar facilmente para fora da superfície, dada uma inclinação mínima, facilitando assim a autolimpeza (Martin & Bhushan, 2017).

As equações de Wenzel (eq. (3.5)) e de Cassie-Baxter (eq. (3.8)) são algumas vezes combinadas gerando uma forma mais geral para o cálculo do ângulo de contato em superfícies rugosas (Dorrer & Rühle, 2009; Marmur, 2003):

$$\cos CA_{CB} = f_s r \cos CA_0 - (1 - f_s) \quad (3.9)$$

Ao usar as equações de Wenzel e Cassie-Baxter, é importante lembrar os princípios em que se baseiam e os pressupostos usados, uma vez que esses delimitam sua validade (Shirtcliffe et al., 2010). Marmur & Bittoun, (2009)

demonstraram teoricamente que ambas as equações funcionam como boas aproximações para o ângulo de contato obtido em superfícies não ideais e predizem bons resultados quando o tamanho da gota é suficientemente grande quando comparado ao tamanho característico das asperezas ou heterogeneidades químicas que compõem a superfície (Marmur & Bittoun, 2009).

Na prática, raramente uma gota exhibe configuração totalmente congruente com o estado de Wenzel ou de Cassie-Baxter. Um estado intermediário entre esses é comumente formado. Neste caso, o líquido penetra parcialmente e as cavidades são relativamente impregnadas ou preenchidas. Esse estado intermediário é geralmente denominado de estado misto ou impregnado, sendo metaestável (Bhushan, 2018a; Bhushan & Nosonovsky, 2010; Marmur, 2003).

3.2.1.3. Histerese do ângulo de contato

Não existe um único valor de ângulo de contato para uma superfície rugosa ou heterogênea (Johnson & Dettre, 1964; Li & Amirfazli, 2005; Marmur, 2003; Nosonovsky & Bhushan, 2008b). O ângulo de contato pode se encontrar em uma faixa de valores definida pelos ângulos de contato limites.

Em uma superfície horizontal, os ângulos de contato limites são os ângulos de contato de avanço (CA_{adv}) e o de recuo (CA_{rec}). O sistema tende a atingir o ângulo de contato de recuo quando o líquido é removido (CA_{rec}), por exemplo, ao retrair uma gota líquida sobre a superfície. Ao passo que o ângulo de contato de avanço (CA_{adv}) é alcançado quando líquido é adicionado, por exemplo, ao expandir uma gota líquida sobre a superfície (**Figura 3.6a**). Quando líquido não é adicionado nem removido, o sistema tende a um ângulo de contato estático, dado aproximadamente pelas equações (eqs. (3.1), (3.5) ou (3.8)). Dependendo dos parâmetros envolvidos na deposição e da condição da superfície, o ângulo de contato formado pode ser o “mais estável” (Bhushan, 2018a; Marmur, 2006).

Outra maneira de definir os ângulos de contato limites é considerar uma gota de líquido em movimento sobre uma superfície inclinada, conforme mostrado na **Figura 3.6b**. Considerando o movimento da gota, líquido é adicionado a borda de deslizamento inferior da gota, sendo formado o ângulo de contato de descida ($CA_{downhill}$), e líquido é removido da borda superior da gota, sendo definido o

ângulo de contato de subida (CA_{uphill}) (Bhushan, 2018a; Krasovitski & Marmur, 2005).

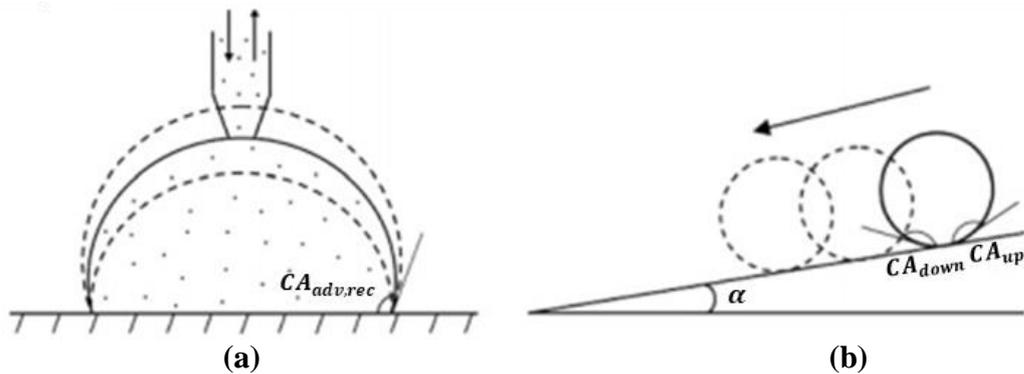


Figura 3.6. (a) Gota líquido em contato com uma superfície rugosa com líquido sendo adicionado ou removido (ângulo de contato de avanço (CA_{adv}) e de recuo (CA_{rec})) e (b) perfil da gota em movimento sobre uma superfície inclinada (ângulo de contato de descida (CA_{down}), ângulo de contato de subida (CA_{up}) e ângulo de deslizamento (α)) (modificado de (Bhushan, 2018a)).

A diferença entre os ângulos de contato limites é chamada de histerese do ângulo de contato ($\Delta CA = CA_{adv,down} - CA_{rec,up}$). A histerese do ângulo de contato se deve ao fato do sistema não atender às condições ideais (Erbil, 2014). A histerese do ângulo de contato pode ser resultado de um ou vários fatores perturbadores de natureza física (por exemplo, rugosidade e orientação molecular da superfície) e/ou de origem química (por exemplo, heterogeneidade química da superfície e inchamento do sólido por difusão do líquido umectante). Todos esses fatores impedem a livre movimentação da linha de contato tripla, causando a formação de configurações metaestáveis para o sistema (Neumann et al., 2010).

Não há nenhuma evidência teórica de que os ângulos de contato de avanço (CA_{adv}) e de recuo (CA_{rec}) medidos por meio de adição/remoção de líquido sobre uma superfície são iguais aos ângulos de contato de descida ($CA_{downhill}$) e subida (CA_{uphill}) obtidos pela inclinação da superfície. Porém ambos os métodos fornecem uma estimativa da histerese do ângulo de contato (Krasovitski & Marmur, 2005; Shirtcliffe et al., 2010). Em particular, para uma gota deslizante sobre uma superfície inclinada, os ângulos podem ser afetados pelo tamanho da gota. Assim, é importante sempre relatar o método que foi usado para a medição da histerese do ângulo de contato, assim como o tamanho/volume da gota empregado (Shirtcliffe et al., 2010).

A histerese do ângulo de contato reflete a irreversibilidade do ciclo de molhamento (*wetting*)/ retração (*dewetting*). A histerese do ângulo de contato é uma medida de dissipação de energia durante o fluxo de uma gota ao longo de uma superfície sólida. Em uma superfície com alta histerese do ângulo de contato, o ângulo de contato de recuo (CA_{rec}) é normalmente baixo, podendo “prender” o líquido, fornecendo assim resistência ao fluxo. Para um valor baixo de histerese do ângulo de contato, as gotículas formadas sobre a superfície podem rolar, além de deslizar, e levar contaminantes com elas (efeito lótus), fornecendo uma capacidade de autolimpeza ao material (**Figura 3.7**) (Bhushan, 2018a; Bhushan & Jung, 2007; Extrand, 2002; Jung & Bhushan, 2007, 2008b).

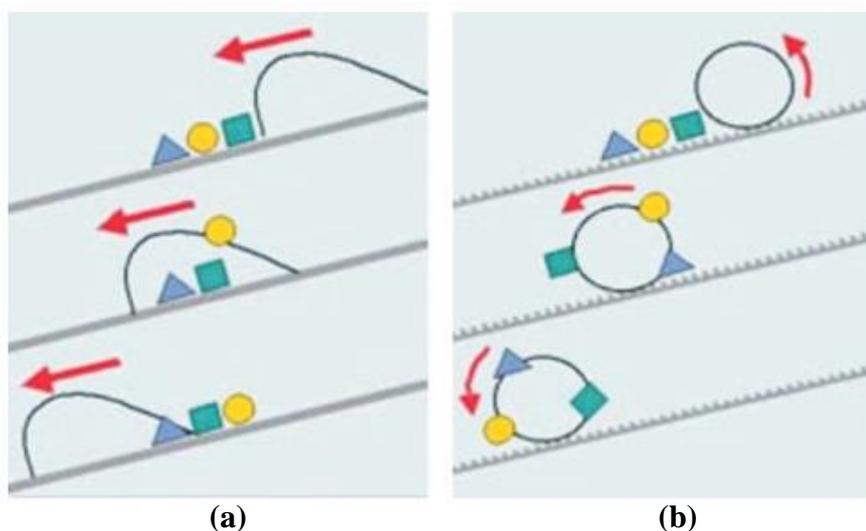


Figura 3.7. Deslizamento de uma gota líquida sobre uma (a) superfície liquifóbica inclinada, onde a gota perpassa sobre as partículas contaminantes e (b) superfície superliquiofóbica inclinada, onde as partículas contaminantes são coletadas pela gota e retiradas da superfície (autolimpeza) (Li et al., 2007).

Superfícies com baixo ângulo de histerese possuem um baixo ângulo de deslizamento (α_s) (**Figura 3.6b**), que denota o ângulo no qual a superfície deve ser inclinada para que as gotas de líquido rolem ou deslizem. A tangente do ângulo de deslizamento é igual ao coeficiente de atrito de uma gota que desliza sobre uma superfície. Portanto, superfícies com histerese do ângulo de contato ou ângulo de deslizamento inferior a $< 10^\circ$ são autolimpantes, possuem baixa adesão/arrasto e propriedades anti-incrustantes (Bhushan, 2018a; Bhushan & Jung, 2007; Extrand, 2002; Jung & Bhushan, 2007, 2008b).

A histerese do ângulo de contato é uma propriedade importante das superfícies e de como os líquidos se movem sobre elas. Como o ângulo de contato não está diretamente relacionado a histerese do ângulo de contato, deve-se ter

cuidado ao descrever superfícies, de modo a sempre fornecer os valores de ângulo de contato e histerese do ângulo de contato (Nosonovsky & Bhushan, 2016; Shirtcliffe et al., 2010). Uma superfície de baixo ângulo de contato pode apresentar menor adesão a um líquido do que uma superfície de alto ângulo de contato, dependendo das magnitudes relativas da sua histerese de ângulo de contato. Para fins de derramamento/espalhamento de líquido, uma baixa histerese do ângulo de contato é mais importante do que um alto ângulo de contato. Superfícies superliquifóbicas, no estado de Cassie-Baxter, podem fornecer ambas (baixa histerese do ângulo de contato e baixo ângulo de contato) (Shirtcliffe et al., 2010).

3.2.1.4.

Transição do estado de molhamento (*wetting transition*)

Uma vez que a superliquifobicidade requer comumente uma interface compósita estável (estado de Cassie-Baxter), é importante entender como se dá a transição entre os estados de Wenzel e Cassie-Baxter e os possíveis parâmetros envolvidos.

Várias abordagens foram propostas para a investigação da transição entre os regimes metaestáveis dos estados de Cassie-Baxter e Wenzel, comumente referida como “transição Cassie-Wenzel” (Extrand, 2003; Lafuma & Quéré, 2003; Nosonovsky & Bhushan, 2005, 2006; Patankar, 2004; Quéré, 2005).

A **Figura 3.8** mostra o ângulo de contato de uma superfície rugosa em função da rugosidade, combinando os fatores de rugosidade e fração de sólido molhada ($r(1 - f_s)$) (Nosonovsky & Bhushan, 2008c). Assume-se que $r \cong 1$ no regime de Cassie-Baxter, exibindo a gota uma interface plana compósita estável com o sólido.

Pode-se verificar que, em determinado ponto, os ângulos de contato dados pelas equações de Wenzel (eq. (3.5)) e Cassie-Baxter (eq. (3.8)) são os mesmos e $r = (1 - f_s) - f_s / \cos CA_0$. Neste ponto, as linhas correspondentes aos regimes de Wenzel e Cassie-Baxter se cruzam, refletindo uma energia resultante igual nos dois regimes. Para uma rugosidade mais baixa, o estado de Wenzel é energeticamente mais vantajoso, enquanto para uma rugosidade mais alta, o estado de Cassie-Baxter é energeticamente mais favorável (Bhushan, 2018a). Com a diminuição da rugosidade, espera-se que o sistema faça a transição para o estado de Wenzel. No entanto, os experimentos mostram que, apesar da energia no regime de Wenzel ser menor do que no regime de Cassie-Baxter, a transição não ocorrerá necessariamente

e a gota pode permanecer no regime metaestável de Cassie-Baxter (Bhushan & Jung, 2007; Jung & Bhushan, 2007, 2008a, 2008b). Isso ocorre devido ao fato de existirem barreiras energéticas entre os estados. A transição pode ocorrer posteriormente devido a desestabilização da interface compósita por efeitos dinâmicos (como vibração) (Bhushan, 2018a; Nosonovsky & Bhushan, 2008b, 2008d).

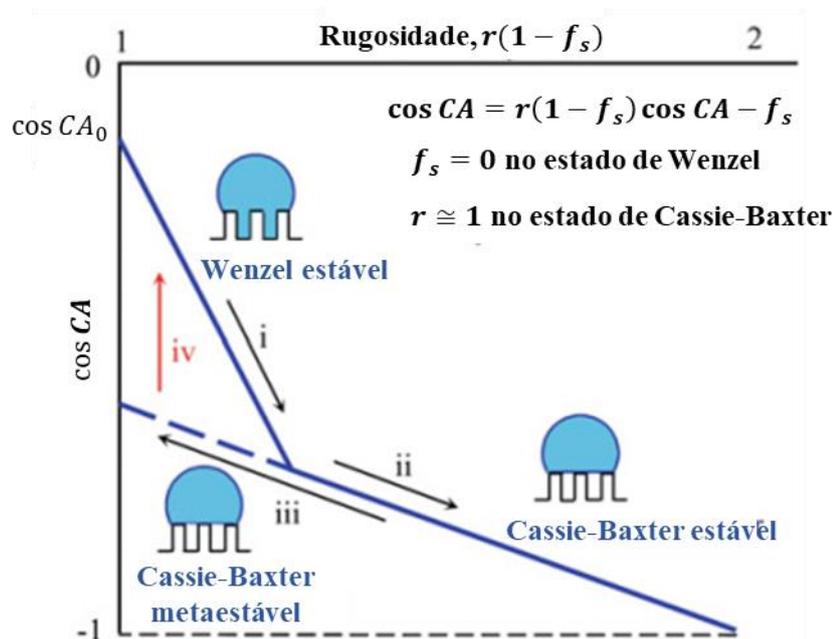


Figura 3.8. Ângulo de contato em função da rugosidade. O estado estável de Wenzel (i) pode se transformar no estado estável de Cassie-Baxter com um aumento da rugosidade (ii). O estado metaestável de Cassie-Baxter (iii) pode se transformar repentinamente (iv) no estado estável de Wenzel. A transição i-ii se dá pela equidade de energia livre entre os estados de Wenzel e Cassie-Baxter, enquanto a transição iii-iv está relacionada a uma dissipação significativa de energia, e assim é irreversível (modificado de (Bhushan, 2018a; Nosonovsky & Bhushan, 2008d)).

Com o objetivo de compreender a histerese do ângulo de contato e a transição entre os estados de Cassie-Baxter e Wenzel, Nosonovsky & Bhushan (2007, 2008d) analisaram a forma do perfil da energia livre de superfície. A energia livre de superfície de uma gota sobre uma superfície lisa ideal em função do ângulo de contato apresenta um mínimo singular que corresponde ao ângulo de contato mais estável (**Figura 3.9a**). Entretanto, essa análise falha em prever a histerese do ângulo de contato e a transição Cassie-Wenzel, que são governadas por efeitos referentes a micro- e nanoescala (Nosonovsky & Bhushan, 2008c).

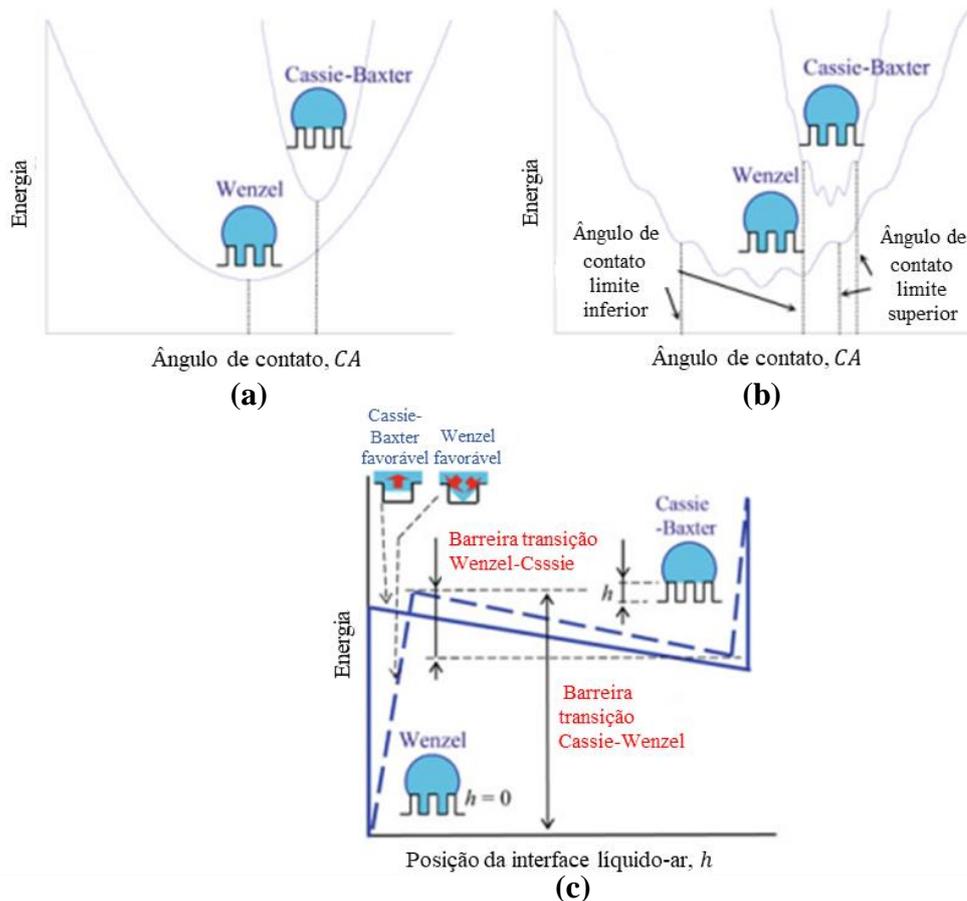


Figura 3.9. Ilustrações esquemáticas mostrando os perfis de energia livre de uma gota sobre uma superfície. (a) Descrição em uma escala macro: os mínimos de energia correspondem aos estados de Cassie e Wenzel. (b) Descrição em uma escala micro: existência de múltiplos mínimos de energia devido a rugosidade superficial. O maior e menor valor de ângulo de contato correspondentes a mínimos de energia definem os ângulos de contato limites, e.g. CA_{adv} e CA_{rec} , respectivamente. (c) Barreira energética associada a transição Cassie-Wenzel e Wenzel-Cassie em função da posição da interface líquido-ar (h) (modificado de (Bhushan, 2018a; Nosonovsky & Bhushan, 2008c)).

Assim que a rugosidade do substrato em uma escala micro é introduzida, o formato da gota não pode ser considerado como uma esfera perfeita e os perfis de energia apresentam múltiplos mínimos de energia, devido a rugosidade superficial (**Figura 3.9b**). Embora o cálculo exato do perfil de energia para uma gota 3D seja complicado, um perfil qualitativo pode ser obtido assumindo uma rugosidade senoidal periódica, como mostrado na **Figura 3.9b** (Johnson & Dettre, 1964; Nosonovsky & Bhushan, 2008b, 2008c). Assim, os ângulos de contato limites, e.g. avanço (CA_{adv}) e recuo (CA_{rec}), podem ser identificados como os ângulos de contato máximo e mínimo possíveis, respectivamente, dentre os pontos de mínimo de energia (Bhushan, 2018a).

Mesmo diante de toda essa análise sobre o perfil de energia livre, a transição entre os regimes de Wenzel e Cassie-Baxter ainda não pode ser explicada. Com base em Nosonovsky e Bhushan (Nosonovsky & Bhushan, 2008b, 2008c), o perfil de energia em função do ângulo de contato não fornece informações sobre como ocorre a transição entre os regimes de Cassie-Baxter e Wenzel, pois os dois estados correspondem a ramificações completamente isoladas no perfil de energia livre (**Figuras 3.9a e 3.9b**). No entanto, deve-se lembrar que a energia livre de superfície não depende apenas do ângulo de contato, mas também de parâmetros de micro- e nanoescala, como por exemplo, a posição vertical da interface líquido-ar sob a gota, h (assumindo que a interface é plana e horizontal) ou parâmetros geométricos semelhantes (assumindo uma forma mais complexa de interface).

De forma a investigar mais a fundo a transição Wenzel-Cassie e Cassie-Wenzel, Nosonovsky & Bhushan (2008b, 2008c) estudaram a dependência da energia livre de superfície em relação aos parâmetros geométricos previamente destacados. Eles presumiram que a interface líquido-ar sob a gota era plana e horizontal. Quando tais parâmetros geométricos são considerados, a energia livre de superfície pode ser estudada em função da forma da gota, do ângulo de contato e da posição vertical da interface líquido-ar (h) (**Figura 3.9c**). Em uma situação ideal, o perfil de energia apresenta um mínimo abrupto no ponto correspondente ao estado de Wenzel (linha sólida), que corresponde à mudança repentina de energia livre devido à destruição das interfaces sólido-ar e líquido-ar (Bhushan, 2018). Em um caso mais realista, a interface líquido-ar não pode ser considerada horizontal devido às imperfeições presentes na escala nano ou a efeitos dinâmicos que desestabilizam a gota (Nosonovsky & Bhushan, 2006). Assim, a posição vertical/altura da interface (h) deve ser tratada como uma altura média e a dependência energética quanto a h não se torna tão abrupta como no caso idealizado (linha tracejada) (**Figura 3.9c**).

Pode-se verificar na **Figura 3.9c** que há dois estados de equilíbrios ilustrados separados por uma barreira energética. Esses estados representam os estados de Wenzel e Cassie-Baxter, sendo o estado de Wenzel aquele de menor energia. A dependência da energia livre quanto a h governa a transição entre os dois estados e pode-se observar que há uma barreira energética muito maior para a transição do estado de Wenzel para Cassie-Baxter do que para a transição no sentido oposto. Isso explica o porquê a transição do estado de Wenzel para o de Cassie-Baxter

dificilmente é verificada experimentalmente (Bhushan, 2018; Nosonovsky & Bhushan, 2007).

3.2.1.5.

Estabilidade do estado de Cassie-Baxter

De posse de um entendimento melhor da transição entre os estados de Wenzel e Cassie-Baxter, se faz necessário entender melhor os mecanismos que levam a desestabilização do estado de Cassie-Baxter. A partir deste entendimento, pode-se pensar em maneiras, como a própria modificação da superfície, de forma a garantir uma maior robustez do estado de Cassie-Baxter, que é essencial para a obtenção de superfícies superliquiofóbicas.

Com base em Nosonovsky e Bhushan (Michael & Bhushan, 2007; Nosonovsky & Bhushan, 2008b), a formação de uma interface compósita é um fenômeno multiescalar que depende dos tamanhos relativos da gota líquida e detalhes da rugosidade superficial. A interface compósita é frágil e pode ser irreversivelmente transformada em uma interface homogênea (estado de Wenzel), prejudicando assim a superliquiofobicidade. A fim de formar uma interface compósita estável com bolsas de ar entre sólido e líquido, os fatores desestabilizadores, como ondas capilares, condensação de nanogotículas, heterogeneidade da superfície e pressão do líquido devem ser evitados (Bhushan, 2018).

Nosonovsky, Michael & Bhushan (2007, 2008a, 2008b, 2008d) demonstraram que uma combinação de micro- e nano-rugosidades (rugosidade “multiescala”) com superfícies convexas pode ajudar a resistir à desestabilização do estado de Cassie-Baxter, fixando a interface compósita. A rugosidade “multiescala” também ajuda a evitar que os vales, entre as asperezas que compõem a rugosidade, se encham de líquido, mesmo no caso de um material hidrofílico. O efeito da rugosidade sobre a molhabilidade da superfície depende da escala, e os mecanismos que levam à desestabilização de uma interface compósita também dependem desta. Para evitar esses mecanismos dependentes de escala, espera-se que uma rugosidade “multiescala” seja favorável para a robustez da superliquiofobicidade (Bhushan, 2018).

Para que a interface compósita seja estável, o valor do ângulo de contato deve diminuir quando a interface líquido-ar avançar, enquanto que para um recuo do

líquido, o ângulo de contato deve aumentar. Para uma superfície bidimensional, a mudança do ângulo é igual à mudança da inclinação da superfície, e a estabilidade do estado da gota depende do sinal da curvatura da superfície. Superfícies convexas (com saliências) levam a uma interface estável, enquanto que superfícies côncavas (com ranhuras) levam a uma interface instável. Uma estrutura composta por saliências e sulcos, como uma estrutura de superfície reentrante, inicialmente proposta por Nosonovsky e Bhushan (Nosonovsky & Bhushan, 2008b), tem sido usada por vários pesquisadores para criar superfícies superoleofóbicas (Bhushan, 2018; Brown & Bhushan, 2016a).

3.2.1.6.

Métodos para fabricação de superfícies superanfifóbicas

Superfícies superanfifóbicas artificiais, que podem repelir água e líquidos orgânicos de baixa tensão superficial (< 30 mN/m), exibem altos ângulos de contato ($> 150^\circ$) junto a baixas histereses do ângulo de contato ou baixos ângulos de deslizamento ($< 10^\circ$) em superfícies sólidas (Vahabi et al., 2016; Wang et al., 2020).

A inspiração para a fabricação de superfícies repelentes a líquidos e com baixa adesão, pode ser tirada da natureza. Embora a superhidrofobicidade seja comum na natureza, a superoleofobicidade é incomum e mais difícil de se realizar (Brown & Bhushan, 2016a; Haynes, 2014; Martin et al., 2017). Em comparação a superfícies superhidrofóbicas, a preparação de superfícies superanfifóbicas, onde a repelência a água é somada a repelência ao óleo, é mais desafiadora, porque as baixas energias de superfície de muitos óleos permitem seu espalhamento sobre materiais e geometrias que são repelentes a água (Liu et al., 2016; Wang et al., 2020).

No entanto, certas espécies de cigarrinha (*Cicadellidae*) apresentam altos valores de ângulo de contato para o diiodometano (50,80 mN/m) e o etilenoglicol (47,70 mN/m) (Rakitov & Gorb, 2013). Colêmbolos (*Collembola*) também são repelentes a óleos, que apresentam maior tensão superficial, com uma camada de plastrão sendo formada em torno de seu corpo quando imersos em azeite (Hensel et al., 2013). Em ambos os casos, geometrias reentrantes são responsáveis pela repelência. No entanto, uma superfície natural com repelência a líquidos com tensões superficiais < 30 mN/m ainda não foi encontrada (Brown & Bhushan, 2016a; Martin et al., 2017).

A natureza possui uma caixa de ferramentas limitada de materiais. Embora seja uma fonte de inspiração, para criar superfícies repelentes a óleos com menor tensão superficial ($< 30 \text{ mN/m}$), novos materiais sintéticos e métodos de fabricação devem ser desenvolvidos (Brown & Bhushan, 2016a; Martin et al., 2017). Ao compreender as superfícies presentes na natureza e aprimorá-las, incorporando materiais sintéticos e melhores processos de fabricação, uma série de técnicas de fabricação surgiram na literatura para a obtenção de superfícies superanfifóbicas (Bhushan, 2018; Brown & Bhushan, 2016a; Liu et al., 2013; Milionis et al., 2016; Nishimoto & Bhushan, 2013).

O grande desafio sobre essas técnicas é projetar um tratamento ou revestimento que seja industrialmente viável (custo, segurança e aumento de escala). Muitas das superfícies anfifóbicas desenvolvidas contam com estruturas delicadas que são difíceis de fabricar em grande escala. Além disso, a necessidade de um material de baixa energia superficial, como os materiais fluorados, torna a durabilidade um desafio a mais devido à má adesão. No entanto, muitos estudos já mostram caminhos para a obtenção de superfícies superanfifóbicas robustas e industrialmente viáveis (Brown & Bhushan, 2016a).

Dois estratégias, com inspirações na natureza, estão sendo usadas para desenvolver superfícies superanfifóbicas duráveis: (i) superfície induzida por rugosidade (*surface roughness-induced*) e (ii) impregnação líquida (*liquid impregnation*) (Bhushan, 2018).

Na estratégia de impregnação líquida, uma camada de líquido não volátil com uma tensão superficial inferior à do líquido que se deseja repelir é adicionada à superfície. A repelência da superfície depende das propriedades da camada de líquido e de sua miscibilidade com os líquidos a se repelir. Em superfícies impregnadas com líquido, existe o perigo de mistura e perda de líquido impregnado. As superfícies porosas fabricadas no laboratório são geralmente de baixa dureza, sendo assim menos duráveis, fator limitante nesta estratégia (Bhushan, 2018).

Em contrapartida, superfícies superliquifóbicas induzidas por rugosidade podem ser fabricadas usando nanopartículas de cerâmica dura com um ligante polimérico rígido. Tais superfícies são capazes de serem mais duráveis mecanicamente. Assim, a estratégia induzida pela rugosidade é mais comumente praticada (Bhushan, 2018).

Para a estratégia de criação de superfícies induzidas por rugosidade, um material de baixa energia superficial é combinado com uma estrutura de superfície reentrante para maximizar a repelência (Bhushan, 2018).

Geometrias reentrantes são formas que possuem estruturas salientes nas quais as protusões da superfície se tornam mais estreitas na base. As curvaturas reentrantes podem ser trapezoidais inversas, esféricas, etc. e levar a ângulos de contato mais altos do que as geometrias não reentrantes (Brown & Bhushan, 2016a; Nosonovsky & Bhushan, 2008b). A topografia reentrante é particularmente significativa para a repelência de líquidos com baixa tensão superficial. Nesses casos, o estado de Wenzel não pode aumentar a repelência, uma vez que $CA_0 < 90^\circ$, enquanto o estado de Cassie-Baxter tende a ser instável. Portanto, a topografia da superfície reentrante torna-se crucial para a superanfifobicidade, uma vez que é capaz de fixar a interface líquido-ar, estabilizando o estado Cassie-Baxter. Uma geometria dupla reentrante pode aumentar ainda mais o efeito estabilizador, mesmo para líquidos de tensão superficial extremamente baixa (Brown & Bhushan, 2016c, 2016b; Martin et al., 2017; Nosonovsky & Bhushan, 2008b, 2016).

A **Figura 3.10** apresenta diversas ilustrações esquemáticas explicando a possibilidade de aumento da estabilidade da interface compósita por meio de geometrias reentrantes.

interface totalmente molhada e perda da capacidade de repelência. No entanto, no padrão trapezoidal com $CA_0 = 70^\circ$ e $\alpha = 25^\circ$ ($CA_0 + \alpha > 90^\circ$), a interface líquido-ar é convexa e a força de Laplace resultante na interface é para cima, produzindo uma interface compósita (estado de Cassie -Regime estável) com um alto ângulo de contato. Enquanto $CA_0 + \alpha > 90^\circ$, mesmo uma superfície liquifílica ($CA_0 < 90^\circ$) exibirá certa repelência ao líquido em questão (ângulo de contato aparente $> 90^\circ$) (Bhushan, 2018; Martin et al., 2017).

A **Figura 3.10b** mostra estruturas com curvatura reentrante (cilíndrica, esférica, oval, etc.), que podem fornecer ângulos de contato aparente $> 90^\circ$ (não sendo “molhadas” pelo líquido) para líquidos que formam com a superfície plana ângulos de contato $CA_0 < 90^\circ$, uma vez que é possível desenhar tangentes na superfície com a interface líquido-ar, formando interfaces convexas (Bhushan, 2018; Martin et al., 2017).

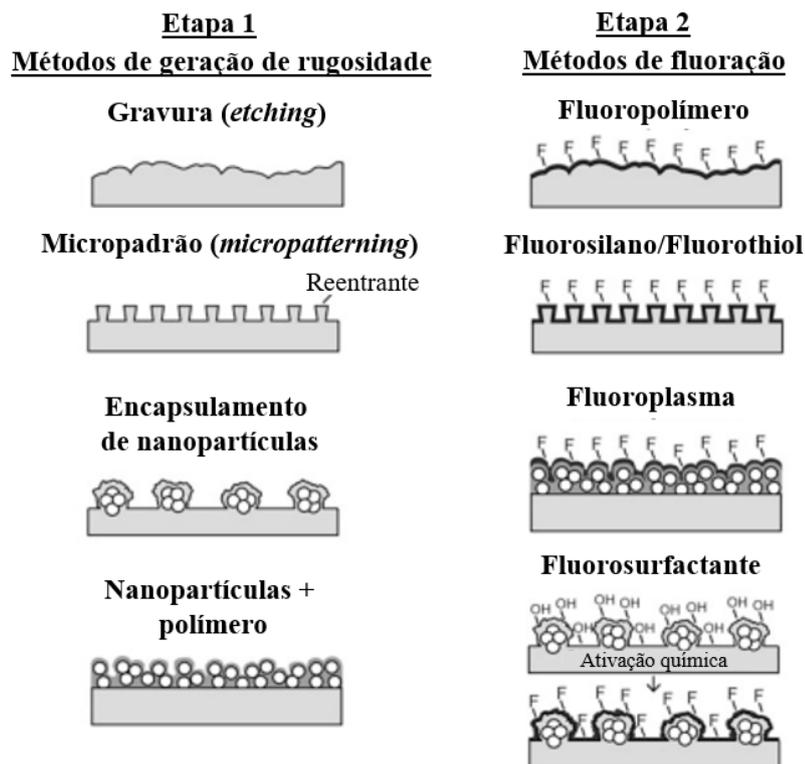
A **Figura 3.10c** mostra geometrias reentrantes simples e dupla, esta última ainda mais robusta quanto a estabilidade da interface compósita. A geometria reentrante simples é capaz de suportar uma interface compósita para ângulos de contato com a superfície plana (CA_0) próximos a zero. No entanto, a presença de pressões externas positivas na gota (para baixo) torna necessária que a interface líquido-vapor seja convexa com tensão superficial resultante ascendente. O que para a geometria reentrante simples é impossível. Porém isso se torna possível em geometrias reentrantes dupla. Esta geometria incorpora saliências verticais normais à superfície, além das saliências horizontais paralelas à superfície, encontradas na geometria reentrante simples. Tangentes à curvatura reentrante podem ser traçadas, além daquelas paralelas à superfície plana e, assim, uma interface líquido-ar (compósita) convexa pode ser suportada, mesmo para líquidos que apresentem total molhabilidade da superfície (Bhushan, 2018; Martin et al., 2017).

De forma a alcançar uma baixa energia superficial, o uso de compostos fluorados é popular devido à sua baixa adesão. Como o flúor é muito eletronegativo e tem baixa polarizabilidade, este apresenta baixa suscetibilidade às forças de dispersão de London, levando a forças intermoleculares fracas, forças coesivas e adesivas fracas e, portanto, energias de superfície baixas (Bhushan, 2018; Brown & Bhushan, 2016a; Martin et al., 2017; Nosonovsky & Bhushan, 2008b).

Várias combinações de métodos comumente usados de geração de rugosidade e fluoração são mostradas na **Figura 3.11**.

Métodos de geração de rugosidade tipicamente empregados incluem: gravura (*etching*), micropadronização (*micropatterning*), encapsulamento de nanopartículas no substrato e nanopartículas dispersas em um polímero. Os métodos de fluoração incluem o uso de fluoropolímero, fluorossilano ou fluorotiol, fluoroplasma e fluorosurfactante. Os métodos de fluoração geralmente requerem superfícies quimicamente ativas. Diversas composições de camadas de revestimento podem ser depositadas empregando-se diferentes técnicas de deposição (Bhushan, 2018; Martin et al., 2017).

Técnicas para a criação de superfícies superanfifóbicas



Os métodos de fluorossilano/fluorotiol, fluoroplasma e fluorosurfactante podem ser aplicados a qualquer forma de rugosidade

Figura 3.11. Ilustração esquemática das principais técnicas usadas para a fabricação de superfícies fluoradas superanfifóbicas induzidas por rugosidade (modificado de (Bhushan, 2018)).

3.2.1.6.1. Métodos de geração de rugosidade

Os quatro métodos de geração de rugosidade destacados levam a uma fácil fabricação. Entretanto, os métodos envolvendo a adição de nanopartículas são os que requerem o menor número de etapas. Por exemplo, o método nanopartícula +

polímero usando ligantes constitui-se de uma etapa única de deposição, que pode ser feita por pulverização por spray, sendo em seguida depositado o fluorossilano. Uma geometria hierárquica e reentrante é mais comumente obtida por meio do uso de nanopartículas (Bhushan, 2018; Martin et al., 2017).

3.2.1.6.1.1. Gravura (*etching*)

O método de gerar rugosidade por gravura (*etching*) foi demonstrado em metais como alumínio, cobre, aço, titânio e zinco usando ataque ácido e/ou ataque eletroquímico (Qian & Shen, 2005; Qu et al., 2007; Song et al., 2013). A preparação da superfície em vários polímeros, incluindo poliestireno (PS) e polimetilmetacrilato (PMMA), foi concluída usando tratamento de plasma (D'Agostino, 2012). A gravura é vantajosa porque normalmente trata toda a superfície, independentemente da geometria, e é um processo agressivo, assim sendo consideravelmente rápido. No entanto, pode ser difícil de controlar e é adequado apenas para experimentos de pequena escala, tornando-o inadequado para processos industriais (Martin et al., 2017).

3.2.1.6.1.2. Micropadronização (*micropatterning*)

A micropadronização (*micropatterning*) permite a replicação precisa de características da superfície, tornando possível a construção de geometrias reentrantes complexas. Tem sido usado com sucesso para criar estruturas em forma de flor (Ghosh et al., 2009), pilares trapezoidais inversos (Im et al., 2010) e pilares em forma de cogumelo (Kang et al., 2012; Martin et al., 2017). Apesar da micropadronização permitir um controle preciso do perfil de rugosidade, este costuma ser um método caro e demorado, inviabilizando o seu uso em escala industrial (Martin et al., 2017).

3.2.1.6.1.3. Encapsulamento de nanopartículas

A técnica de encapsulamento de nanopartículas envolve a incorporação de nanopartículas em uma superfície. Vários tipos de nanopartículas já foram incorporadas em superfícies de forma a atingir propriedades antibacterianas

(Dankovich & Gray, 2011; Roe et al., 2008), maior durabilidade (Rosidian et al., 1998) e capacidade catalítica (Dhar & Patil, 2012). Para obter repelência a líquidos, as nanopartículas incorporadas precisam formar aglomerados de nanopartículas com geometrias reentrantes (Martin et al., 2017).

O sucesso da técnica de encapsulamento de nanopartículas para se obter superfícies anfifóbicas já foi demonstrado em policarbonato (PC) (Brown & Bhushan, 2016b; Cui et al., 2012) e polipropileno (PP) (Brown & Bhushan, 2016c; Contreras et al., 2014; Erbil, 2003).

Quanto aos estudos envolvendo policarbonato (PP), inicialmente, superfícies superhidrofóbicas de policarbonato (PC) foram criadas sem nanopartículas por meio de transformação de fase induzida por solvente. Quando o PC foi imerso em acetona, a cristalização do polímero formou estruturas hierárquicas que exibiram um ângulo de contato com a água de 152° (Cui et al., 2012). Ao adicionar nanopartículas de sílica (SiO_2) durante o processo de imersão, geometrias reentrantes foram obtidas. As nanopartículas formaram aglomerados de tamanho da ordem de microns e atuaram como locais de nucleação para a cristalização do polímero. Após a ativação ultravioleta (UV) e deposição de fluorossilano, uma superfície superanfifóbica foi demonstrada com água, formando um ângulo de contato de 165° , e hexadecano, formando um ângulo de contato de 154° (Brown & Bhushan, 2016b; Martin et al., 2017).

Outro método de encapsulamento de nanopartículas envolveu a recristalização de polipropileno (PP). Inicialmente, o PP superanfifóbico foi fabricado *casting* misturado a um solvente e aplicado sobre filme de PP a partir de uma mistura de solventes bons (xileno) e ruins (metiletilcetona) (Erbil, 2003). Bons solventes solubilizam o polímero e maus solventes precipitam o polímero. O polipropileno (PP) também pode ser mergulhado em uma mistura de xileno-nanopartículas para a obtenção de superanfifobicidade (Contreras et al., 2014). Uma mistura de xileno-nanopartícula-PP depositada por rotação em um substrato de PP resultou em uma superfície de polímero nanocompósito. Com subsequente ativação de UV e deposição de fluorossilano, a superanfifobicidade foi obtida com água, exibindo um ângulo de contato de 172° e hexadecano, formando um ângulo de contato de 159° (Brown & Bhushan, 2016c; Martin et al., 2017).

3.2.1.6.1.4. Nanopartícula + polímero

A técnica nanopartícula + polímero envolve o uso de uma mistura de nanopartículas e polímero para a criação de um revestimento. As nanopartículas criam uma estrutura áspera em nanoescala, adequada para se atingir a superanfifobicidade, e o polímero é usado como um aglutinante para segurar as nanopartículas e aderi-las ao substrato. Além disso, a criação de uma superfície rugosa no substrato também pode se dar por meio de gravura ou micropadronização a fim de adicionar rugosidade em microescala. Por último, um revestimento de baixa energia superficial é geralmente aplicado a fim de repelir líquidos de baixa tensão superficial (Martin et al., 2017).

O método de criação do revestimento por meio de nanopartículas/ligante é de interesse devido à sua facilidade de deposição, flexibilidade na aplicação do substrato e alcance de propriedades desejáveis. O revestimento de nanopartícula/ligante pode exibir superhidrofobicidade/filicidade, superoleofobicidade/filicidade, resistência a temperaturas elevadas, resistência ao desgaste, autolimpeza, anti-mancha, transparência e capacidade de separação óleo-água (Bhushan, 2018).

Usando um ligante de copolímero acrílico fluorado e nanopartículas de diversas naturezas e tamanhos, diversos pesquisadores conseguiram alcançar a superanfifobicidade (Bhushan, 2018). Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) pulverizadas em um wafer de silício (Si) resultou em um ângulo de contato de 144° para o etilenoglicol (Hsieh et al., 2005). Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) (50 nm) pulverizadas por spray em vidro resultou em um ângulo de contato de 154° para o hexadecano (Steele et al., 2009). Nanopartículas de sílica (SiO_2)(30-50 nm) foram depositadas por rotação no vidro e o material final exibiu ângulo de contato de 165° (Hsieh et al., 2009). Nanopartículas de sílica (SiO_2)(55 nm) depositadas por spray no vidro mostraram um ângulo de contato de 147° para o hexadecano (Muthiah et al., 2013), e o uso das mesmas nanopartículas, revestidas por imersão em tereftalato de polietileno (PET), demonstraram a possibilidade de alcance de um ângulo de contato de 153° para o hexadecano (Wang & Bhushan, 2015).

O tamanho da nanopartícula e a proporção partícula-ligante (p-l) são importantes fatores de influência sobre as propriedades finais do revestimento

(Manoudis & Karapanagiotis, 2014; Martin et al., 2017; Muthiah et al., 2013; Wang & Bhushan, 2015).

Nanopartículas de diâmetro menor resultam em rugosidades com estrutura hierárquica mais diversa, especialmente quando combinadas com um substrato rugoso. Quando as nanopartículas se aglomeram, são capazes de formar superfícies rugosas e o uso de nanopartículas com diâmetros menores resulta em uma rugosidade ainda mais acentuada com maiores bolsões de ar sendo formados sob a gota. Além disso, quando a transparência é de interesse, nanopartículas de menor diâmetro levam a uma maior transmitância de luz visível (Martin et al., 2017).

Manoudis e Karapanagiotis (Manoudis & Karapanagiotis, 2014) investigaram os efeitos da concentração e do tamanho das partículas na molhabilidade de compósitos de nanopartículas de siloxano. Cinco tipos de nanopartículas, como sílica (SiO_2) (de dois tamanhos), óxido de estanho (SnO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de zinco (ZnO) variando de 7 a 100 nm, foram misturadas ao polimetilsiloxano (PDMS) em várias concentrações. Foi mostrado que conforme a concentração de partículas aumenta, a histerese do ângulo de contato primeiro aumenta. Entretanto, após certa concentração, um aumento adicional da concentração de partículas resulta em uma rápida diminuição da histerese, que em concentrações elevadas de partículas, torna-se constante e exibe um valor muito pequeno ($< 5^\circ$), indicando assim que as superfícies apresentaram repelência. Para concentrações de partículas elevadas, a molhabilidade da superfície não foi afetada pelo tamanho das nanopartículas. O tamanho das nanopartículas desempenhou um papel importante na molhabilidade das superfícies que foram preparadas com baixas concentrações de partículas, exibindo a histerese um aumento com o tamanho das nanopartículas.

A relação p-l afeta a molhabilidade e durabilidade do revestimento. Quando a relação p-l é otimizada, a superfície apresentará suas características ideais de ângulo de contato e ângulo de deslizamento. Quando a relação p-l é muito baixa, a criação de uma superfície rugosa hierárquica e reentrante é deficiente. Quando a razão p-l é muito alta, o ângulo de contato diminui devido ao excesso de partículas sobre a superfície, comprometendo a rugosidade e levando ao estado de Wenzel (Muthiah et al., 2013), ou o ângulo de contato permanece constante devido à incapacidade de formação de rugosidades em diferentes níveis de escala para a ampliação das bolsas de ar sob a gota (Wang & Bhushan, 2015). Para uma razão p-

l muito baixa ou muito alta, a gota perde sua mobilidade, tendendo a aumentar a sua adesão à superfície, levando a um alto ângulo de deslizamento ou histerese do ângulo de contato (Martin et al., 2017; Muthiah et al., 2013).

Revestimentos de nanopartícula/ligante superanfifóbicos já foram fabricados por diferentes pesquisadores (Bhushan, 2018). Os revestimentos foram fabricados usando diversos ligantes poliméricos, nanopartículas, solventes, métodos de deposição e com espessuras de revestimento distintas (Bhushan, 2018). Dentre todas essas investigações vale destacar o trabalho de Bhushan e Martin (Bhushan & Martin, 2018).

Bhushan e Martin (Bhushan & Martin, 2018) fabricaram revestimentos consistindo em nanopartículas de sílica (SiO_2) hidrofóbicas e um ligante de resina de metilfenil silicone com ou sem camadas funcionais a fim de obter combinações de propriedades superhidrofóbicas/fílicas e superoleofóbicas/fílicas. Para a produção de superfícies superanfifóbicas, a ativação por ultravioleta-ozônio (UVO) e deposição de fluorossilano foram necessários. A **Figura 3.12** resume as etapas para a obtenção do revestimento superanfifóbicos. A resina de metilfenil silicone foi selecionada, pois é conhecida por ser durável e oferecer forte adesão entre as nanopartículas e o substrato. Nanopartículas hidrofóbicas de SiO_2 de 10 nm foram selecionadas, porque possuem alta dureza, aumentando assim a resistência ao desgaste, e alta transmitância no visível, sendo possível a obtenção de amostras transparentes. Para a mistura do revestimento, 150-750 mg de nanopartículas de sílica hidrofóbica (10 nm de diâmetro, Aerosil RX300, Evonik Industries) foram dispersas em 30 mL contendo 40% de tetra-hidrofurano (THF, Fisher Scientific) e 60% de álcool isopropílico por volume. Embora vários substratos tenham sido revestidos, incluindo vidro, polipropileno (PP), polidimetilsiloxano (PDMS), tereftalato de polietileno (PET), poliamida 6,6 (PA 6,6), poliuretano (PU), polimetacrilato de metila (PMMA), polietileno (PE), policarbonato (PC) e malha de aço inoxidável, os resultados foram apresentados e discutidos apenas para PP. As amostras de PP revestidas com a mistura de nanopartículas/ligante destacada anteriormente, ativadas por UVO e funcionalizadas com fluorossilano exibiram ângulo de contato (θ) e ângulo de deslizamento (α_s) com a água de $CA \cong 164^\circ$ e $\alpha_s < 1^\circ$ e com o hexadecano de $CA \cong 156^\circ$ e $\alpha_s < 2^\circ$. Este é um dos poucos trabalhos existentes na literatura a relatar sucesso na obtenção de superanfifobicidade em poliamidas já moldadas.

O método de fluoração por fluoropolímero tem sido aplicado a muitos padrões diferentes de rugosidade. Hsieh et. al (Hsieh et al., 2010) conseguiram obter com sucesso uma superfície superanfifóbica por meio da pulverização de um revestimento de um copolímero metacrílico de perfluoroalquil juntamente com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂). Este revestimento apresentou ângulos de contato elevados para água e etilenoglicol. Fluoropolímeros também têm sido usados com polímeros condutores eletrodepositados (Darmanin & Guittard, 2009), nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) (Steele et al., 2009), trapézios de polidimetilsiloxano (PDMS) (Im et al., 2010), partículas de sílica (SiO₂) (Bhushan & Muthiah, 2013), nanofibras de carbono (Das et al., 2012), tecidos modificados por sílica (Nishizawa & Shiratori, 2013), partículas em forma de framboesa (Jiang et al., 2014), e copolímeros eletrofiados para resultar em superfícies oleofóbicas ou superoleofóbicas. Fluoropolímeros também foram depositados por spray com partículas de sílica fluorada, resultando em boa repelência à água, diiodometano, óleo de colza e hexadecano (Campos et al., 2012). No entanto, os autores relataram que a durabilidade foi comprometida quanto a obtenção de altos ângulos de contato e revestimentos mais duráveis também não apresentaram a desejável repelência.

3.2.1.6.2.2. Fluorosilanos e fluorotióis

Os fluorossilanos constituem outra classe de compostos fluorados que são desejáveis para a criação de superfícies superanfifóbicas, pois podem formar camadas finas e automontadas (*self-assembled*) que não ocultam pequenas características topográficas. Os silanos normalmente requerem grupos –OH na superfície (por exemplo, produzidos via plasma ou ultravioleta) para que uma camada ligada covalentemente se forme (Brown & Bhushan, 2016a, 2016b, 2017a, 2017b; Wang & Bhushan, 2015). Os grupos –OH na superfície do revestimento reagem com grupos Si–Cl do fluorossilano para formar ligações Si–O. Muitos silanos são sensíveis à umidade, o que pode levar à corrosão do substrato e a formações de polímeros insolúveis em solução (Ulman, 1996). Quando considerado com a necessidade de ativação da superfície, seu emprego é limitado em maior escala., i. e., sua produção industrial (Bhushan, 2018; Brown & Bhushan, 2016a).

Outro composto orgânico capaz de formar uma camada fluorada automontada são os tíois. No entanto, eles apresentam instabilidade a longo prazo em relação à

oxidação (Lee et al., 1998) e apenas se montam em superfícies específicas, como prata, ouro, platina, paládio ou cobre. No entanto, sua durabilidade continua sendo um desafio (Bhushan, 2018; Brown & Bhushan, 2016a).

Independentemente disso, os revestimentos de fluorossilano já foram investigados em nanofilamentos de silicone (Zimmermann et al., 2008), silício poroso (Cao et al., 2008), vidros metálicos gravados em massa (Zhao et al., 2009), fibras de algodão funcionalizadas com partículas de sílica (Leng et al., 2009), superfícies de titânio micro e nanopadronizadas (Wang et al., 2010), substratos fibrosos com polipirrol polimerizado em fase de vapor (Wang et al., 2011), aerogel de nanocelulose (Jin et al., 2011), compósito titania- nanotubos de parede simples (SWNT) (Zhang et al., 2011), compósito polímero-sílica (Wang & Bhushan, 2015), compósito de sílica-nanotubos de parede múltipla (MWNT) (Deng et al., 2012), óxido de cobre com superfície hierárquica (Barthwal et al., 2012), titânio eletrofiado (Ganesh et al., 2013), ferroselita nanoestruturada (Yu et al., 2014), óxido de zinco com superfície hierárquica (Jo et al., 2014), compósitos de sílica-nanotubos de parede múltipla (MWNT), (Zhu et al., 2014) polímeros de sílica-nanotubos de parede múltipla (MWNT) (Peng et al., 2014), polímeros de alumínio gravados com plasma, nanopolímeros gravados por eletrofição (Ganesh et al., 2013), nanopolímeros gravados a gás (Ellinas et al., 2014), polímeros de poliéster jateados com granalha (Hayase et al., 2015). Muitos trabalhos também optam por criar padrões reentrantes no silício (Liu & Kim, 2014; Kumar et al., 2010; Zhao et al., 2011).

3.2.1.6.2.3. Fluoroplasma

Outro método de fluoração é a deposição por plasma. Várias espécies de plasma podem ser usadas para gravar e/ou fluorar uma superfície para aplicações repelentes ao óleo. Os tratamentos com plasma são vantajosos, pois podem realizar a texturização da superfície e a fluoração em uma única etapa. Eles também podem tratar normalmente toda a superfície, independentemente das geometrias. No entanto, embora possam ser adequados para experimentos em pequena escala, o uso de condições especiais e produtos químicos pode ter um custo proibitivo para o aumento de escala em certas aplicações (Bhushan, 2018; Brown & Bhushan, 2016a).

3.2.1.6.2.4. Fluorosurfactantes

Superfícies que repelem óleos normalmente também repelem água, devido à água ter uma tensão superficial mais alta. No entanto, é possível criar um revestimento que repele óleos, mas atrai água. Isso pode ser obtido através do uso de um fluorosurfactante, que contém um grupo na “cabeça” de alta tensão superficial e um grupo na “cauda” de baixa tensão superficial. Quando depositadas, as caudas fluoradas segregam na interface do ar, resultando em uma barreira de baixa tensão superficial que repele óleos. Entretanto, quando as gotas de água são colocadas na superfície, elas são capazes de penetrar nos grupos de “cauda” para alcançar os grupos na “cabeça” de alta tensão superficial e, assim, o revestimento torna-se hidrofílico. Essas superfícies podem ser exploradas para uma variedade de aplicações, incluindo separação óleo-água e anti-incrustantes (Bhushan, 2018; Brown & Bhushan, 2015a, 2015b). Também é possível usar fluorosurfactantes para criar superfícies superomnifóbicas onde todos os líquidos, incluindo água, são incapazes de penetrar (Bhushan, 2018; Brown & Bhushan, 2016a). Semelhante aos métodos de fluorossilano e fluorotiol, uma camada de fluorosurfactante pode exigir grupos de superfície -OH, normalmente criados por ativação química da superfície (Brown & Bhushan, 2015b, 2016a; Martin et al., 2017).

3.2.1.6.3. Ativação da superfície

Os revestimentos compósitos geralmente precisam ser quimicamente ativados para unir quimicamente a camada fluorada à superfície inferior (Park et al., 2009; Park et al., 2003). Após a ativação, as superfícies normalmente têm uma energia superficial mais alta e uma adesão melhorada para revestimentos adicionais (Martin et al., 2017). As técnicas comumente usadas para criar grupos hidroxila ativos (-OH) incluem: (i) tratamento com plasma de oxigênio (Wang e Bhushan, 2015), (ii) ultravioleta (UV) (Brown & Bhushan, 2016b, 2016c, 2017a, 2017b) e (iii) ultravioleta-ozônio (UVO) (Bhushan, 2018; Martin et al., 2017).

O tratamento com plasma é um tratamento de superfície eficaz devido à sua natureza agressiva. No entanto, existem algumas desvantagens. Pode ser difícil de controlar e pode exigir condições normalmente não adequadas para um aumento de escala (Martin et al., 2017). Outra opção possível é o tratamento UV, que promove

uma ativação mais suave e pode ser aplicado em condição ambiente, sendo mais adequado para aumento de escala (Park et al., 2009). O tratamento com UV pode ser dividido em duas formas: tratamento ultravioleta (UV) e ultravioleta com ozônio (UVO). As técnicas de UV ou UV-ozônio não requerem equipamentos caros, como a técnica de plasma (Bhushan, 2018; Martin et al., 2017).

Os processos UV e UVO são discutidos e mostrados esquematicamente na **Figura 3.13**. Esses tratamentos são processos de oxidação fotossensibilizada nos quais as moléculas orgânicas na camada superficial são excitadas e/ou dissociadas pela absorção da radiação UV (Efimenko et al., 2002; Martin et al., 2017; Martin & Bhushan, 2017; Vig, 1985).

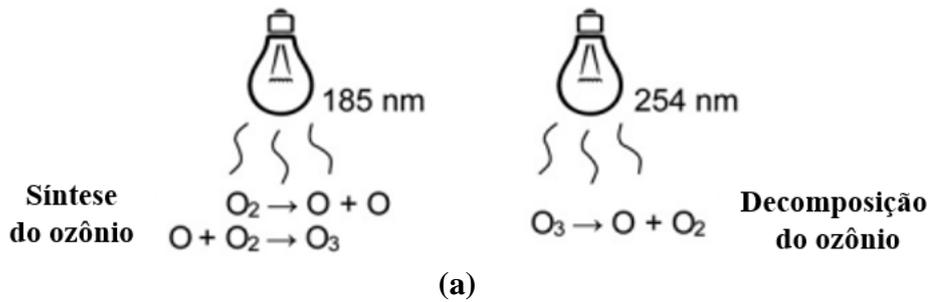
A técnica UV usa irradiação a 254 nm, enquanto o método UVO usa uma combinação de comprimentos de onda de 185 e 254 nm (Martin et al., 2017). Na presença de luz de 185 nm, o oxigênio molecular pode ser dissociado em oxigênio atômico e o oxigênio atômico e molecular podem ser sintetizados em ozônio. Na presença de luz de 254 nm, o ozônio é decomposto em oxigênio atômico e molecular (Bhurke et al., 2007; E. J. Park et al., 2009; Vig, 1985). Essas reações químicas são mostradas na **Figura 3.13a** (Bhushan, 2018).

Os esquemas dos processos de ativação de superfície UV e UVO são mostrados na **Figura 3.13b** (Martin et al., 2017). No processo de UV, a luz de 254 nm rompe as ligações orgânicas na camada superficial, o que faz com que a superfície tente retornar a uma condição estável. Quando esses locais de ligação aberta reagem com o oxigênio, ocorre a oxidação e grupos de superfície polares altamente ativos são formados. Esses grupos são comumente hidroxila, carbonila e ácidos carboxílicos e levam a uma superfície hidrofílica quimicamente ativa (Bhurke et al., 2007).

No processo UVO, a combinação de radiação com comprimento de onda de 185 e 254 nm faz com que o oxigênio atômico seja continuamente produzido e o ozônio seja continuamente sintetizado e decomposto. Os comprimentos de onda do UV excitam e/ou dissociam moléculas na superfície e, em seguida, reagem com o oxigênio atômico para dessorver moléculas voláteis, como CO₂, H₂O e N₂. As moléculas dessorvidas criam locais de adsorção de oxigênio para formar grupos polares altamente ativos na superfície, que levam a superfícies hidrofílicas quimicamente ativas. O processo UVO é uma ordem de magnitude mais rápido que o processo UV devido ao uso de um comprimento de onda extra que produz

oxigênio atômico altamente reativo e ajuda a excitar e/ou dissociar moléculas (Efimenko et al., 2002; Martin et al., 2017; Vig, 1985). Como o UVO é mais agressivo do que o UV, o primeiro pode ativar um revestimento em cerca de uma hora, enquanto o tratamento por UV pode levar 12–24h (Bhushan, 2018; Martin et al., 2017).

Irradiação usando luz de 185 nm e 254 nm (UVO)



Processo de ativação de superfície por meio de:

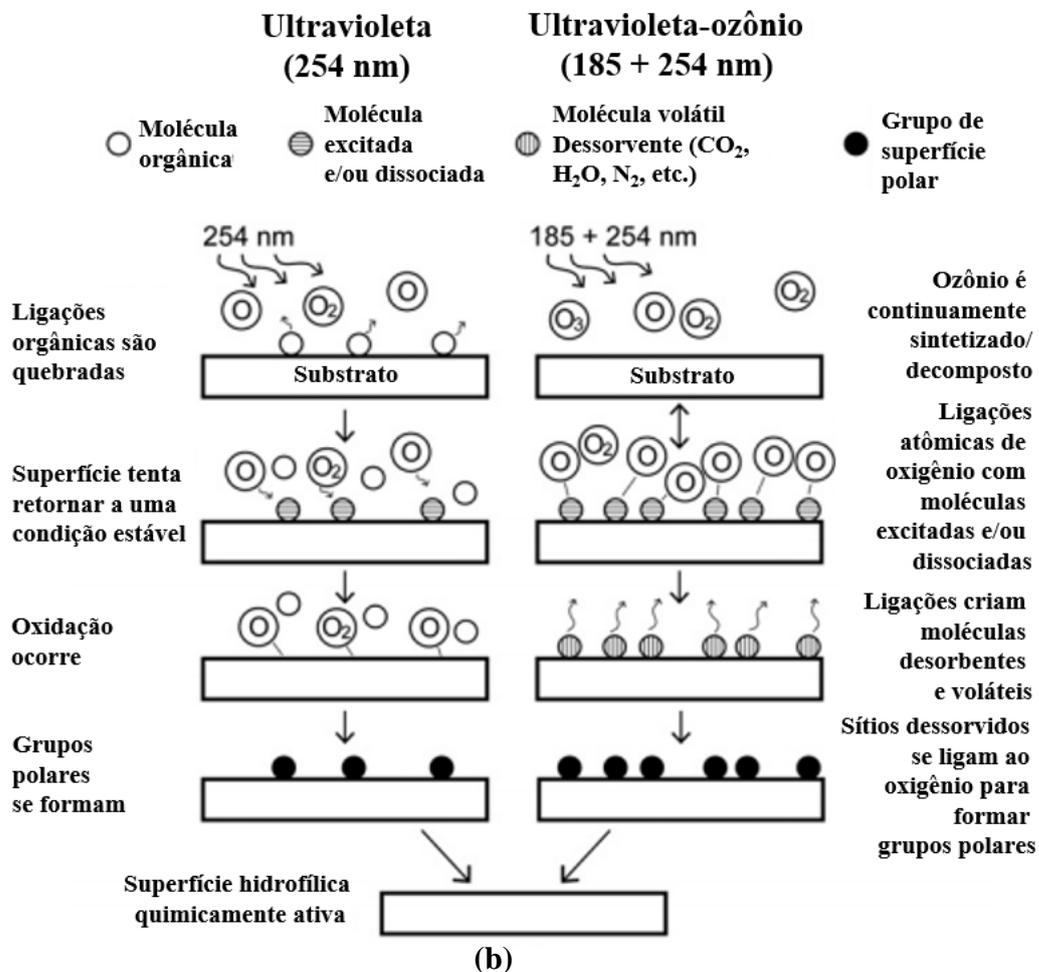


Figura 3.13. Ilustração esquemática da irradiação usando UV e UVO. (a) Detalhes das reações químicas envolvidas no processo e (b) descrição do processo de ativação da superfície (modificado de (Martin et al., 2017)).

Diversas superfícies de polímero já foram ativadas por UV (Brown & Bhushan, 2016a, 2016b, 2016c) ou UVO (Martin & Bhushan, 2017) a fim de depositar revestimentos de fluorossilano, incluindo PC (Bhurke et al., 2007; Mullen & Searle, 1970), PP (MacManus et al., 1999; Walzak et al., 1995), PET (Ton-That et al., 1999; Walzak et al., 1995) e PDMS (Efimenko et al., 2002; Martin & Bhushan, 2017; Oláh et al., 2005).

3.2.1.6.4. Técnicas para a deposição do revestimento

Uma diversidade de técnicas pode ser empregada na deposição dos revestimentos para a fabricação de superfícies superliquifóbicas/fílicas. Devido à sua operação simples, rápida e possibilidade de alcance de uma produção em larga escala, a deposição física por spray, imersão ou revestimento por rotação constituem-se os métodos mais comumente usados para obter revestimentos superanfifóbicos baseados em partículas (Wang et al., 2020).

A técnica de spray fornece uma superfície mais áspera, que pode ser necessária para atingir a superliquifobicidade. Enquanto as técnicas de revestimento por imersão e revestimento por rotação fornecem um revestimento com espessura mais uniforme. Se o substrato puder ser afetado pelos solventes presentes na mistura do revestimento, então o revestimento por rotação ou spray pode ser preferível ao revestimento por imersão (Bhushan, 2018).

3.3. Materiais e métodos experimentais

3.3.1. Preparação das amostras

A **Figura 3.14** apresenta uma ilustração esquemática das etapas envolvidas na obtenção das amostras de poliamida 6 (PA 6). Uma chapa de PA 6 de 50 x 50 x 0,75 cm, obtida da *Incomplast*, foi usinada para a fabricação de amostras cilíndricas com 1,55 cm de diâmetro e 0,75 cm de espessura. Para a obtenção de uma superfície livre de contaminantes e de quaisquer resquícios do processo de usinagem, após a usinagem, as amostras passaram por duas etapas de limpeza. A primeira consistiu no uso do banho ultrassônico de 2L da *Allcrom* (**Figura 3.15**), com frequência de 40 Hz e potência ajustável de 0 até 60 W, por 10 min. A limpeza no banho

ultrassônico foi realizada com o uso de álcool isopropílico da *TOGMAX* com alto grau de pureza (99,8%), a temperatura ambiente ($\cong 23^{\circ}\text{C}$) e com uma potência normal/média de sonicação ($\cong 30\text{ W}$). Na segunda etapa de limpeza, as amostras foram enxaguadas com água deionizada (*Êxodo Científica*). Após as etapas de limpeza, as amostras foram secas ao ar e posteriormente armazenadas em dessecador para a preservação da superfície.

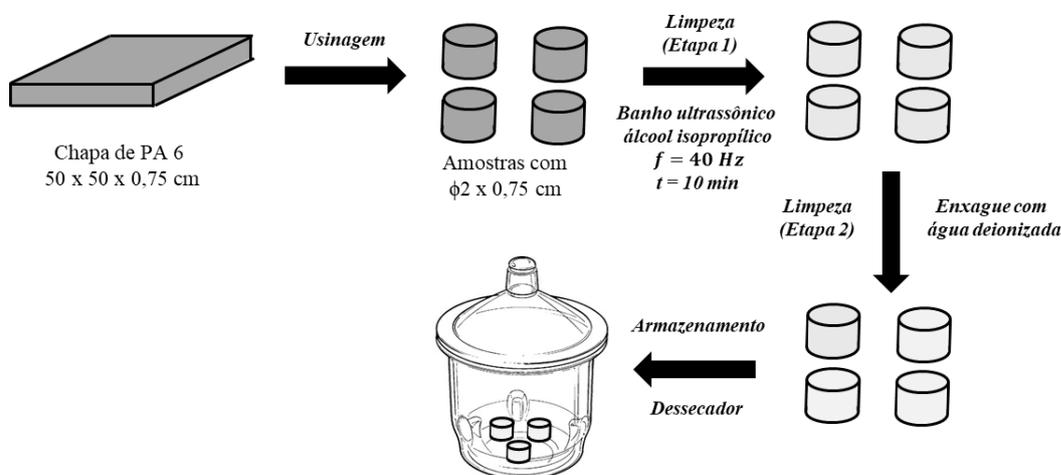


Figura 3.14. Ilustração esquemática das etapas envolvidas na obtenção do substrato sólido.



Figura 3.15. Banho ultrassônico de 2L da *Allcrom*.

Para o alcance da superfície superanfifóbica foi empregado o método de rugosidade por nanopartícula + polímero, para a obtenção de uma superfície hierárquica e reentrante, e as técnicas de ativação por UVO e fluorossilanização por meio de deposição a vapor, para a formação de um revestimento com baixa energia de superfície e propícia adesão ao substrato sólido. A **Figura 3.16** apresenta uma

ilustração esquemática com todas as etapas envolvidas na tentativa de obtenção da superfície superanfifóbica na PA 6.

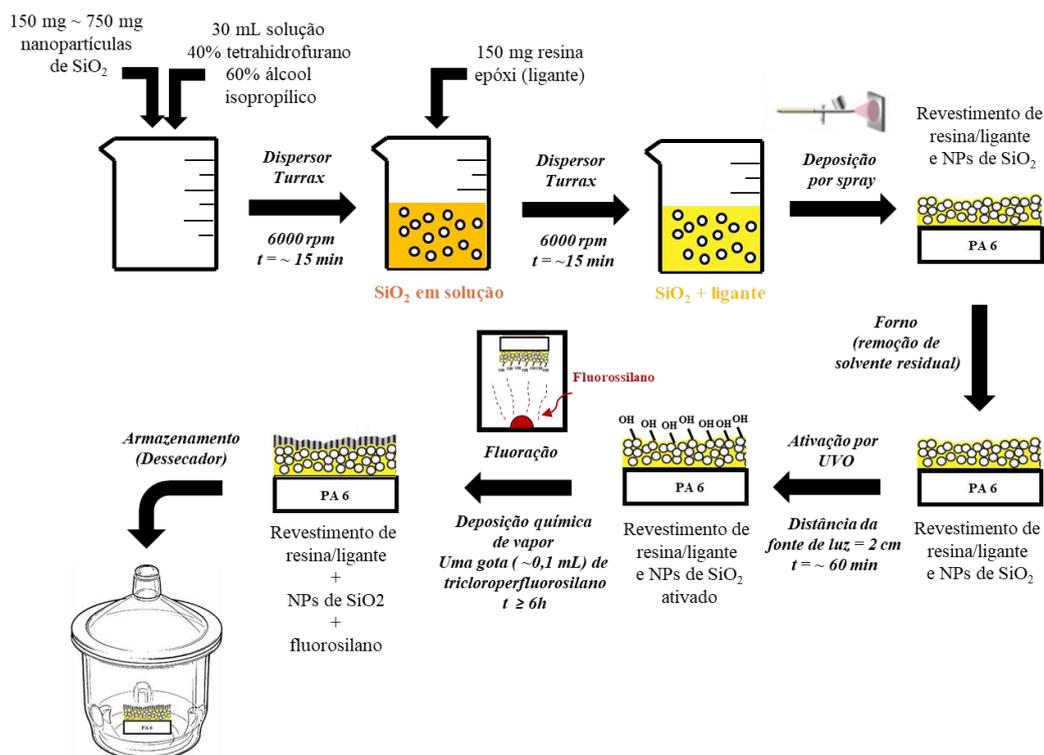


Figura 3.16. Ilustração esquemática das etapas envolvidas para a obtenção de uma superfície hierárquica, reentrante e de baixa energia superficial na PA6.

Dependendo da razão nanopartícula/ligante (p-l) a ser estudada, 150 a 750 mg de nanopartículas de SiO₂ (*NANOCYM*), de tamanho 30-170 nm, foram dispersas em 30 mL de solução contendo 40% de tetrahidrofurano (*Dinâmica*) e 60% de álcool isopropílico (*Dinâmica*). Nanopartículas (NPs) de SiO₂ foram usadas por apresentarem alta dureza, ajudando assim na criação de um revestimento mecanicamente robusto (Brown & Bhushan, 2016a, 2016b; Wang & Bhushan, 2015). De forma a obter uma adequada dispersão das nanopartículas, o dispersor digital T-25 ULTRA TURRAX da *IKA* foi empregado. Uma velocidade de rotação de 6000 rpm foi mantida durante aproximadamente 15 min (**Figura 3.17**).

Ligantes a base de silicone e epóxi têm sido usados por vários pesquisadores para a fabricação de revestimentos superhidrofóbicos e superoleofóbicos, oferecendo adequada robustez e adesão entre nanopartículas e substrato (Deng et al., 2012; Ebert & Bhushan, 2012; He et al., 2011; Wang & Bhushan, 2015). Assim, 150 mg da resina epóxi EPON 1002F da *Hexion* foram adicionadas a solução. A nova solução, contendo o ligante, foi misturada novamente utilizando o dispersor

TURRAX da IKA (**Figura 3.17**), até que uma solução homogênea aparente resultasse, obtendo-se assim a mistura final para a deposição do revestimento.

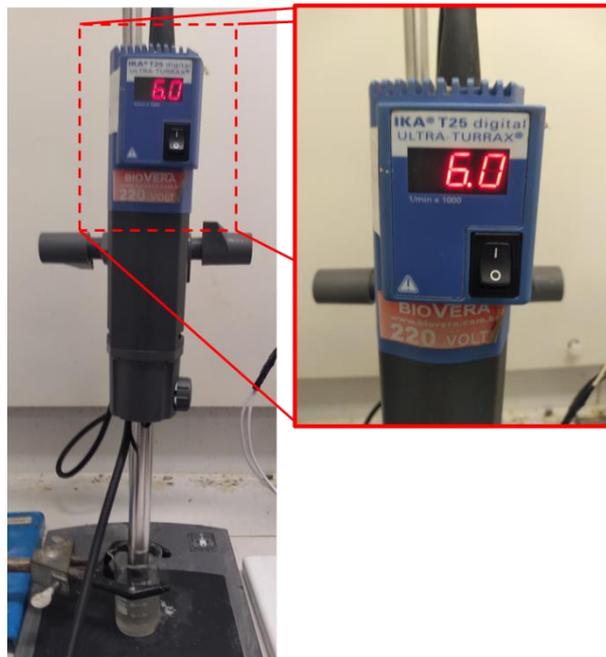


Figura 3.17. Dispensador digital T-25 ULTRA TURRAX da IKA em funcionamento com velocidade de rotação de 6000 rpm.

A mistura resultante (NPs de SiO₂ + ligante) foi depositada na superfície do substrato sólido (PA 6) por spray. A deposição por spray foi escolhida devido a sua simplicidade, bom custo/benefício e facilidade de escala, como por exemplo, para uma produção industrial (Manoudis & Karapanagiotis, 2014; Muthiah et al., 2013).

De forma a obter um maior controle sobre a deposição e uniformidade do revestimento, um sistema de posicionamento (tipo CNC (Controle Numérico Computadorizado)) foi desenvolvido, possibilitando um controle automático do posicionamento, velocidade e aceleração do cabeçote de pintura ao longo do plano de pintura (eixos X e Y) e ajuste fino manual perpendicular ao plano de pintura (eixo Z). O sistema de posicionamento possui dimensões de 520 x 420 x 333 mm, com uma área útil de movimentação no plano X-Y de 302,8 x 221,5 mm². A **Figura 3.18** apresenta uma imagem do sistema de posicionamento desenvolvido.

Os componentes estruturais do sistema de posicionamento foram obtidos em alumínio (Al6061) de modo a garantir a resistência e rigidez necessárias ao equipamento com um baixo peso. Visando desenvolver um sistema simples, mas confiável, componentes eletrônicos acessíveis, porém adequados para o alcance da precisão necessária foram empregados, como motores de passo Nema 17, drivers de motores de passo A4988, placa *Arduino UNO* e *CNC Shield V3*. Desenvolveu-

se um painel de controle, com possibilidade de ser obtido por impressão 3D, para a proteção e alojamento dos componentes elétricos/eletrônicos e de segurança, como fonte de alimentação, sistema de arrefecimento, chave liga/desliga e botão de emergência.

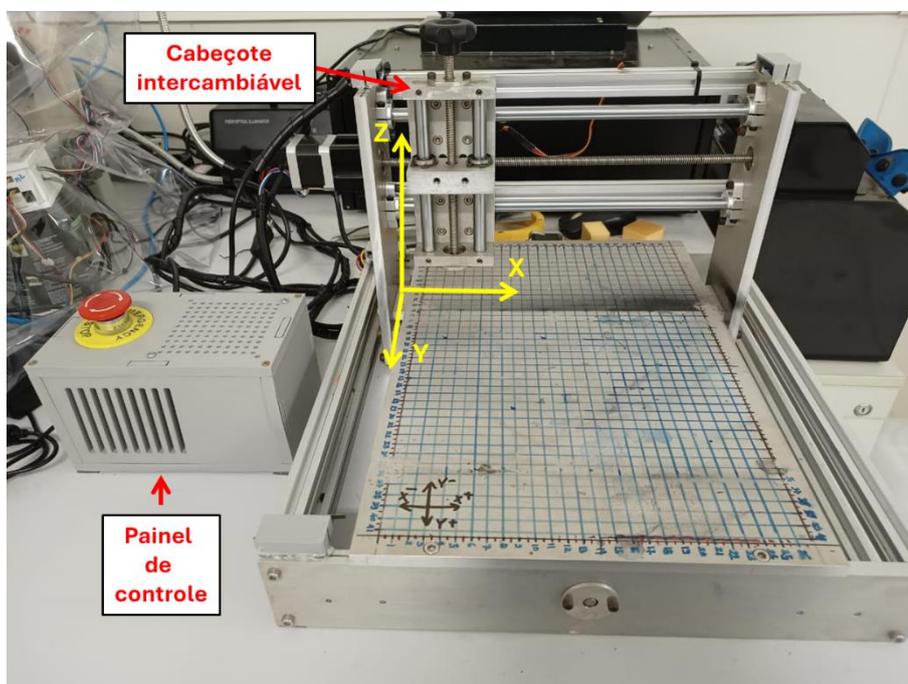


Figura 3.18. Sistema de posicionamento (tipo CNC) desenvolvido pelo autor.

O controle do sistema de posicionamento foi realizado por meio do emprego do *Grbl*. O *Grbl* é um software livre, de código aberto e de alto desempenho para o controle da movimentação em máquinas, rodando diretamente no *Arduino* (Skogsrud & Jeon, 2009). Para facilitar a inserção de comandos pelo usuário, o *Universal G-Code Sender* (UGS) foi usado. O UGS é uma plataforma gcode gratuita com diversos recursos para interfacear controles avançados em CNC em diversos ambientes, como por exemplo, em *Grbl* (Winder, 2013).

O sistema de posicionamento foi projetado para uso de cabeçotes intercambiáveis. No cabeçote de pintura, permite-se a fixação de um aerógrafo de dupla ação, sendo o controle do fluxo de ar e da intensidade de tinta realizada por um servo motor. A **Figura 3.19a** mostra detalhes do cabeçote de pintura, enquanto a **Figura 3.19b** exhibe o sistema de posicionamento com o cabeçote de pintura em funcionamento. Os componentes estruturais do cabeçote de pintura foram obtidos por impressão 3D. Para o presente trabalho, um aerógrafo de dupla ação, copo fixo e com bico de 0,3 mm e um compressor com fluxo de ar de 10,5 L/min e pressão

de trabalho variável de 10 a 25 psi, ambos da *OneTools*, foram empregados (**Figura 3.20**).

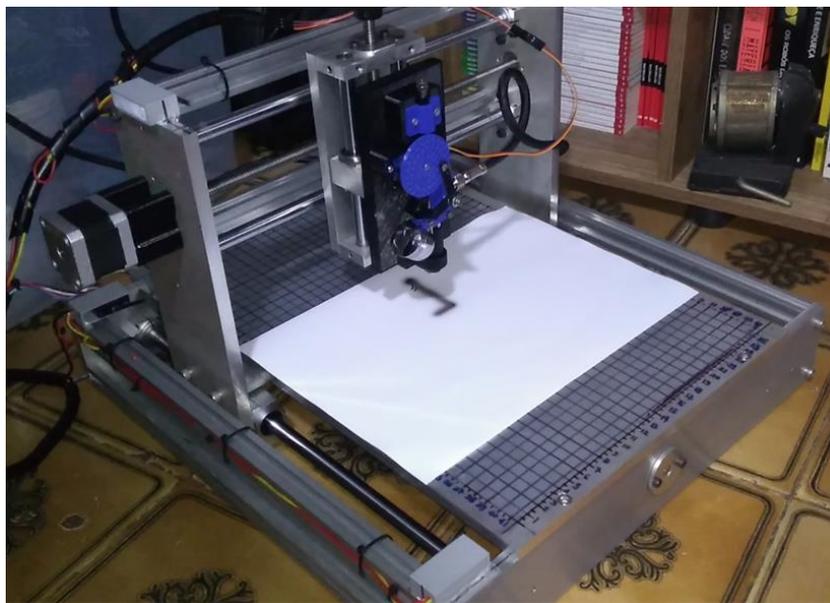
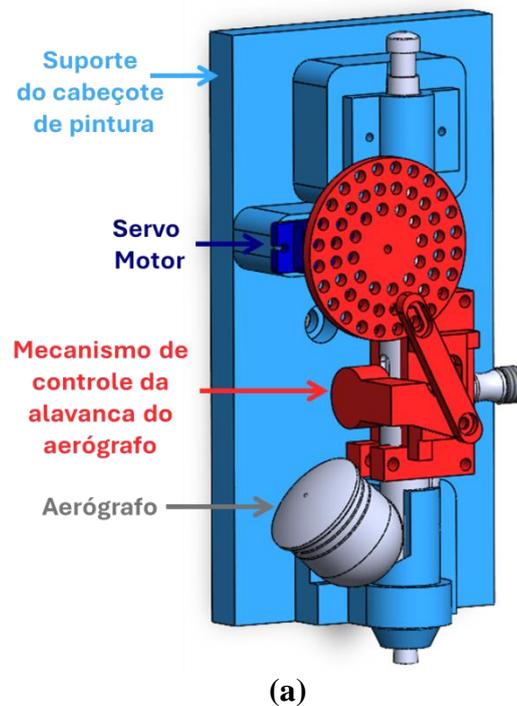


Figura 3.19. (a) Detalhes dos componentes do cabeçote de pintura. (b) Sistema de posicionamento com cabeçote de pintura em funcionamento.

Maiores detalhes sobre o sistema de posicionamento e sobre o cabeçote de pintura, como a descrição dos componentes, os desenhos de projeto e controle dos equipamentos, podem ser encontrados em (Pereira & d'Almeida, 2024c). Em (Pereira & d'Almeida, 2024c) ainda é possível encontrar projetos de outros módulos de cabeçote, desenvolvido pelo autor, para demais funções, como cabeçote

para fixação de caneta, lápis, lapiseira ou outro elemento riscante para a marcação em superfícies ou condução de ensaio de risco controlado e cabeçote de limpeza para fixação de pano e condução de ensaio anti-mancha controlado.



Figura 3.20. Aerógrafo de dupla ação e compressor da *OneTools*.

Testes preliminares foram realizados para a adequação dos parâmetros de pintura. Assim, durante a deposição do revestimento, o cabeçote de pintura foi mantido a uma altura de 5 cm da superfície, sendo adotada uma velocidade de deslocamento de 500 mm/min. Dois passes de revestimento foram dados por amostra. Um passe consistiu na ida e na volta do cabeçote de pintura ao longo dos eixos X e Y (**Figura 3.21**). Os passes foram realizados de maneira intercalada entre as amostras de modo a dar tempo suficiente para a aderência do revestimento.

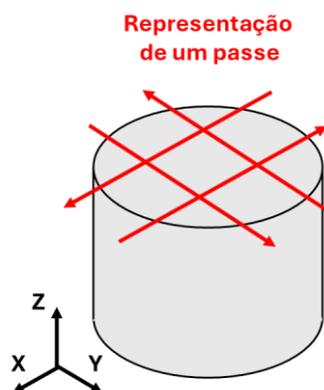


Figura 3.21. Representação de um passe de deposição do revestimento.

Logo após a deposição, as amostras foram levadas a uma estufa a vácuo (*Nova Ética*) (**Figura 3.22**) para a evaporação do solvente. As amostras foram mantidas na estufa por 10 min a uma temperatura de 50 °C. A temperatura e o tempo usados

foram estabelecidos segundo trabalhos anteriores (Deng et al., 2012; Ebert & Bhushan, 2012; He et al., 2011; Wang & Bhushan, 2015).

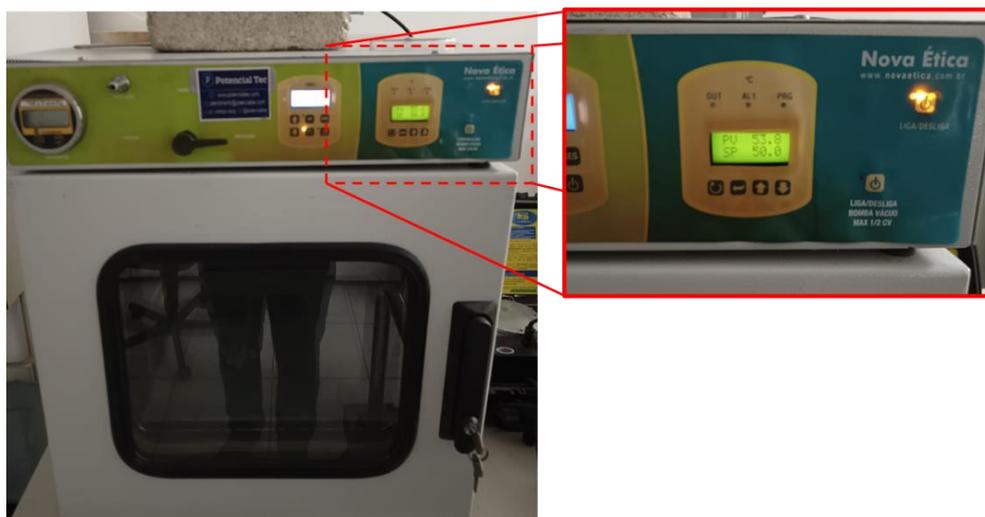


Figura 3.22. Estufa a vácuo *Nova Ética*. Mantida a 50 °C durante a preparação das amostras.

Como descrito anteriormente, na seção de conceitos fundamentais, os compostos fluorados geralmente possuem baixa aderência e para uma fixação eficaz requerem que o substrato seja quimicamente ativado antes de sua deposição. Assim, o tratamento por UVO foi usado para criar grupos hidroxila ativos (-OH) na superfície de modo a formar ligações covalentes com o composto fluorado.

A exposição UVO foi gerada a partir de uma lâmpada ultravioleta produtora de ozônio (18,4 W, Modelo G18T5VH, *Atlantic Ultraviolet Co.*), com capacidade de emissão de 5,8 W a 254 nm, 0,4 W a 185 nm e geração de 1,6 g/h de ozônio em condições ambientais. A fim de aumentar a intensidade do UV, uma câmara UVO foi fabricada e as amostras foram colocadas bem próximas da lâmpada (cerca de 5 cm) e em um local bem abaixo dessa. A câmara UVO foi desenvolvida com base nos projetos de câmara UV da *Cienlab*. As dimensões da câmara UV foram adaptadas para a fixação da lâmpada G18T5VH e os elementos necessários para o seu funcionamento, como reator eletrônico (120-277 V, Modelo 10-0210 da *Surelite*) e soquetes de pino simples com extremidades fixa e variável (*Steadfast*), foram empregados. A câmara foi produzida em aço SAE 1020, mas nada impede que outros materiais sejam empregados. A **Figura 3.23** apresenta uma ilustração esquemática da câmara UVO desenvolvida. Mais detalhes do projeto da câmara UVO podem ser encontrados em (A. Pereira & d'Almeida, 2024d).

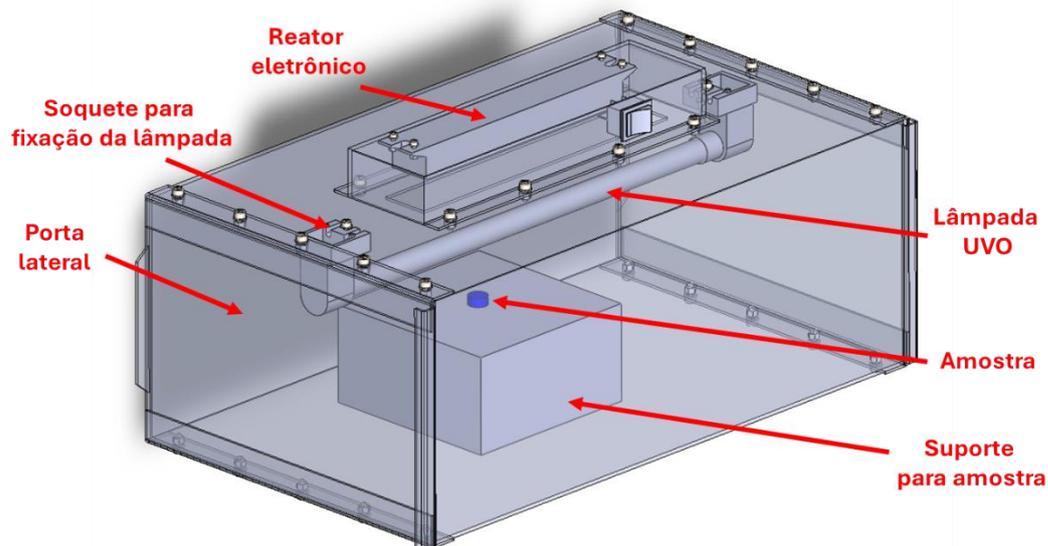


Figura 3.23. Ilustração esquemática da câmara UVO desenvolvida.

As amostras ativadas foram então fluoradas via deposição química de vapor (Brown & Bhushan, 2016c). Uma gota de tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano (*Sigma-Aldrich*) foi depositada por vapor na amostra usando recipiente hermético de vidro. A amostra foi fixada na tampa do recipiente por meio de uma fita adesiva dupla-face com a superfície ativada e revestida voltada para baixo, enquanto uma gota do fluorossilano ($\cong 1$ mL) foi transferida para o fundo do recipiente com o auxílio de uma micropipeta. A amostra foi deixada nessa configuração por pelo menos 6 h, de forma que todo o fluorossilano pudesse evaporar e recobrir uniformemente a amostra. A **Figura 3.24** apresenta uma imagem esquemática da configuração empregada. Os recipientes de vidro tinham 4 cm de diâmetro e 5 cm de altura, acomodando adequadamente uma amostra.



Figura 3.24. Imagem esquemática da configuração empregada para deposição química de vapor de fluorossilano sobre as amostras.

Concluída as etapas de produção do revestimento de NPs/ligante, deposição por spray, ativação por UVO e fluoração, as amostras foram armazenadas em um dessecador. Para a preservação da superfície revestida, em todo o momento, as amostras foram mantidas no dessecador, sendo retiradas apenas para a condução dos ensaios de caracterização.

Além da produção de amostras de PA 6 revestidas por NPs/ligante, ativada por UVO e fluorada, também foram produzidas amostras somente revestidas por NPs/ligante, revestidas por NPs/ligante e fluorada sem ativação por UVO, somente fluoradas e ativadas por UVO e fluoradas. A **Tabela 3.1** resume todas as combinações produzidas, além da amostra de PA 6 como recebida.

É importante destacar que antes da caracterização das diferentes combinações, um planejamento de experimentos foi conduzido de forma a encontrar o tamanho de nanopartícula e a razão entre nanopartícula e ligante ótimos para a maximização da repelência da superfície. Considerando os valores ótimos, as combinações, contendo o revestimento de nanopartículas, foram produzidas.

Tabela 3.1. Descrição de todas as combinações de superfície produzidas na PA 6.

Código	Descrição
CR	PA 6
A	PA 6 + NPs/ligante + Ativação UVO + Fluorosilano
B	PA 6 + NPs/ligante
C	PA 6 + NPs/ligante + Fluorosilano
D	PA 6 + Fluorosilano
E	PA 6 + Ativação UVO + Fluorosilano

3.3.2. Otimização da superfície anfifóbica

Com o objetivo de otimizar o processo de fabricação e entender os efeitos e contribuições do tamanho das partículas e da proporção nanopartícula/ligante sobre a anfifobicidade da superfície de PA 6, a metodologia de superfície de resposta (RSM – *Response Surface Methodology*) foi aplicada.

A RSM é uma técnica de otimização baseada em planejamento experimental capaz de fornecer informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo envolvido nas técnicas de tentativa e erro. Esta pode ser aplicada a qualquer número de fatores, assim como empregada para modelar várias repostas ao mesmo tempo (Rodrigues & Iemma, 2014).

A RSM pode ser dividida em cinco etapas: (i) planejamento de experimentos, (ii) execução de ensaios, (iii) modelagem, (iv) análise dos resíduos e (v) construção de superfície de resposta.

3.3.2.1. Planejamento de experimentos

Na etapa de planejamento de experimentos, lida-se com o planejamento de ensaios de uma forma controlada, visando maximizar as informações obtidas com o mínimo de experimentos possíveis. No presente trabalho, seguiu-se um planejamento composto central.

Um planejamento composto central ou delineamento composto central rotacional (DCCR) pode ser definido como um planejamento em estrela (**Figura 3.25**), em que são adicionados pontos axiais a um planejamento fatorial 2^k , onde k é o número de fatores a serem estudados (Barros Neto et al., 2010; Rodrigues & Iemma, 2014).

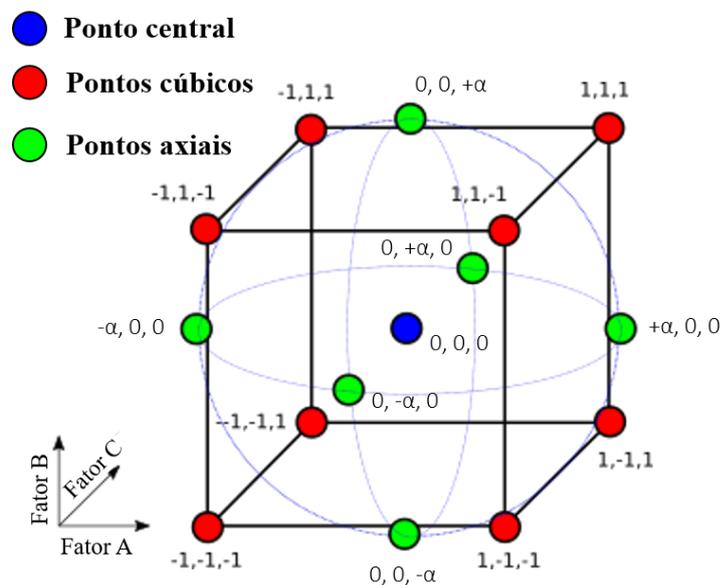


Figura 3.25. Ilustração do espaço de experimentos para um planejamento composto central para três fatores.

Em geral, um planejamento composto central para k fatores, devidamente codificados como (x_1, \dots, x_k) é formado por três partes. A primeira parte é chamada de fatorial (ou cúbica), contendo um total de n_{fat} pontos de coordenadas $x_i = -1$ ou $x_i = +1$, para todos os $i = 1, \dots, k$. Uma segunda parte axial (ou em estrela), formada por $n_{ax} = 2k$ pontos com todas as coordenadas nulas, exceto uma, que é igual a um certo valor α (ou $-\alpha$). E uma terceira parte formada por um total de

n_{cent} ensaios realizados no ponto central, onde, é claro, $x_1 = \dots x_k = 0$. Para o delineamento de um planejamento composto central precisa-se definir como será cada uma das três partes supracitadas, assim como a janela de experimentação e as repostas a serem investigadas (Barros Neto et al., 2010; Rodrigues & Iemma, 2014).

A definição e o número dos pontos cúbicos é uma consequência direta do problema que se deseja otimizar e dos fatores envolvidos no processo. Como no presente trabalho deseja-se otimizar a repelência de uma superfície polimérica, como fatores principais elegeram-se aqueles de maior influência no processo de fabricação do revestimento, tais como o tamanho das nanopartículas (SNP) e a razão entre nanopartícula/ligante (PB), totalizando quatro pontos cúbicos ($n_{fat} = 4$).

De posse do número de fatores investigados ($k = 2$), o número de pontos axiais foi definido ($n_{ax} = 4$). Pontos axiais do tipo $\pm\alpha$, onde $\alpha = (2^k)^{1/4} = 1,41$, foram usados para garantir a rotabilidade do planejamento, i.e., a mesma precisão na previsão da resposta em todos os pontos situados numa dada esfera com centro no próprio centro do planejamento (Barros Neto et al., 2010).

As repetições de experimentos no ponto central são importantes para fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista (Barros Neto et al., 2010; Rodrigues & Iemma, 2014). Devido a ocupação dos equipamentos do laboratório e ao tempo envolvido para a preparação do revestimento, sua aplicação sobre a superfície, ativação e fluoração, a execução dos experimentos foi dividida em quatro dias. De forma a se ter um controle sobre a variabilidade do processo, uma combinação de ponto central foi executada em cada um dos dias, totalizando quatro ensaios no ponto central ($n_{cent} = 4$). A execução do restante dos ensaios foi realizada de maneira aleatória, visando minimizar possíveis efeitos de variáveis imprevistas ou incontroláveis sobre a relação entre os fatores e as respostas

A definição da janela de experimentação foi baseada em trabalhos anteriores que usaram o método nanopartícula + polímero para a obtenção de uma superfície superanfifóbica e na limitação da possibilidade de aquisição dos materiais (Bhushan, 2018a; Bhushan & Martin, 2018; Brown & Bhushan, 2016b). A **Tabela 3.2** resume os fatores e os níveis investigados pelo DCCR.

Tabela 3.2. Valores usados no DCCR para a construção da matriz de experimentos.

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41
Tamanho nanopartículas [nm]	30	50	100	150	170
Razão nanopartícula/ligante [mg/mg]	1,0	1,4	2,5	3,6	4,0

A otimização da anfifobicidade está atrelada a maximização da capacidade de repelência da superfície a água e ao óleo. Não há um líquido padrão para a medição da molhabilidade quanto ao óleo. Alguns autores classificam a superfície como oleofóbica diante de medições com o diiodometano, outros usam o etilenoglicol e ainda outros usam o hexadecano (Brown & Bhushan, 2016a; Haynes, 2016; Hsieh et al., 2009; Wang & Bhushan, 2015). Dentre os líquidos destacados, como o hexadecano é aquele que possui a menor tensão superficial (**Tabela 3.3**), i.e., mais difícil de repelir, este foi escolhido como representante do óleo. Assim, o ângulo de contato foi definido como resposta principal a ser otimizada e como líquidos de prova, foram empregados água deionizada e hexadecano, respectivamente.

Tabela 3.3. Tensão superficial de líquidos tipicamente usados para a avaliação da repelência em superfícies (Bhushan, 2018a; Haynes, 2016; Martin et al., 2017).

Líquido	Tensão superficial [mN/m]	Líquido	Tensão superficial [mN/m]
Água	71,99	Dodecano	25,35
Diiodometano	50,80	Ciclohexano	24,95
Etilenoglicol	47,70	Decano	23,37
Óleo de colza	35,00	Metanol	22,70
Óleo de amendoim	32,23	Etanol	22,10
Azeite	32,03	Octano	21,14
Óleo de soja	29,43	Hexano	18,43
Xileno	28,47	Pentano	15,48
Hexadecano	27,05	Óleos de silicone	16 - 20,00
Tetradecano	26,13	Perfluorohexano	10,00

Como bem se sabe, a medição apenas do ângulo de contato estático (CA_{stat}) é insuficiente para caracterizar de forma adequada a molhabilidade de uma

superfície (Drelich, 2013; Drelich, 2019; Huhtamäki et al., 2018; Marmur et al., 2017). Assim, além de ensaios de molhabilidade estáticos, foram conduzidos ensaios de molhabilidade quasi-estáticos, de forma a obter os ângulos de contato de avanço (CA_{adv}) e de recuo (CA_{rec}) e a histerese do ângulo de contato (ΔCA).

A **Tabela 3.4** resume a matriz de experimentos, contendo ao total 12 ensaios ($n_{fat} + n_{ax} + n_{cent}$). Cada ensaio/ linha da matriz de experimentos corresponde a uma nova batelada de preparo de revestimento, aplicação, ativação e fluoração, usando-se a combinação de níveis de fatores destacada, inclusive para as repetições executadas no ponto central. Ao menos cinco amostras foram produzidas para cada ensaio/linha da matriz de experimentos.

É importante destacar que devido a conhecida variabilidade na medição do ângulo de contato, as respostas inseridas na matriz de experimentos resultaram de um conjunto de medições. Para o ângulo de contato estático (CA_{stat}), por demandar menos tempo e pelo processo de medição ser mais simples, pelo menos seis medições em locais distintos da superfície de cada amostra produzida foram realizadas, sendo as respostas inseridas na matriz de experimentos correspondentes a média de todas as medições executadas. Para o ângulo de contato de avanço (CA_{adv}), de recuo (CA_{rec}) e histerese do ângulo de contato (ΔCA), devido ao processo de medição ser mais laborioso, com base nos resultados de ângulo de contato estático (CA_{stat}), três amostras representativas de cada combinação foram avaliadas, sendo executadas pelo menos cinco medições em locais distintos da superfície de cada amostra. Nesse caso, as respostas inseridas na matriz de experimento resultaram da aplicação do método HPDSA. Os eventos de aceleração da linha de contato tripla foram identificados, sendo realizada uma análise estatística para a obtenção da medição mais representativa para cada resposta.

O DCCR é uma das estratégias de planejamento de experimentos que oferecem o menor número de ensaios quando se considera até 3 fatores. Diante do presente problema, caso um planejamento fatorial completo fosse escolhido, considerando um mesmo espaço de experimentação a ser estudado, ou seja, 5 níveis e 2 fatores, e o mesmo número de repetições, ao invés de 12 experimentos no total, 96 ensaios teriam de ser conduzidos.

Tabela 3.4. Matriz de experimentos.

Ensaio	Ordem	Tamanho NPs [nm]	Razão NPs/ligante [mg/mg]	CA_{stat}		CA_{adv}		CA_{rec}		ΔCA	
				Água	Hexadecano	Água	Hexadecano	Água	Hexadecano	Água	Hexadecano
1	4	-1	-1	$(CA_{stat})_{wat1}$	$(CA_{stat})_{hex1}$	$(CA_{adv})_{wat1}$	$(CA_{adv})_{hex1}$	$(CA_{rec})_{wat1}$	$(CA_{rec})_{hex1}$	$(\Delta CA)_{wat1}$	$(\Delta CA)_{hex1}$
2	7	+1	-1	$(CA_{stat})_{wat2}$	$(CA_{stat})_{hex2}$	$(CA_{adv})_{wat2}$	$(CA_{adv})_{hex2}$	$(CA_{rec})_{wat2}$	$(CA_{rec})_{hex2}$	$(\Delta CA)_{wat2}$	$(\Delta CA)_{hex2}$
3	11	-1	+1	$(CA_{stat})_{wat3}$	$(CA_{stat})_{hex3}$	$(CA_{adv})_{wat3}$	$(CA_{adv})_{hex3}$	$(CA_{rec})_{wat3}$	$(CA_{rec})_{hex3}$	$(\Delta CA)_{wat3}$	$(\Delta CA)_{hex3}$
4	10	+1	+1	$(CA_{stat})_{wat4}$	$(CA_{stat})_{hex4}$	$(CA_{adv})_{wat4}$	$(CA_{adv})_{hex4}$	$(CA_{rec})_{wat4}$	$(CA_{rec})_{hex4}$	$(\Delta CA)_{wat4}$	$(\Delta CA)_{hex4}$
5	2	-1,41	0	$(CA_{stat})_{wat5}$	$(CA_{stat})_{hex5}$	$(CA_{adv})_{wat5}$	$(CA_{adv})_{hex5}$	$(CA_{rec})_{wat5}$	$(CA_{rec})_{hex5}$	$(\Delta CA)_{wat5}$	$(\Delta CA)_{hex5}$
6	1	+1,41	0	$(CA_{stat})_{wat6}$	$(CA_{stat})_{hex6}$	$(CA_{adv})_{wat6}$	$(CA_{adv})_{hex6}$	$(CA_{rec})_{wat6}$	$(CA_{rec})_{hex6}$	$(\Delta CA)_{wat6}$	$(\Delta CA)_{hex6}$
7	5	0	-1,41	$(CA_{stat})_{wat7}$	$(CA_{stat})_{hex7}$	$(CA_{adv})_{wat7}$	$(CA_{adv})_{hex7}$	$(CA_{rec})_{wat7}$	$(CA_{rec})_{hex7}$	$(\Delta CA)_{wat7}$	$(\Delta CA)_{hex7}$
8	8	0	+1,41	$(CA_{stat})_{wat8}$	$(CA_{stat})_{hex8}$	$(CA_{adv})_{wat8}$	$(CA_{adv})_{hex8}$	$(CA_{rec})_{wat8}$	$(CA_{rec})_{hex8}$	$(\Delta CA)_{wat8}$	$(\Delta CA)_{hex8}$
9	3	0	0	$(CA_{stat})_{wat9}$	$(CA_{stat})_{hex9}$	$(CA_{adv})_{wat9}$	$(CA_{adv})_{hex9}$	$(CA_{rec})_{wat9}$	$(CA_{rec})_{hex9}$	$(\Delta CA)_{wat9}$	$(\Delta CA)_{hex9}$
10	6	0	0	$(CA_{stat})_{wat10}$	$(CA_{stat})_{hex10}$	$(CA_{adv})_{wat10}$	$(CA_{adv})_{hex10}$	$(CA_{rec})_{wat10}$	$(CA_{rec})_{hex10}$	$(\Delta CA)_{wat10}$	$(\Delta CA)_{hex10}$
11	9	0	0	$(CA_{stat})_{wat11}$	$(CA_{stat})_{hex11}$	$(CA_{adv})_{wat11}$	$(CA_{adv})_{hex11}$	$(CA_{rec})_{wat11}$	$(CA_{rec})_{hex11}$	$(\Delta CA)_{wat11}$	$(\Delta CA)_{hex11}$
12	12	0	0	$(CA_{stat})_{wat12}$	$(CA_{stat})_{hex12}$	$(CA_{adv})_{wat12}$	$(CA_{adv})_{hex12}$	$(CA_{rec})_{wat12}$	$(CA_{rec})_{hex12}$	$(\Delta CA)_{wat12}$	$(\Delta CA)_{hex12}$

3.3.2.2. Execução dos ensaios

Os líquidos de prova foram adquiridos de empresas terceiras, *Êxodo Científica* (água deionizada) e *Neon* (hexadecano), e recebidos em recipiente plástico. Sabe-se que dependendo do tempo de contato do líquido com o plástico e das condições ambientais, pode haver desprendimento de cargas/aditivos do polímero, contaminando e modificando as propriedades do líquido. Assim, antes da condução dos ensaios de molhabilidade, a tensão superficial dos líquidos de prova (γ_{lv}) foi verificada. Ensaios de gota pendente foram conduzidos usando-se a solução ZeDrop, sendo o ZeDropACT empregado para a condução dos ensaios e captura de imagens e o ZeDropEVAL e *Giada* usados para análise da forma da gota e medição de γ_{lv} . Teve-se dificuldade na condução dos ensaios com o hexadecano devido a sua baixa tensão superficial. O hexadecano tendeu a “subir” pela agulha, dificultando a formação de uma gota bem desenvolvida. Mesmo assim, os valores obtidos de γ_{lv} , para ambos os líquidos prova ($(\gamma_{lv})_{wat} = 72,45 \pm 0,05$ mN/m e $(\gamma_{lv})_{hex} = 26,84 \pm 0,49$ mN/m), foram próximos aos da literatura (**Tabela 3.3**), confirmando a pureza destes.

Os ensaios de molhabilidade foram conduzidos usando-se a solução ZeDrop, sendo os ensaios realizados e imagens da gota capturadas por meio do uso do ZeDropACT e a análise da forma da gota e medição dos ângulos de contato efetuados por meio do emprego do ZeDropEVAL. Tentou-se manter as mesmas condições de ensaio para toda a matriz de experimentos. Para a captura das imagens, uma magnificação de 6x foi empregada para uma melhor identificação dos pontos de contato triplo e determinação da linha de base. Todas as medições foram realizadas em laboratório com condições ambientais controladas, sendo a temperatura e a umidade relativa mantidas em torno de $18,1 \pm 0,3$ °C e $40,0 \pm 0,3\%$, respectivamente.

Em relação a medição de CA_{stat} , a ponta da agulha foi mantida a uma altura de $4,5 \pm 0,2$ mm da superfície do substrato sólido. O volume da gota foi elevado até que a gota se desprendesse da ponta da agulha. Com isso, o volume da gota usado para a medição do CA_{stat} para a água deionizada foi de 17 ± 1 µL, enquanto para o hexadecano foi de 8 ± 1 µL. Após o contato dos líquidos de prova com a superfície do substrato sólido, esperou-se 10 segundos antes da captura de imagens.

Em relação as medições de CA_{adv} e CA_{rec} , o método de adição/subtração do volume da gota foi empregado. Ensaios contínuos de gota séssil foram conduzidos. Inicialmente uma gota pendente de volume de partida ($volGotaStart$) foi formada na ponta da agulha. A agulha foi movimentada em direção a superfície do substrato sólido de modo a transferir a gota, formando assim uma gota séssil. Aumentou-se o volume da gota até um volume inicial para a condução do procedimento de avanço ($volGotaAdvIni$). Antes do início do procedimento de avanço, esperou-se o tempo necessário ($tEsperaAdv$) para o equilíbrio da gota. Durante o procedimento de avanço, o volume da gota foi aumentado a uma vazão constante ($taxaDepAdv$) até que se atingisse um volume máximo de gota para o avanço ($volGotaAdvMax$), sendo concomitantemente capturadas imagens da gota ($nImagesAdv$). Concluído o procedimento de avanço, o volume da gota foi ajustado para o início do procedimento de recuo ($volGotaRecIni$). Igualmente ao procedimento de avanço, antes do início do procedimento de recuo, esperou-se o tempo necessário para o equilíbrio da gota ($tEsperaRec$). Durante o procedimento de recuo, o volume da gota foi reduzido a uma vazão constante ($taxaDepRec$) até que se atingisse um volume final de recuo ($volGotaRecEnd$), sendo simultaneamente capturadas imagens da gota ($nImagesRec$).

A **Tabela 3.5** resume os parâmetros experimentais usados na condução dos ensaios contínuos de gota séssil.

Tabela 3.5. Resumo dos parâmetros experimentais usados na condução dos ensaios contínuos de gota séssil.

Parâmetros	Água deionizada	Hexadecano
$volGotaStart$ [μL]	10	7
$volGotaAdvIni$ [μL]	10	7
$volGotaAdvMax$ [μL]	32	30
$taxaDepAdv$ [$\mu\text{L/s}$]	0,1	0,1
$tEsperaAdv$ [s]	10	10
$nImagesAdv$	300	300
$volGotaRecIni$ [μL]	32	30
$volGotaRecEnd$ [μL]	3	0
$taxaDepRec$ [$\mu\text{L/s}$]	0,1	0,1
$tEsperaRec$ [s]	10	10
$nImagesRec$	300	300

A variação de volume da gota durante o recuo foi suficiente para o alcance efetivo de recuo da gota. A histerese do ângulo de contato foi obtida pela diferença

entre o ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato de recuo ($\Delta CA = CA_{adv} - CA_{rec}$).

3.3.2.3. Modelagem

A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) às repostas obtidas com o planejamento experimental (Barros Neto et al., 2010). Tipicamente, um modelo de segunda ordem é escolhido, pois esse possui vantagens intrínsecas que o tornam amplamente empregado como função de ajuste para a descrição do comportamento de dados experimentais (Gomes & Awruch, 2004; Myers et al., 2016).

Assim, para a análise, admitiu-se que a superfície de resposta na região investigada é uma função quadrática dos fatores, e que, portanto, a resposta pode ser estimada pelo seguinte modelo quadrático completo:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.10)$$

onde y é a resposta, x_i e x_j são variáveis independentes (i e j variam de 1 a k parâmetros usados para descrever a resposta), β_0 é o termo de interceptação, β_i representa os coeficientes dos termos lineares, β_{ii} representa os coeficientes dos termos quadráticos, β_{ij} representa os coeficientes dos termos de interação e ε é o resíduo associado aos experimentos (Barros Neto et al., 2010).

No total, quatro modelos foram ajustados para cada líquido de prova, sendo cada um deles usado para descrever o comportamento de um ângulo de contato de interesse, i.e., ângulo de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), de recuo (CA_{rec}) ou histerese do ângulo de contato (ΔCA), em termos das variáveis independentes (fatores) em estudo, i. e. , tamanho das nanopartículas (SNP) e razão partícula-ligante (PB).

Os modelos foram ajustados usando-se o método dos mínimos quadrados. Tentou-se aproximar ao máximo o modelo do comportamento dos dados experimentais, localizando a combinação de parâmetros em que a soma dos quadrados dos resíduos fosse mínima (Barros Neto et al., 2010; Devore, 2016).

3.3.2.4. Análise dos Resíduos

O exame dos resíduos é fundamental para que se possa avaliar a qualidade do ajuste de qualquer modelo. O método quantitativo mais usado para isso, empregado no presente trabalho, é a Análise de Variância (ANOVA) (Barros Neto et al., 2010).

Na ANOVA, a dispersão é avaliada e geralmente dividida em três componentes: (i) a soma dos quadrados de todas as flutuações de observação em relação à média, denominada de soma quadrática total (SQ_{Tot}) e interpretada como a quantidade total de variação nos valores observados para a resposta, (ii) a soma dos quadrados devido ao ajuste do modelo matemático, chamada de soma quadrática da regressão (SQ_{Reg}) e interpretada como a quantidade de variação total explicada pelo modelo, e (iii) a soma dos quadrados devido aos resíduos produzidos pelo modelo, chamada de soma quadrática dos resíduos (SQ_{Res}) e interpretada como a parte da variação das repostas em torno da média que o modelo não consegue reproduzir (Barros Neto et al., 2010; Bezerra et al., 2008; Myers et al., 2016).

Caso se tenha realizado replicadas durante o experimento, a soma quadrática dos resíduos pode ser ainda decomposta em dois termos: (i) a soma quadrática devido ao erro puro (SQ_{Ep}), que dá uma medida do erro aleatório, e (ii) a soma quadrática devido à falta de ajuste (SQ_{Faj}), que fornece uma medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas. O cálculo da SQ_{Ep} não possui relação com o modelo, portanto, não depende das suas estimativas, refletindo apenas a dispersão das repostas repetidas em torno de suas próprias médias. Ao contrário, a SQ_{Faj} depende do modelo e será tanto maior quanto mais as estimativas para um dado nível se desviarem da resposta média correspondente (Barros Neto et al., 2010; Devore, 2016; Myers et al., 2016).

Cada soma quadrática está associada a um certo número de graus de liberdade (GL) que indica quantos valores independentes envolvendo as observações são necessários para determiná-la. Dividindo-se as somas quadráticas pelos seus respectivos números de grau de liberdade, obtém-se as médias quadráticas (MQ) (Barros Neto et al., 2010).

Dentro de certas suposições, pode-se dar às médias quadráticas uma interpretação estatística, permitindo submetê-las a testes e utilizá-las para calcular intervalos de confiança. Considerando que: (i) a variância dos erros é constante ao

longo de toda a faixa estudada (homoscedasticidade dos resíduos), (ii) os erros correspondentes às repostas observadas em valores diferentes da variável independente não são correlacionados e (iii) os erros seguem uma distribuição normal; uma avaliação de significância estatística foi realizada usando-se o teste F (Barros Neto et al., 2010).

Um valor F foi calculado para a regressão do modelo, assim como para cada um de seus termos, por meio da razão da respectiva média quadrática pela média quadrática dos resíduos. Caso o valor F calculado seja superior a um valor F crítico (F_{crit}), dependente do número de graus de liberdade da regressão, do número de graus de liberdade do resíduo e do nível de confiança adotado, o modelo ou termo em análise é dito significativo. Um modelo significativo indica que o comportamento dos dados experimentais pode ser adequadamente descrito pelo modelo adotado, enquanto um termo significativo, sinaliza que sua contribuição é importante para descrever a resposta avaliada (Barros Neto et al., 2010; Rodrigues & Iemma, 2014).

O nível de confiança varia de acordo com o interesse e a exigência do pesquisador, devendo ser fixado a priori. Um valor bem aceito universalmente, empregado no presente trabalho, é de 0,95, ou em termos de porcentagem 95%. Com base nesse valor, o nível de significância (α) pode ser definido, sendo o complemento unitário do nível de confiança, i.e., 0,05 ($1 - \alpha = 0,95$) (Rodrigues & Iemma, 2014).

Além do teste F, foram usados também como indicadores para verificar a adequação do modelo e as premissas para a condução da ANOVA, o coeficiente de determinação (R^2) e gráficos de diagnóstico (Barros Neto et al., 2010; Devore, 2016).

O coeficiente de determinação (R^2) foi obtido pela razão entre a soma quadrática dos resíduos e a soma quadrática total ($R^2 = SQ_{Res}/SQ_{Tot}$). Esse coeficiente é interpretado como a proporção na variação da resposta observada que pode ser explicada pelo modelo. O valor de R^2 varia de 0 até 1. Quanto mais próximo de 1, melhor será o ajuste do modelo às repostas observadas (Barros Neto et al., 2010; Devore, 2016).

Os gráficos de diagnóstico são gráficos básicos recomendados para verificar a validade e utilidade do modelo (Devore, 2016). No presente trabalho, os seguintes

gráficos de diagnóstico foram empregados: (i) gráfico normal de probabilidade dos resíduos, (ii) gráfico de dispersão dos resíduos e (iii) gráfico de regressão.

Um exame da distribuição dos resíduos ajuda a verificar se não há nada de errado com o modelo ou com os dados experimentais e se as suposições empregadas para as análises estatísticas (homoscedasticidade e normalidade) são válidas (Barros Neto et al., 2010). Para uma melhor avaliação dos gráficos de resíduos, os resíduos foram padronizados pela divisão de cada resíduo pelo seu desvio padrão estimado (Devore, 2016).

Nenhum gráfico de resíduo deve mostrar qualquer padrão discernível. No gráfico normal de probabilidade, os resíduos devem se aproximar de uma linha reta, enquanto no gráfico de dispersão, os resíduos devem se distribuir aleatoriamente em torno de 0 (Chambers et al., 2018). No caso de resíduos padronizados, os valores dos resíduos devem ficar entre -2 e +2, i.e., até dois desvios padrão do valor esperado, 0 (Devore, 2016).

O gráfico de regressão (valores preditos versus valores observados) oferece uma avaliação visual adicional sobre quão eficaz é o modelo para fazer previsões. Se este gráfico apresentar pontos próximos à reta de 45° ($Y = X$), tem-se mais um indício que o modelo estimado é capaz de fornecer previsões adequadas dentro da janela experimental investigada (Devore, 2016).

3.3.2.5. Construção da superfície de resposta

De posse do modelo ajustado e da confirmação de sua adequação para descrever o processo dentro da janela experimental investigada, pode-se então esboçar a superfície de resposta.

A construção da superfície de resposta permite identificar, de uma forma visual, o efeito dos fatores sobre a resposta, assim como a região de otimização. No presente trabalho, a fim de tornar mais clara a interpretação dos resultados, além de superfícies de resposta, gráficos de contorno também foram traçados.

3.3.3. Caracterização do material

A fim de caracterizar o efeito/contribuição de cada etapa envolvida na produção da superfície superanfifóbica (NPs/ligante, ativação por UVO e

fluorosilanização), amostras obtidas das combinações destacadas na **Tabela 3.1** foram submetidas a diversos ensaios. Características da superfície como composição química, topografia, espessura, molhabilidade e autolimpeza foram mensuradas. A **Tabela 3.6** resume os ensaios conduzidos, assim como as propriedades aferidas e os equipamentos usados. Nas subseções seguintes, detalham-se os ensaios.

Tabela 3.6. Ensaios conduzidos para a caracterização do efeito de cada etapa envolvida na produção da superfície superanfifóbica.

Ensaio	Caracterização	Equipamento
Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	Análise da composição química e identificação de grupos funcionais	Spectrum Two (<i>Perkin Elmer</i>)
Perfilometria de contato	Topografia e espessura do revestimento	Perfilômetro DektakXT (<i>Bruker</i>)
Molhabilidade	Repelência a líquidos e mobilidade de gota	Goniômetro ZeDrop
Autolimpeza	Capacidade do líquido rolar sobre a superfície e coletar contaminantes	Câmara de contaminação + Aparato de limpeza

3.3.3.1.

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Diante de tudo destacado, a avaliação da composição química da superfície foi realizada via análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o uso do modo ATR. O equipamento empregado foi o espectrômetro da *Perkin Elmer* - Spectrum Two com acessório de ponta de diamante (**Figura 3.26**). Os espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier foram coletados na região do infravermelho médio (4000–400 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} .

A identificação da composição química das superfícies foi realizada por meio de buscas em bibliotecas de espectro IR e em artigos científicos. Alterações na

composição química entre as combinações puderam ser identificadas por meio da comparação direta dos espectros IR obtidos.



Figura 3.26. Espectrômetro FTIR Spectrum Two (*Perkin Elmer*).

3.3.3.2. Perfilometria de contato

A topografia resultante da superfície, assim como a espessura do revestimento foram examinados usando o perfilômetro de contato DektaXT da *Bruker* (**Figura 3.27**). Esse equipamento permite medir variações de altura ao longo de uma superfície. A medida é realizada eletronicamente movendo uma ponteira de diamante sobre a superfície da amostra de acordo com um comprimento de varredura, velocidade e força, programadas pelo usuário.

Para a análise da topografia resultante, devido a inerente demora da técnica para a obtenção de uma resolução diminuta, não foi possível executar uma varredura que compreendesse toda a superfície da amostra. Assim, ainda de maneira a obter resultados que caracterizassem, de uma forma geral, a topografia da superfície, mapas de varredura menores ($1 \times 1 \text{ mm}^2$) foram realizados em diferentes regiões da superfície. Três mapas foram adquiridos para cada amostra. A movimentação da ponteira de contato foi configurada de tal forma a obter uma resolução de $0,33 \mu\text{m}$ entre pontos de medições e $10 \mu\text{m}$ entre traços. A ponteira usada possuía raio igual a $12,5 \mu\text{m}$, sendo aplicada uma força de 3 mg ao longo de todo o ensaio.



Figura 3.27. (a) Perfilômetro de contato DektaXT (Bruker).

De forma a sintetizar os dados colhidos, estes foram exportados para o *Gwyddion*, *software* livre para a visualização e análise de dados de técnicas que usam sondas para varredura, obtendo-se resultados estatísticos descritivos e mapas 2D e 3D da topografia da superfície. O *Gwyddion* permite a avaliação de diversos parâmetros de rugosidade. Entretanto, no presente estudo, para a comparação da topografia entre diferentes amostras, focou-se na análise dos parâmetros: R_a , R_q , R_t e r .

R_a e R_q são parâmetros de amplitude de descrição geral da rugosidade (Pereira & d'Almeida, 2023). R_a corresponde à rugosidade média e é dado pela média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, enquanto R_q corresponde à rugosidade média quadrática e é definido como a raiz quadrada da média dos quadrados das ordenadas do perfil efetivo em relação à linha média. De forma geral, R_a é o mais empregado para caracterizar a rugosidade da superfície, entretanto é pouco sensível a aparição de defeitos. Devido a elevação ao quadrado, R_q possui maior sensibilidade a irregularidades, sendo aconselhável para superfícies onde a detecção de picos e vales torna-se mais importante (Davim, 2010; Gadelmawla et al., 2002; Whitehouse, 2010).

R_t é um parâmetro de amplitude que possibilita a detecção de características extremas da rugosidade. R_t corresponde à profundidade total da rugosidade, sendo definido como a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo. Dentre os parâmetros de rugosidade que descrevem características extremas da superfície, o R_t é o mais sensível a grandes desvios em relação a linha média (Gadelmawla et al., 2002; Pereira & d’Almeida, 2023; Whitehouse, 2010).

r corresponde ao fator de rugosidade e é dado pela razão entre a área projetada e a área real da superfície. É utilizado como fator de severidade da rugosidade da superfície na equação de Wenzel, para quantificar a contribuição da rugosidade na mudança do ângulo de contato (Wenzel, 1936, 1949).

Além da topografia da superfície, a espessura do revestimento foi avaliada por meio do uso da técnica de degrau (*step technique*) (Muthiah et al., 2013; Wang & Bhushan, 2015). A **Figura 3.28** ilustra esquematicamente o procedimento adotado para a medição da espessura do revestimento.

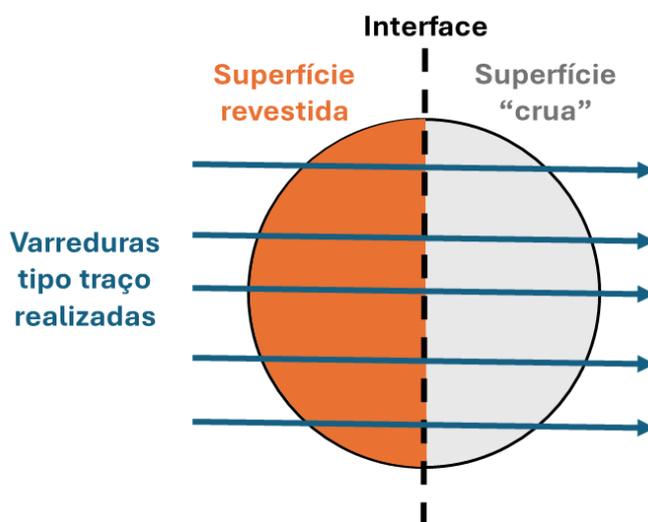


Figura 3.28. Ilustração esquemática da técnica de degrau e da varredura realizada para a medição da espessura do revestimento.

Antes da aplicação do revestimento, metade da amostra foi coberta com fita adesiva. Após a obtenção da superficial final, a fita foi removida, criando um degrau. Então, para a medição da espessura do revestimento, traços foram conduzidos transversalmente ao degrau com o perfilômetro de contato. De forma a obter resultados que caracterizassem a espessura geral do revestimento, 5 traços foram realizados ao longo de toda a interface do degrau para cada amostra, sendo o comprimento do traço de 3 mm. Visando preservar a ponteira do equipamento, os

traços foram conduzidos sempre na direção da superfície revestida para a superfície “crua”.

Para a obtenção da espessura do revestimento, primeiro a posição da interface entre a superfície “crua” e a revestida foi encontrada. Posteriormente, as médias de altura das regiões da superfície “crua” e revestida foram calculadas. Então, a espessura do revestimento foi obtida pela diferença das médias de altura. A **Figura 3.29** exibe um exemplo de gráfico resultante dos dados coletados da varredura tipo traço, destacando a posição da interface e os perfis das superfícies “crua” e revestida com as indicações de altura calculadas.

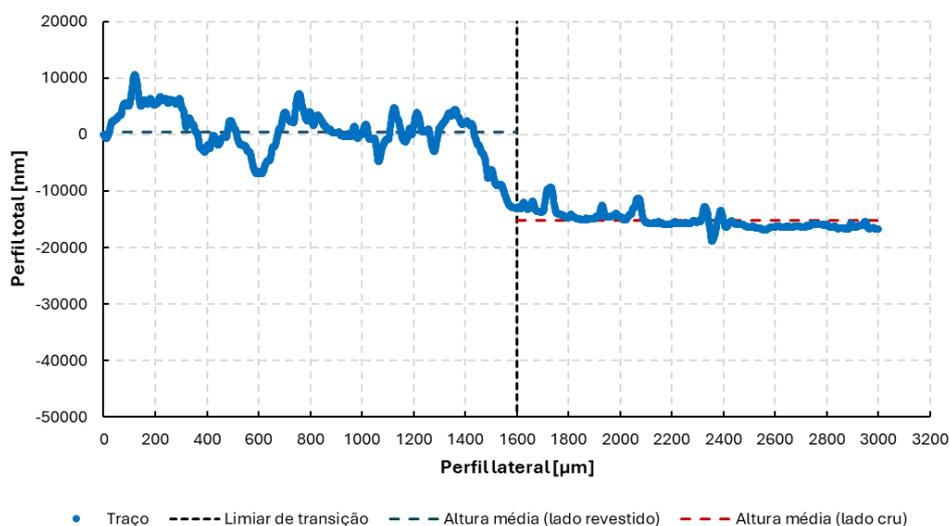


Figura 3.29. Exemplo de gráfico resultante da varredura tipo traço executada transversalmente a interface entre superfície “crua” e revestida.

3.3.3.3. Molhabilidade

Para caracterizar a repelência das superfícies, ensaios de molhabilidade com gotas séssil e inclinada foram realizados. Água deionizada (*Êxodo Científica*) e hexadecano (*Neon*) foram usados como líquidos de prova.

Os ensaios com gota séssil seguiram o mesmo procedimento experimental usado durante a condução do planejamento experimental (otimização da superanfobicidade). Entretanto, devido a discrepância das características das superfícies obtidas para as diferentes combinações investigadas (**Tabela 3.1**), não se conseguiu manter os parâmetros experimentais ao longo de todos os ensaios quasi-estáticos (**Tabelas 3.7 e 3.8**).

Tabela 3.7. Resumo dos parâmetros experimentais empregados durante a execução de ensaio quase-estático envolvendo gota séssil de água deionizada.

Parâmetros de ensaio	Combinações					
	A	B	C	D	E	F
<i>volGotaStart</i> [μL]	10	-	10	10	10	10
<i>volGotaAdvIni</i> [μL]	10	-	10	10	10	10
<i>volGotaAdvMax</i> [μL]	32	-	20	18	25	18
<i>taxaDepAdv</i> [$\mu\text{L/s}$]	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1
<i>tEsperaAdv</i> [s]	10	-	10	10	10	10
<i>nImagesAdv</i>	300	-	300	300	300	300
<i>volGotaRecIni</i> [μL]	32	-	20	18	25	18
<i>volGotaRecEnd</i> [μL]	3	-	3	2	2	2
<i>taxaDepRec</i> [$\mu\text{L/s}$]	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1
<i>tEsperaRec</i> [s]	10	-	10	10	10	10
<i>nImagesRec</i>	300	-	300	300	300	300

Tabela 3.8. Resumo dos parâmetros experimentais empregados durante a execução de ensaio quase-estático envolvendo gota séssil de hexadecano.

Parâmetros de ensaio	Combinações					
	A	B	C	D	E	F
<i>volGotaStart</i> [μL]	7	-	-	7	7	-
<i>volGotaAdvIni</i> [μL]	7	-	-	7	7	-
<i>volGotaAdvMax</i> [μL]	30	-	-	12	25	-
<i>taxaDepAdv</i> [$\mu\text{L/s}$]	0,1	-	-	0,1	0,1	-
<i>tEsperaAdv</i> [s]	10	-	-	10	10	-
<i>nImagesAdv</i>	300	-	-	300	300	-
<i>volGotaRecIni</i> [μL]	30	-	-	12	25	-
<i>volGotaRecEnd</i> [μL]	0	-	-	0	0	-
<i>taxaDepRec</i> [$\mu\text{L/s}$]	0,1	-	-	0,1	0,1	-
<i>tEsperaRec</i> [s]	10	-	-	10	10	-
<i>nImagesRec</i>	300	-	-	300	300	-

Optou-se por fixar a magnificação do sistema de aquisição de imagens (6x), de modo a ter uma maior resolução para a identificação dos pontos de contato triplo. Assim, os parâmetros experimentais foram variados de modo que a gota permanecesse no campo de visão da câmera durante todo o ensaio. Para algumas combinações, foi impossível a conclusão do ensaio com gota séssil, pois a superfície apresentou baixa repelência ao líquido de prova, exibindo a gota um espalhamento excessivo sobre a superfície, inviabilizando a determinação dos ângulos de contato (**Figura 3.30**).

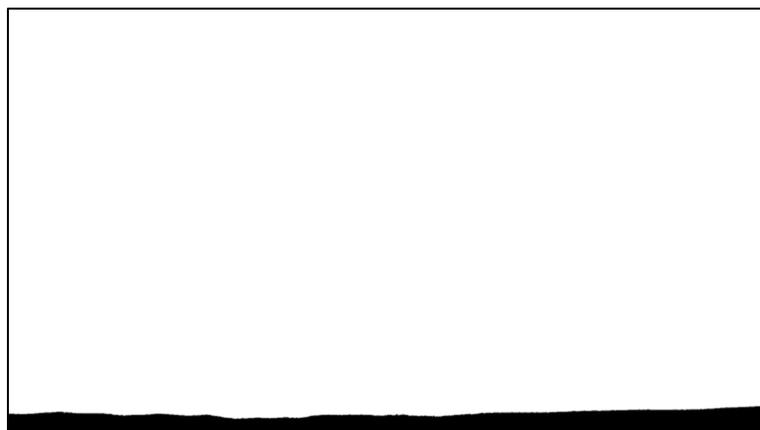


Figura 3.30. Imagem capturada durante ensaio de gota estática usando hexadecano para a combinação B (PA 6 + NPs/ligante).

Adicionalmente aos ensaios com gota séssil, ensaios com gota inclinada foram realizados. Os resultados obtidos com o ensaio com gota inclinada permitem complementar a investigação de molhabilidade, expandindo o conhecimento de repelência da superfície quanto a fenômenos relacionados a adesão e mobilidade da gota.

Os ensaios com gota inclinada foram realizados seguindo o método do plano inclinado e conduzidos em um goniômetro da *Ramé-Hart Instruments Co.*, modelo 590 F3 Series, com acessório de inclinação automática da mesa (**Figura 3.31**). Inicialmente uma gota, de volume controlado ($V_{\text{água}} = 15 \mu\text{L}$ e $V_{\text{hexadecano}} = 8 \mu\text{L}$), foi formada na ponta da agulha. Em seguida, esta foi delicadamente transferida para a superfície do substrato sólido a ser investigada, formando uma gota séssil. Por último, a superfície foi inclinada continuamente, sendo concomitantemente capturadas imagens da gota.

Durante o ensaio com gota inclinada, o substrato sólido foi inclinado desde 0° até 90° , sendo capturadas imagens até o escorregamento macroscópico da gota. De forma a manter a gota próxima da condição de equilíbrio, uma baixa taxa de inclinação foi empregada ($\dot{\alpha} = 0,2 \text{ }^\circ/\text{s}$). Os ângulos de contato de subida (CA_{uphill}) e de descida (CA_{downhill}), assim como o ângulo de escorregamento (α_s), foram obtidos por meio da análise das imagens capturadas com o ZeDropEVAL. Pelo menos cinco repetições, em locais distintos da superfície, foram conduzidas para cada amostra. Os resultados foram analisados usando o método HPDSA. Assim como para o ensaio com gota séssil, não foi possível a conclusão do ensaio com gota inclinada para algumas combinações, devido a um “espalhamento” excessivo

da gota sobre a superfície.



Figura 3.31. Goniômetro automático modelo 590 F3 Series da *Ramé-Hart Instruments Co.* com acessório de inclinação automática da mesa.

3.3.3.4. Autolimpeza

Apesar da histerese de ângulo de contato (ΔCA) e o ângulo de deslizamento (α_s) estarem relacionados indiretamente ao fenômeno da autolimpeza, se faz necessário quantificar e averiguar se as superfícies revestidas realmente apresentam tal propriedade, i.e., diante da deposição de um líquido (comumente água), este ser capaz de interagir com os contaminantes presentes sobre a superfície e arrastá-los para fora dessa, tornando-a “limpa”.

Para a avaliação do fenômeno de autolimpeza, o ensaio de autolimpeza descrito em (Bhushan, 2018b) foi seguido. Resumidamente, o ensaio consiste na contaminação da superfície investigada com partículas do contaminante e em seguida, deposição de gotas de água para a sua limpeza. Ao final, imagens capturadas por microscopia óptica, antes e após a deposição das gotículas de água, são comparadas para a quantificação da capacidade de autolimpeza da superfície.

Dois aparatos tiveram de ser desenvolvidos para a execução do ensaio de autolimpeza: (i) dispositivo de contaminação e (ii) dispositivo de limpeza.

O dispositivo de contaminação é necessário para induzir uma contaminação controlada sobre a superfície. O dispositivo de contaminação é formado por duas

câmaras. A câmara superior contém uma entrada de ar e um recipiente para a acomodação do contaminante, enquanto a amostra é colocada na câmara inferior. As câmaras são separadas por uma divisória removível. O processo de contaminação se inicia com a colocação de partículas de contaminante no recipiente da câmara superior. Em seguida, a válvula de controle do fluxo de ar é aberta, suspendendo as partículas no ar da câmara superior. Após a dispersão das partículas, a divisória entre as câmaras é removida, promovendo a contaminação da superfície da amostra colocada inicialmente na câmara inferior. A **Figura 3.32** apresenta uma imagem do dispositivo de contaminação desenvolvido. Todos os seus componentes foram obtidos por impressão 3D. O projeto do dispositivo de contaminação está disponível gratuitamente em (Pereira & d’Almeida, 2024b).



Figura 3.32. Dispositivo de contaminação.

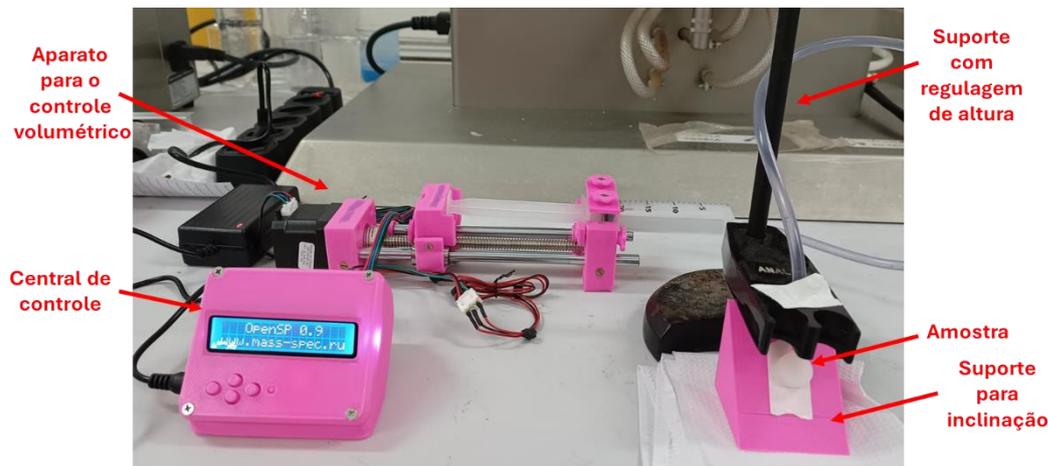
Após a contaminação da superfície, esta necessita ser exposta a gotas de água para a verificação do fenômeno da autolimpeza. Durante a exposição, é necessário que se controle o volume depositado, assim como a altura de deposição e a inclinação da superfície a ser investigada. Para isso, um dispositivo de limpeza foi fabricado. Dois projetos foram usados como base para a fabricação do dispositivo: (i) projeto de Samokin (Samokhin, 2020), para o controle do fluxo de volume depositado, e (ii) projeto de Woodcraft (Woodcraft, 2016), para o controle da inclinação da superfície a ser investigada.

O projeto de Samokin (Samokhin, 2020) contempla tanto um aparato experimental (*hardware*) quanto um programa (*software*), gratuitos, para o controle do volume de deposição de uma seringa. Como pontos de destaque do projeto tem-se a possibilidade do uso de diferentes tipos/tamanhos de seringas convencionais, portabilidade do dispositivo (possibilidade de uso sem a presença de um computador) e disponibilidade de diferentes rotinas de deposição, permitindo não só o controle do volume depositado, mas também da vazão de deposição. O aparato experimental projetado por Samokin funciona na horizontal. De forma a não restringir o seu uso a essa orientação, bicos, de diferentes diâmetros foram projetados para serem usados junto a mangueiras, permitindo maior versatilidade na deposição da gota.

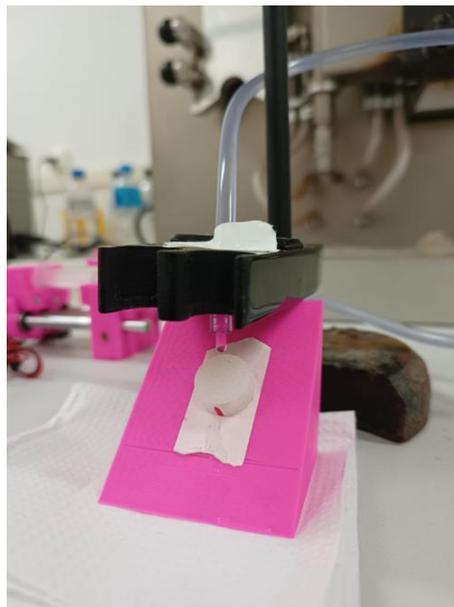
O projeto original de Woodcraft (Woodcraft, 2016) contempla uma mesa/suporte que possibilita o ajuste manual tanto da inclinação quanto da rotação de um determinado objeto. Como no ensaio de autolimpeza não há necessidade de controle da rotação da amostra, adaptações foram realizadas no projeto para o ajuste apenas da inclinação. Conforme o uso, tem-se dificuldade de se estabilizar a inclinação no projeto de mesa/suporte de Woodcraft. Assim, um suporte de inclinação fixa também foi projetado.

A **Figura 3.33** exibe imagens do dispositivo de limpeza fabricado. Para o controle da altura de deposição, um dispositivo de suporte com regulagem de altura foi usado. A maioria dos componentes do dispositivo de limpeza podem ser fabricados por impressão 3D. Maiores detalhes do dispositivo de limpeza podem ser encontrados em (Pereira & d'Almeida, 2024a). Nesta referência encontram-se indicações aos projetos de Samokin e Woodcraft, assim como arquivos referentes as modificações sugeridas.

Como contaminante, partículas de carbeto de silício (SiC) (malha 1000, 10-20 μm) foram usadas, pois se assemelham em tamanho, forma e hidrofobicidade com contaminantes naturais de sujeira (Bhushan, 2018a). Em cada contaminação de superfície, 2 g de partículas de SiC foram colocadas no recipiente. O uso do ar forçado se deu por 10 segundos a uma pressão constante de 300 kPa. Esperou-se 30 segundos, após o fechamento da válvula de controle do ar forçado, para que partículas maiores e os agregados pudessem se assentar na divisória removível. Após a divisória ser removida, deixou-se a amostra exposta a atmosfera contaminada por 30 min.



(a)



(b)

Figura 3.33. (a) Dispositiva de limpeza. (b) Detalhes da formação da gota e limpeza da superfície.

Após a contaminação, as amostras foram levadas imediatamente ao dispositivo de limpeza. Uma seringa de 20 mL e uma mangueira de PVC, convencionais, foram usadas para o transporte do fluido até próximo da superfície da amostra. Um bico de 2 mm de diâmetro foi fixado a extremidade da mangueira para a formação de gotas de tamanho adequado. A limpeza da superfície foi realizada com água durante 2 min (10 mL ao total) com energia cinética quase zero, uma vez que a distância entre a ponta do bico e a superfície foi menor do que 5 mm. O suporte de inclinação fixa (45°) foi usado, sendo a amostra fixada a ele por meio de fita adesiva de dupla face durante toda a limpeza.

Posteriormente a limpeza, com o intuito de remover quaisquer resquícios de água da superfície, as amostras foram levadas a uma estufa de secagem e

esterilização modelo 315 SE (*FANEM*), sendo deixadas lá por pelo menos 10 min a uma temperatura aproximada de 40 °C.

Imagens da superfície da gota, antes da contaminação e após a limpeza, foram adquiridas por meio do uso do microscópio óptico da Zeiss – AxioPlan 2ie equipado com uma câmera CCD. Uma objetiva de 10x foi usada. Devido a sua motorização, o microscópio possibilitou a aquisição de diversas micrografias, permitindo uma investigação de toda a superfície ao longo do percurso da água.

A propensão a autolimpeza foi avaliada tanto de forma qualitativa quanto quantitativa. Qualitativamente, um vídeo foi gravado durante o procedimento de limpeza, revelando características da movimentação da gota sobre a superfície. Quantitativamente, a propensão de autolimpeza da superfície foi relacionada ao número de partículas removidas. Devido a semelhança das partículas de contaminante com a superfície revestida, o processo de contagem de partículas sobre a superfície foi realizado manualmente usando-se a ferramenta *Multi-point* do programa *ImageJ*. A contagem de partículas foi realizada tanto em imagens adquiridas antes da limpeza quanto depois da limpeza, sendo a porcentagem de partículas removidas obtida com base na diferença de contagem de partículas entre essas imagens.

3.4. Resultados e discussões

3.4.1. Otimização da anfifobicidade

A **Tabela 3.9** apresenta a matriz de experimentos preenchida com todas as respostas, i.e., ângulo de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), de recuo (CA_{rec}) e histerese do ângulo de contato (ΔCA). As **Figuras 3.34** e **3.35** exibem as médias e os desvios padrão resultantes dos diferentes ensaios da matriz de experimentos para água deionizada e hexadecano, respectivamente.

Tabela 3.9. Matriz de experimento com as respostas inseridas.

Ensaio	Ordem	Tamanho NPs (SNP) [nm]	Razão NPs/ligante [mg/mg]	(CA_{stat})_{wat} [°]	(CA_{stat})_{hex} [°]	(CA_{adv})_{wat} [°]	(CA_{adv})_{hex} [°]	(CA_{rec})_{wat} [°]	(CA_{rec})_{hex} [°]	(ΔCA)_{wat} [°]	(ΔCA)_{hex} [°]
1	4	50 (-1)	1,4 (-1)	144,33	78,82	137,0	94,0	68,8	30,6	68,2	63,4
2	7	150 (+1)	1,4 (-1)	155,10	82,23	149,9	99,8	76,1	34,5	73,8	65,3
3	11	50 (-1)	3,6 (+1)	144,34	89,76	152,3	111,1	89,2	46,8	63,1	64,4
4	10	150 (+1)	3,6 (+1)	155,19	111,38	156,7	122,3	86,3	52,0	70,3	70,3
5	2	30 (-1,41)	2,5 (0)	146,67	77,43	141,9	91,4	73,0	30,4	69,0	60,9
6	1	170 (+1,41)	2,5 (0)	142,21	92,15	154,6	90,0	87,8	34,5	66,7	55,6
7	5	100 (0)	1,0 (-1,41)	144,96	82,08	143,4	108,2	71,3	30,0	72,1	78,2
8	8	100 (0)	4,0 (+1,41)	151,95	116,21	162,8	131,3	107,5	26,9	55,3	104,3
9	3	100 (0)	2,5 (0)	149,21	98,82	160,7	108,0	101,7	29,1	59,0	78,9
10	6	100 (0)	2,5 (0)	154,53	97,76	161,6	107,7	102,5	37,4	59,0	70,3
11	9	100 (0)	2,5 (0)	157,63	104,70	156,7	131,0	94,2	34,8	62,5	96,1
12	12	100 (0)	2,5 (0)	154,69	107,80	156,7	111,7	118,1	32,8	38,6	78,8

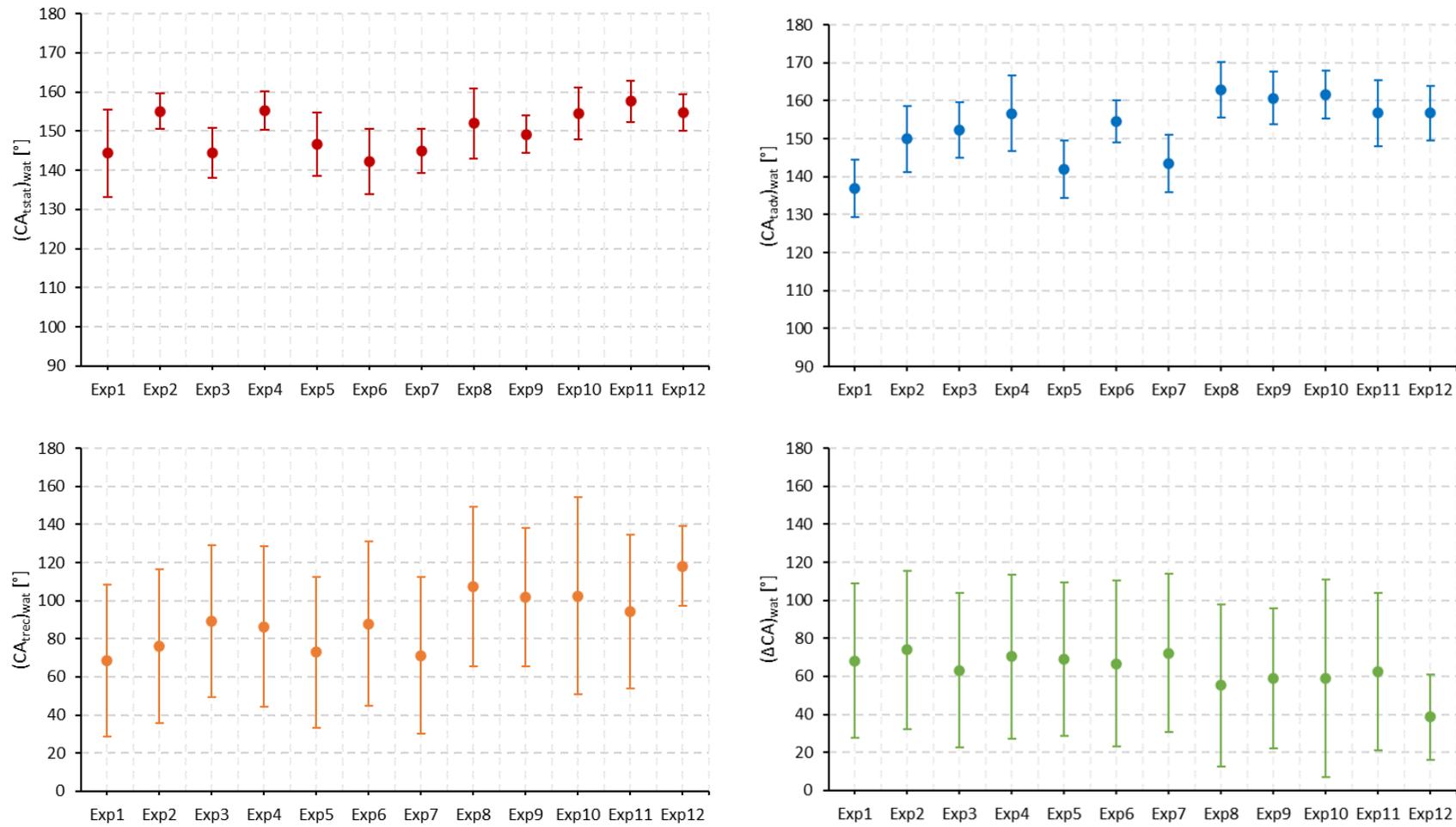


Figura 3.34. Resultados de ângulo de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), de recuo (CA_{rec}) e histerese do ângulo de contato (ΔCA) obtidos para os diferentes ensaios da matriz de experimentos usando-se água deionizada como líquido de prova.

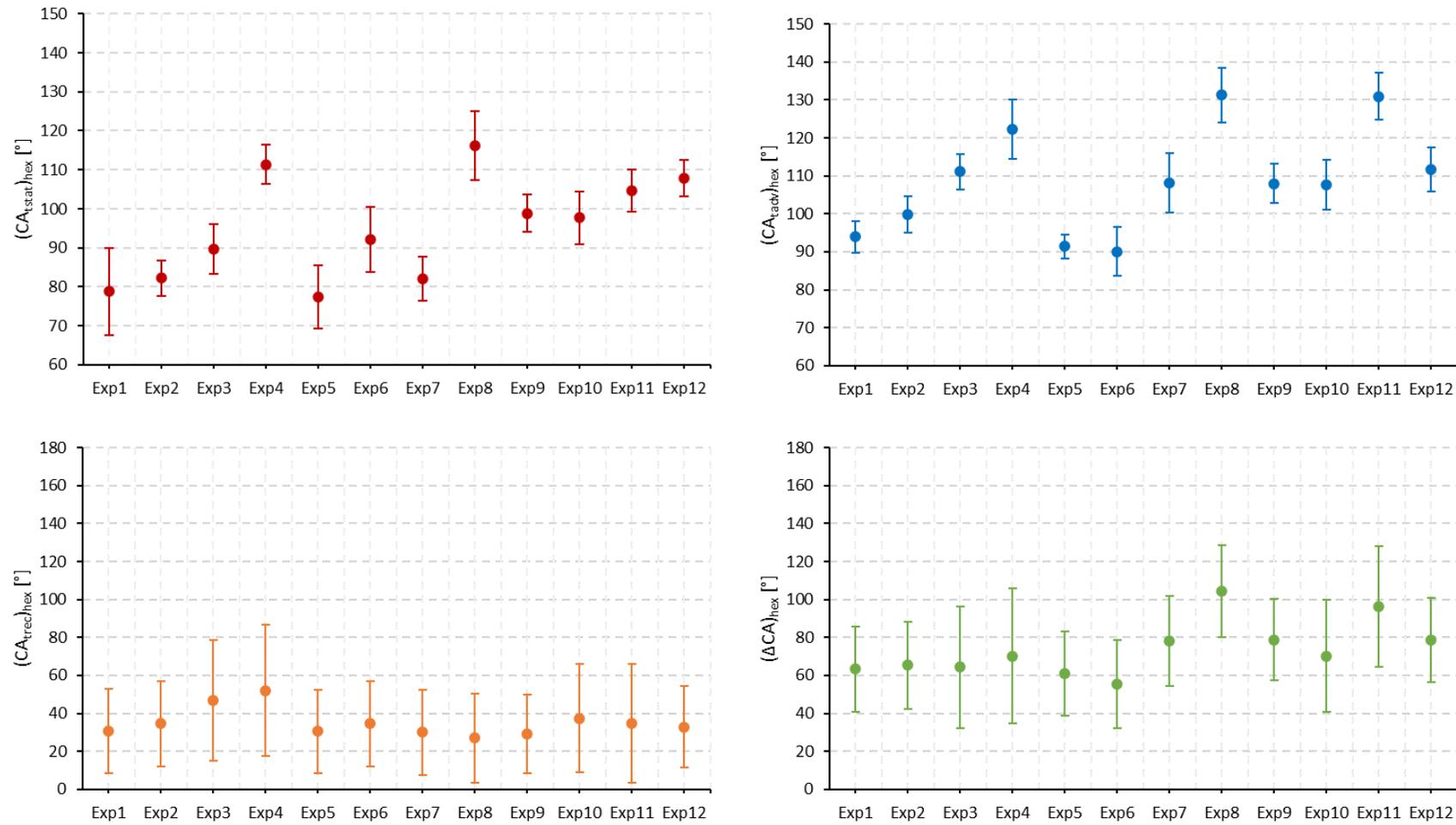


Figura 3.35. Resultados de ângulo de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), de recuo (CA_{rec}) e histerese do ângulo de contato (ΔCA) obtidos para os diferentes ensaios da matriz de experimentos usando-se hexadecano como líquido de prova.

Percebe-se pelas **Figuras 3.34** e **3.35** que mesmo usando a metodologia HPDSA, independente do líquido de prova ensaiado, o desvio padrão resultante da determinação de CA_{rec} ou de ΔCA é alto.

Fundamentalmente, a medição do CA_{rec} é mais complicada do que a medição do CA_{adv} ou do CA_{stat} . Quando a gota é depositada sobre a superfície do substrato sólido, o ângulo de contato aparente formado costuma estar próximo do CA_{adv} .

Assim, durante o procedimento de avanço, o aumento do volume da gota costuma ser pequeno, sendo o CA_{adv} atingido rapidamente e permanecendo praticamente constante durante todo o ensaio. Isto propicia um baixo efeito da condição da superfície sobre a medição do ângulo de contato e a coleta de um tamanho suficiente de dados para uma adequada análise estatística.

Ao contrário de CA_{adv} , dependendo da ΔCA , o CA_{rec} pode se encontrar bem afastado do ângulo de contato inicial da gota. Assim, durante o procedimento de recuo costumam ser necessárias elevadas subtrações de volume da gota para o alcance do CA_{rec} . Diante da elevada subtração, a gota torna-se mais suscetível a interações com heterogeneidades químicas e físicas da superfície que agem como sítios de fixação (*pinning sites*) e que mascaram a identificação de um recuo efetivo. Além disso, o recuo da gota é muitas vezes alcançado apenas próximo ao final do ensaio, exibindo a gota um pequeno volume. Isto atrapalha a obtenção de uma quantidade de dados adequada para a determinação do CA_{rec} e dificulta a identificação dos pontos de contato triplo, aumentando a imprecisão na medição do ângulo de contato.

A histerese do ângulo de contato é obtida por meio da diferença entre o ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato de recuo ($\Delta CA = CA_{adv} - CA_{rec}$). Assim, as incertezas relacionadas a determinação do CA_{rec} refletem no cálculo de ΔCA , apresentando essa também uma grande dispersão na medição.

Olhando-se atentamente para os gráficos de CA_{stat} e CA_{adv} presentes nas **Figuras 3.34** e **3.35** é possível verificar, preliminarmente, algumas tendências na variação do ângulo de contato com a mudança do tamanho das nanopartículas (SNP) e da razão partícula-ligante (PB). Por exemplo, o aumento de nível para qualquer um dos fatores em estudo, mantendo-se o outro fixo, (e.g., do Exp1 para o Exp2, do Exp3 para o Exp4 ou do Exp7 para o Exp8) provoca um aumento no CA_{stat} e no CA_{adv} , independente do líquido de prova, sendo os maiores valores de

CA_{stat} e CA_{adv} obtidos para o ensaio 8 (Exp8), onde a razão partícula-ligante (PB) é máxima e o tamanho de partículas (SNP) é intermediário.

A grande variabilidade dos dados experimentais gera insegurança para confirmar as tendências verificadas, assim como impede a identificação de outros comportamentos da resposta com a variação de PB e SNP. De forma a superar tais problemas, uma análise estatística mais profunda foi conduzida com o ajuste de modelos aos dados, análise de variância (ANOVA) e construção de superfície de resposta.

A seguir, tal análise é apresentada para os resultados colhidos com a água deionizada e, posteriormente, para os resultados obtidos com o hexadecano.

3.4.1.1. Água deionizada

A **Tabela 3.10** apresenta os resultados da ANOVA para o ajuste de modelo quadrático às diversas respostas obtidas usando água deionizada, i.e., ângulo de contato estático ($(CA_{stat})_{wat}$), ângulo de contato de avanço ($(CA_{adv})_{wat}$), ângulo de contato de recuo ($(CA_{rec})_{wat}$) e histerese do ângulo de contato ($(\Delta CA)_{wat}$).

Somente os modelos ajustados aos dados de $(CA_{adv})_{wat}$ e $(CA_{rec})_{wat}$ demonstraram significância, i.e., um valor F para a regressão superior ao F_{crit} e um valor F para a falta de ajuste inferior ao F_{crit} . Embora o modelo ajustado à $(\Delta CA)_{wat}$ tenha demonstrado regressão e falta de ajuste não significativas, indicando dubiedade em sua capacidade de descrever a resposta, os gráficos de diagnóstico relacionados ao $(\Delta CA)_{wat}$ foram avaliados devido à importância desse parâmetro na caracterização da molhabilidade. As análises não prosseguiram para o modelo ajustado ao $(CA_{stat})_{wat}$, pois esse demonstrou regressão não significativa e falta de ajuste significativa.

As **Figuras 3.36-3.38** mostram gráficos de diagnóstico para o ajuste dos modelos às repostas $(CA_{adv})_{wat}$, $(CA_{rec})_{wat}$ e $(\Delta CA)_{wat}$, respectivamente.

Tabela 3.10. Resultados da análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo quadrático às diversas respostas obtidas usando água deionizada.

Fonte de variação	GL	SQ				MQ				Valor F			
		(CA _{stat}) _{wat}	(CA _{adv}) _{wat}	(CA _{rec}) _{wat}	(ΔCA) _{wat}	(CA _{stat}) _{wat}	(CA _{adv}) _{wat}	(CA _{rec}) _{wat}	(ΔCA) _{wat}	(CA _{stat}) _{wat}	(CA _{adv}) _{wat}	(CA _{rec}) _{wat}	(ΔCA) _{wat}
Regressão	5	150,254	725,875	2280,780	582,300	30,051	145,175	456,160	116,461	1,07	30,07	6,31	1,61
Linear	2	42,362	463,215	916,380	139,940	21,181	231,607	458,190	69,969	0,75	47,97	6,34	0,96
SNP	1	30,350	158,650	86,330	10,920	30,350	158,650	86,330	10,917	1,08	32,86	1,19	0,15
PB	1	12,011	304,565	830,050	129,020	12,011	304,565	830,050	129,021	0,43	63,07	11,48	1,78
Quadrado	2	108,970	247,851	1344,340	440,540	54,485	123,925	672,170	220,270	1,93	25,66	9,30	3,04
SNP ²	1	100,061	212,022	1079,620	334,770	100,061	212,022	1079,620	334,766	3,55	43,91	14,94	4,61
BP ²	1	22,372	72,238	479,500	179,510	22,372	72,238	479,500	179,514	0,79	14,96	6,63	2,47
Interação	1	0,002	18,353	25,840	0,640	0,002	18,353	25,840	0,639	0,00	3,80	0,36	0,01
SNP*PB	1	0,002	18,353	25,840	0,640	0,002	18,353	25,840	0,639	0,00	3,80	0,36	0,01
Resíduos	6	169,092	28,972	433,700	435,360	28,182	4,829	72,280	72,561				
Falta de ajuste	3	132,206	9,120	130,720	78,170	44,069	3,040	43,570	26,055	3,58	0,46	0,43	0,22
Erro puro	3	36,886	19,852	302,980	357,200	12,295	6,617	100,990	119,066				
Total	11	319,346	754,847	2714,480	1017,670								

(CA_{stat})_{wat}: $F_{crit(5;6;0,05)} = 4,39$; $R^2 = 0,4651$

(CA_{adv})_{wat}: $F_{crit(5;6;0,05)} = 4,39$; $R^2 = 0,9617$

(CA_{rec})_{wat}: $F_{crit(5;6;0,05)} = 4,39$; $R^2 = 0,8423$

(ΔCA)_{wat}: $F_{crit(5;6;0,05)} = 4,39$; $R^2 = 0,5747$

Os gráficos de diagnóstico relacionados ao $(\Delta CA)_{wat}$ (**Figura 3.38**) mostram um comportamento incomum (i.e., destoante dos demais) do resultado colhido para o ensaio 12 (Exp12). O resíduo padronizado relacionado a esse ensaio demonstrou um afastamento maior do que os demais em relação a reta de normalidade e um desvio acima de dois desvios padrão em relação à média no gráfico de dispersão. Além disso, no gráfico de regressão (valores observados versus valores preditos), o valor se distanciou dos demais, prejudicando o ajuste do modelo.

Por ser uma replicada do ponto central, espera-se que o resultado encontrado para o ensaio 12 (Exp12) esteja próximo dos resultados obtidos com os demais pontos centrais. Entretanto, comparando-se o $(\Delta CA)_{wat}$ obtido do ensaio 12 (Exp12) com o dos ensaios 9, 10 e 11 (Exp9, Exp10 e Exp11) (**Figura 3.34**), percebe-se que na média, o $(\Delta CA)_{wat}$ resultante do ensaio 12 foi bastante inferior aos obtidos com os demais pontos centrais.

As amostras do ensaio 12 foram produzidas no mesmo dia das amostras dos ensaios 3 e 4. Entretanto, as respostas obtidas com os ensaios 3 e 4 não apresentaram um grande desvio em relação aos demais.

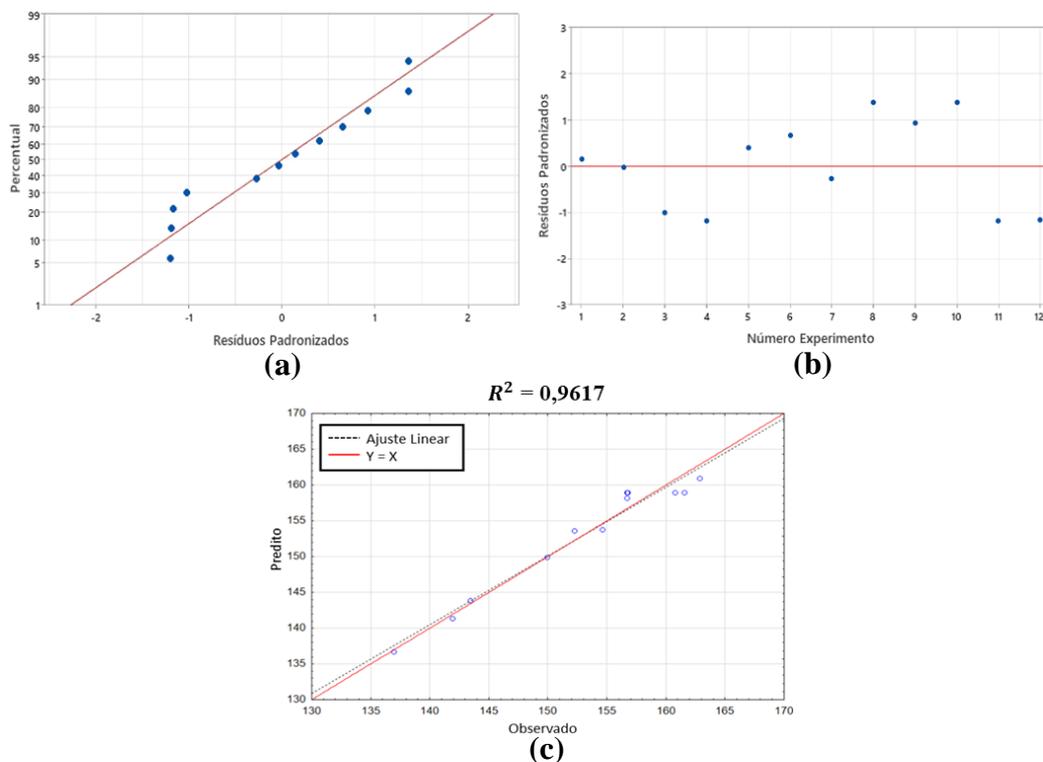


Figura 3.36. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(CA_{adv})_{wat}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

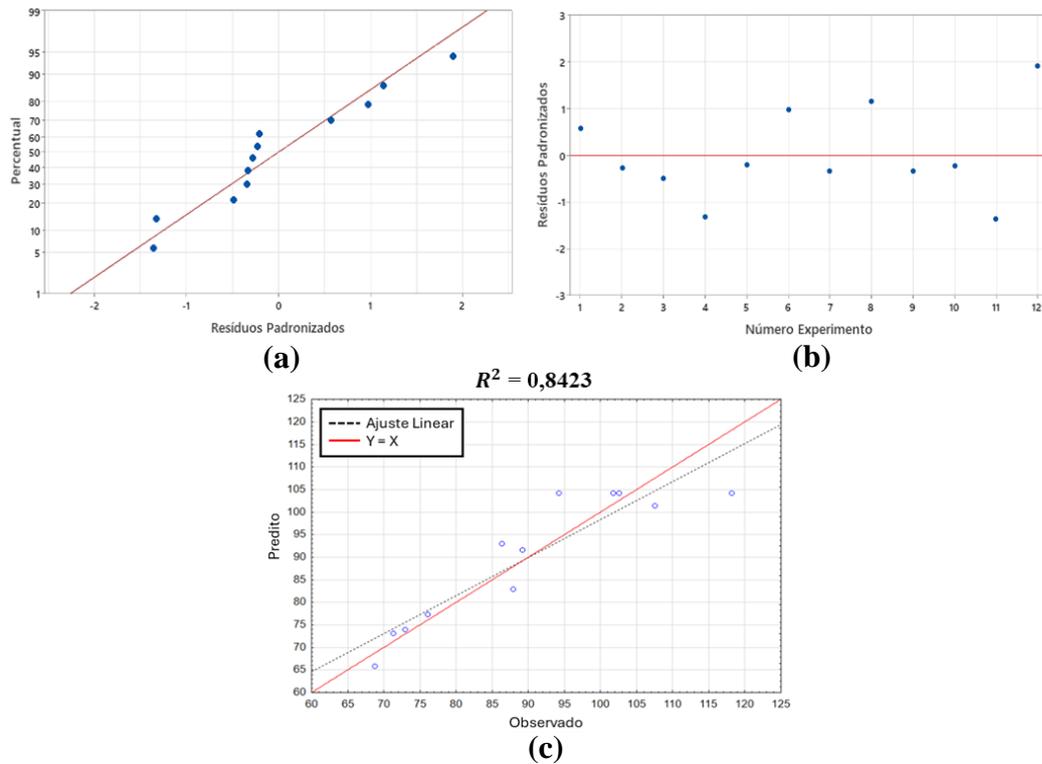


Figura 3.37. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(CA_{rec})_{wat}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

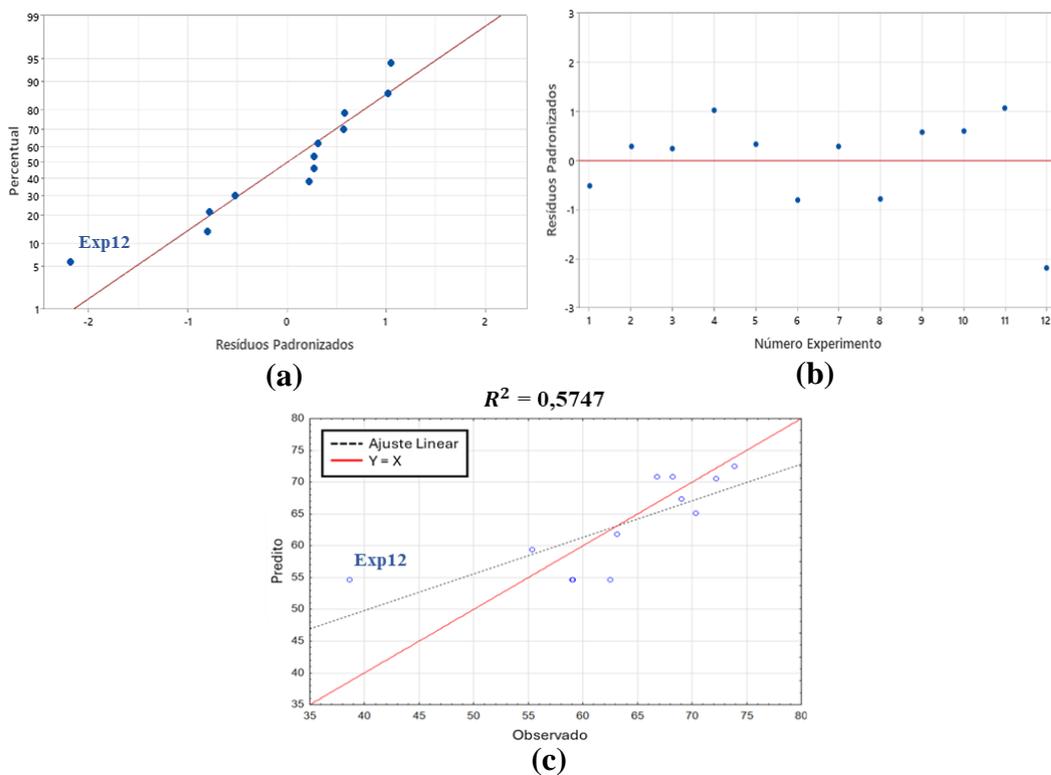


Figura 3.38. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(\Delta CA)_{wat}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

Todas essas indicações dão fortes indícios que o $(\Delta CA)_{wat}$ obtido para o ensaio 12 seja um *outlier*. Como o ensaio 12 é uma replicada do ponto central, é possível realizar uma nova ANOVA o excluindo. Apesar da eliminação do ensaio 12 não impossibilitar uma nova modelagem e análise dos resíduos, a retirada deste da ANOVA implica em perda de um dado experimental e conseqüentemente na redução de um grau de liberdade para a análise do erro puro e dos resíduos.

A **Tabela 3.11** apresenta os resultados da ANOVA para o ajuste dos modelos quadráticos aos dados experimentais provenientes do uso de água deionizada, excluindo o ensaio 12.

Devido a diminuição de um grau de liberdade nos resíduos, o F_{crit} aumentou. Apesar disso, os modelos ajustados ao $(CA_{adv})_{wat}$ e ao $(CA_{rec})_{wat}$ continuaram demonstrando significância. Com a exclusão do ensaio 12, o coeficiente de determinação (R^2) aumentou para a maioria dos modelos ajustados, variando de 0,9617 para 0,9701 para o $(CA_{adv})_{wat}$, de 0,8423 para 0,9064 para o $(CA_{rec})_{wat}$ e 0,5747 para 0,7601 para o $(\Delta CA)_{wat}$. Mesmo com o aumento considerável do R^2 para o modelo ajustado à $(\Delta CA)_{wat}$, este ainda não foi capaz de demonstrar significância.

As **Figuras 3.39-3.41** apresentam os gráficos de diagnóstico dos ajustes dos modelos aos dados de $(CA_{adv})_{wat}$, $(CA_{rec})_{wat}$ e $(\Delta CA)_{wat}$, excluindo o ensaio 12, respectivamente. Nenhum padrão pode ser identificado no gráfico de dispersão e no gráfico normal, os resíduos se aproximaram de uma reta, confirmando as hipóteses de normalidade e homoscedasticidade.

Para $(CA_{adv})_{wat}$ e $(CA_{rec})_{wat}$ (**Figuras 3.39 e 3.40**), a reta ajustada aos dados de valores observados versus valores preditos se aproximaram da inclinação de 45° , confirmando uma boa capacidade de predição dos modelos ajustados dentro da janela experimental investigada.

Tabela 3.11. Resultados da análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo quadrático às diversas respostas obtidas, excluindo o ensaio 12, usando água deionizada.

Fonte de variação	GL	SQ				MQ				Valor F			
		$(CA_{stat})_{wat}$	$(CA_{adv})_{wat}$	$(CA_{rec})_{wat}$	$(\Delta CA)_{wat}$	$(CA_{stat})_{wat}$	$(CA_{adv})_{wat}$	$(CA_{rec})_{wat}$	$(\Delta CA)_{wat}$	$(CA_{stat})_{wat}$	$(CA_{adv})_{wat}$	$(CA_{rec})_{wat}$	$(\Delta CA)_{wat}$
Regressão	5	125,963	716,313	1660,980	273,802	25,193	143,263	332,200	54,760	0,74	32,44	9,68	3,17
Linear	2	69,093	303,705	739,170	95,858	34,546	151,852	369,590	47,929	1,02	34,38	10,77	2,77
SNP	1	68,731	269,117	637,760	78,306	68,731	269,117	637,760	78,306	2,02	60,93	18,58	4,53
PB	1	17,353	155,295	403,950	58,320	17,353	155,295	403,950	58,320	0,51	35,16	11,77	3,38
Quadrado	2	84,099	237,724	723,960	132,102	42,050	118,862	361,980	66,051	1,24	26,91	10,55	3,82
SNP ²	1	81,111	211,901	652,910	120,899	81,111	211,901	652,910	120,899	2,38	47,98	19,02	7,00
PB ²	1	16,892	78,226	226,580	38,538	16,892	78,226	226,580	38,538	0,50	17,71	6,60	2,23
Interação	1	0,002	18,353	25,840	0,639	0,002	18,353	25,840	0,639	0,00	4,16	0,75	0,04
SNP*PB	1	0,002	18,353	25,840	0,639	0,002	18,353	25,840	0,639	0,00	4,16	0,75	0,04
Resíduos	5	170,060	22,084	171,590	86,400	34,012	4,417	34,320	17,280				
Falta de ajuste	3	133,785	8,647	129,470	78,284	44,595	2,882	43,160	26,095	2,46	0,43	2,05	6,43
Erro puro	2	36,276	13,436	42,130	8,116	18,138	6,718	21,060	4,058				
Total	10	296,02	738,40	1832,57	360,20								

$(CA_{stat})_{wat}$: $F_{crit(5;5;0,05)} = 5,05$; $R^2 = 0,4255$

$(CA_{adv})_{wat}$: $F_{crit(5;5;0,05)} = 5,05$; $R^2 = 0,9701$

$(CA_{rec})_{wat}$: $F_{crit(5;5;0,05)} = 5,05$; $R^2 = 0,9064$

$(\Delta CA)_{wat}$: $F_{crit(5;5;0,05)} = 5,05$; $R^2 = 0,7601$

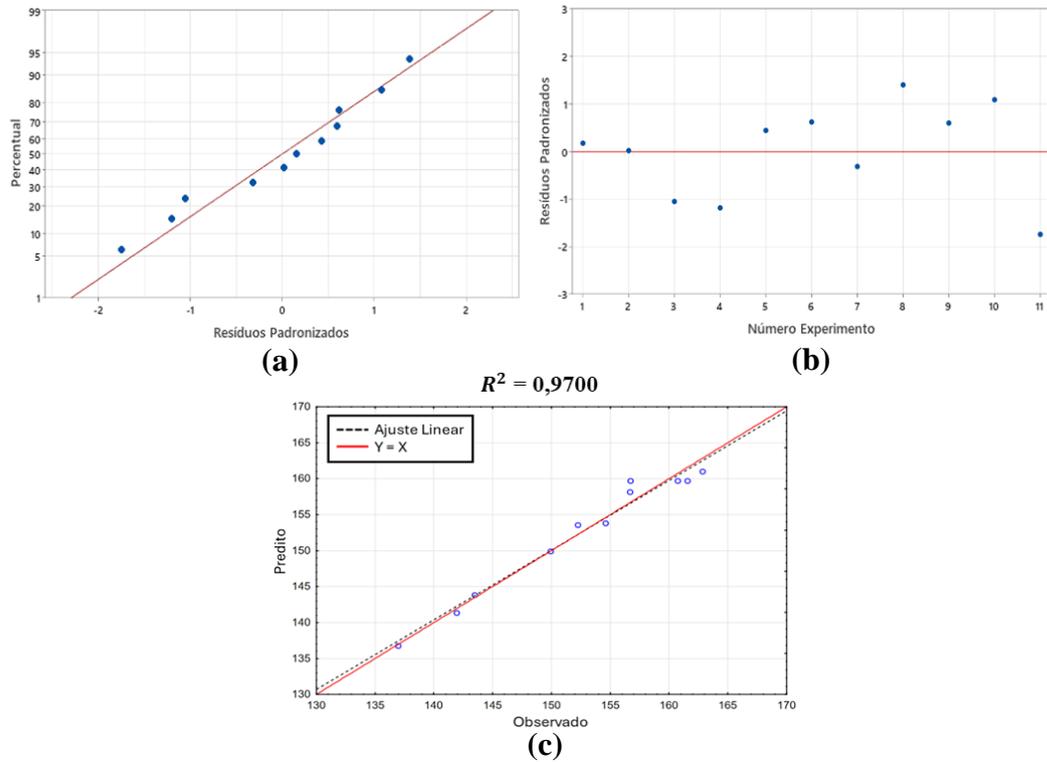


Figura 3.39. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(CA_{adv})_{wat}$, excluindo o ensaio 12: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

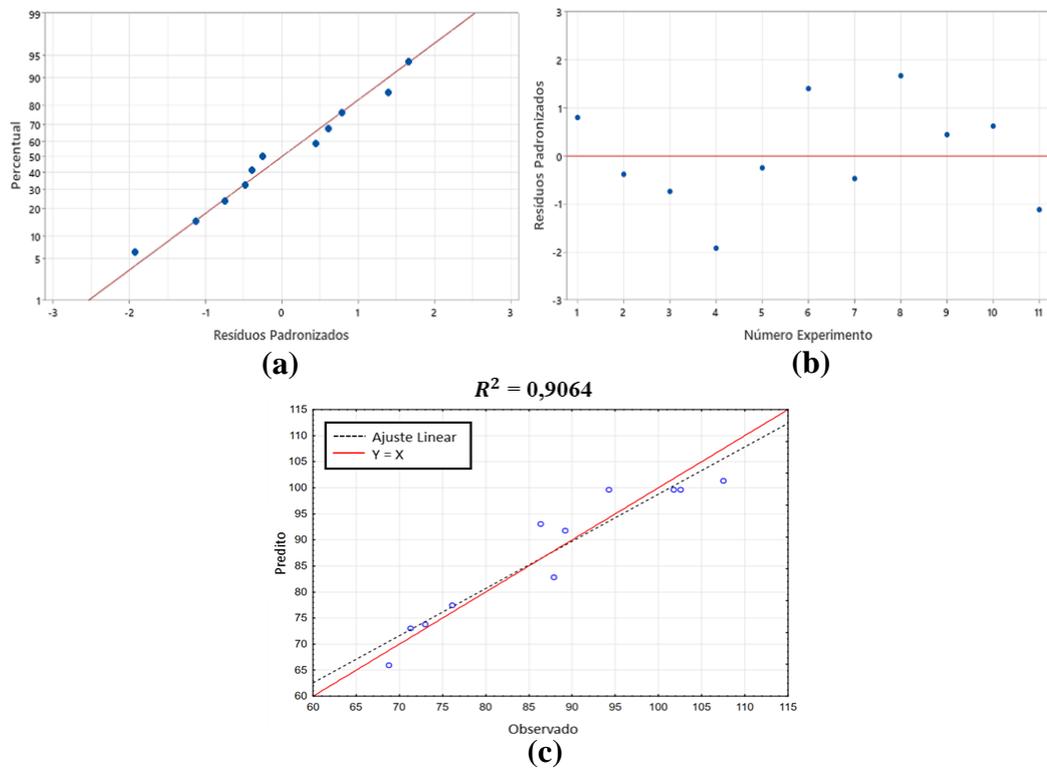


Figura 3.40. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(CA_{rec})_{wat}$, excluindo o ensaio 12: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

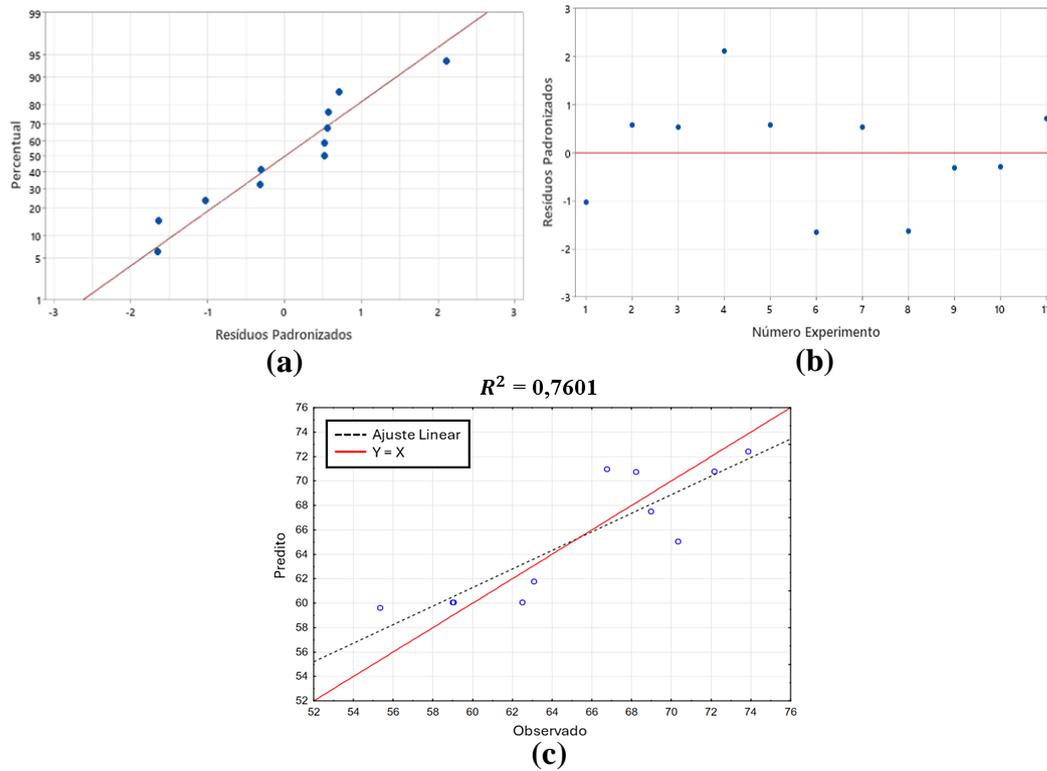


Figura 3.41. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático à $(\Delta CA)_{wat}$, excluindo o ensaio 12: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

Os modelos quadráticos ajustados aos dados de $(CA_{adv})_{wat}$ e $(CA_{rec})_{wat}$, excluindo o ensaio 12, são descritos a seguir. As equações obtidas estão em unidade não codificada, i.e., o CA de interesse pode ser obtido em graus com a entrada direta dos valores reais de SNP, em nm, e PB, em mg/mg:

$$(CA_{adv})_{wat} = 81,85 + 0,6808SNP + 25,8PB - 0,0389(SNP * PB) - 0,0025SNP^2 - 3,239PB^2 \quad (3.69)$$

$$(CA_{rec})_{wat} = -19,8 + 1,048SNP + 41,6PB - 0,0462(SNP * PB) - 0,0043SNP^2 - 5,51PB^2 \quad (3.70)$$

Olhando-se novamente para a Tabela da ANOVA (**Tabela 3.11**), pode-se identificar os termos que demonstraram uma contribuição significativa sobre as repostas.

Um termo é considerado significativo se o valor F calculado para ele é superior ao F_{crit} . Assim, todos os termos quadráticos e lineares presentes nos modelos ajustados ao $(CA_{adv})_{wat}$ e ao $(CA_{rec})_{wat}$ demonstraram significância. Isto indica que os fatores em estudo (tamanho de partícula (SNP) e razão partícula-ligante (PB)) exercem um efeito notável sobre o $(CA_{adv})_{wat}$ e o $(CA_{rec})_{wat}$, portanto, causam variações consideráveis nessas respostas. O termo de interação

não demonstrou ser significativo, sinalizando que o comportamento da resposta com a variação de um fator não se altera com a modificação do outro fator.

De posse dos modelos ajustados e da certeza de suas adequações, superfícies de resposta e gráficos de contorno foram construídos para uma melhor visualização do comportamento das respostas com a variação dos fatores. A **Figura 3.42** apresenta a superfície de resposta e o gráfico de contorno para o $(CA_{adv})_{wat}$, enquanto a **Figura 3.43** exibe a superfície de resposta e o gráfico de contorno para o $(CA_{rec})_{wat}$.

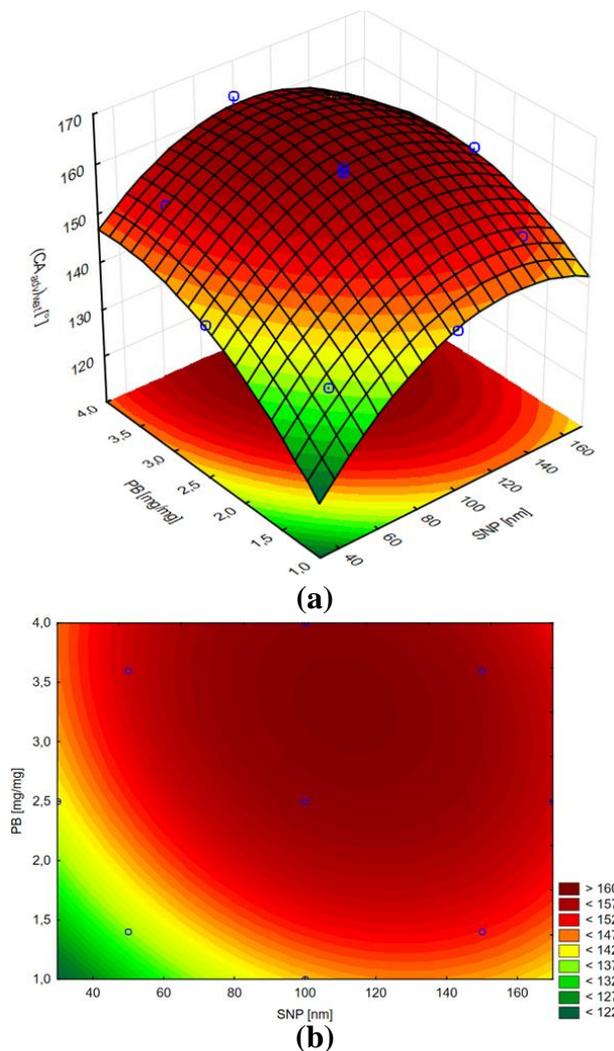


Figura 3.42. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático aos dados de $(CA_{adv})_{wat}$, excluindo o ensaio 12.

As superfícies de resposta obtidas para o $(CA_{adv})_{wat}$ e $(CA_{rec})_{wat}$ foram bastante semelhantes, indicando um efeito predominantemente positivo de ambos os fatores sobre as respostas, i.e., com o aumento da razão partícula-ligante (PB) ou do tamanho das nanopartículas (SNP), $(CA_{adv})_{wat}$ e $(CA_{rec})_{wat}$ foram elevados na maior parte da janela experimental investigada. A maximização de ambas as

respostas ($(CA_{adv})_{wat}$ e $(CA_{rec})_{wat}$) pode ser obtida para razões de partícula-ligante (PB) entre 3,0 e 3,5 mg/mg e tamanhos de nanopartículas (SNP) entre 100 e 120 nm. Acima desses intervalos, tanto o $(CA_{adv})_{wat}$ quanto o $(CA_{rec})_{wat}$ apresentaram decréscimo com o aumento de ambos os fatores estudados.

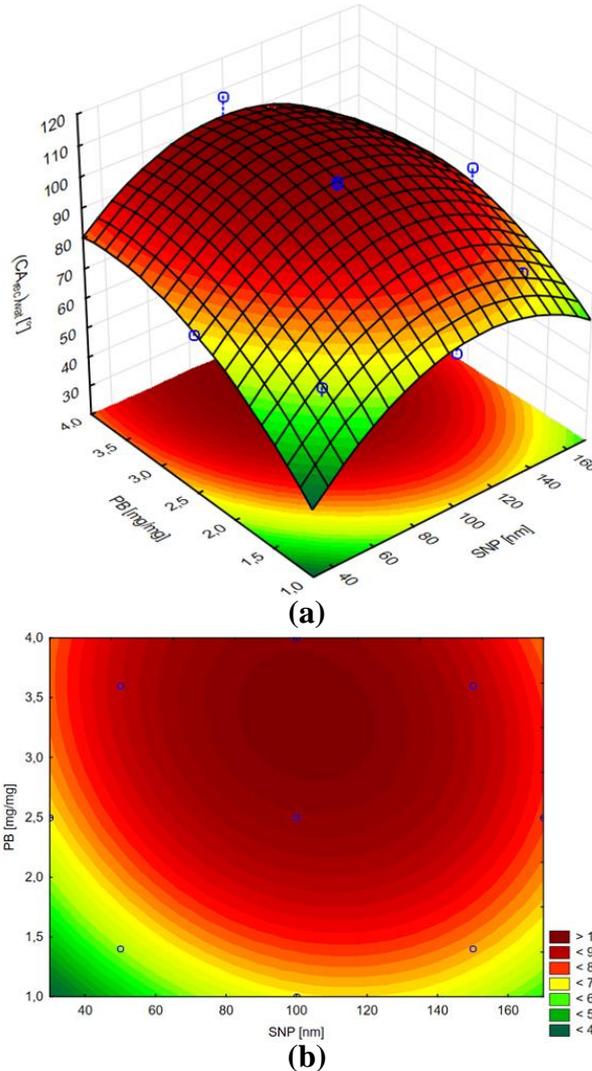


Figura 3.43. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático aos dados de $(CA_{rec})_{wat}$, excluindo o ensaio 12.

Vale destacar que para boa parte da janela experimental investigada, o CA_{adv} foi maior do que 150° , indicando superhidrofobicidade. Os resultados mostraram que é possível atingir a superhidrofobicidade, mesmo que a concentração de partículas no ligante polimérico (PB) seja baixa ($\approx 1,0$ mg/mg) desde que o tamanho das nanopartículas (SNP) esteja próximo de sua faixa ótima (entre 100 e 140 nm), ou mesmo que o tamanho das partículas (SNP) seja pequeno (≈ 30 nm) conquanto que a razão partícula-ligante (PB) se encontre na vizinhança de seu valor ótimo (entre 3,0 e 4,0 mg/mg).

É bom destacar que nem sempre a superliquiofobicidade aparece acompanhada da repelência ao líquido em questão (Feng et al., 2008). Dependendo da topografia da superfície, a adesão e a mobilidade da gota podem ser alteradas. A melhor maneira de avaliar a repelência a um líquido é por meio da medição da histerese do ângulo de contato (ΔCA) ou do ângulo de deslizamento (α_s) (Manoudis & Karapanagiotis, 2014). Uma superfície com um baixo ΔCA ou α_s apresenta uma baixa adesão, evidenciando sua capacidade de repelência. Superfícies que apresentam ΔCA ou α_s tão baixos quanto 2-10°, permitem uma elevada mobilidade da gota e apresentam característica de autolimpeza (Muthiah et al., 2013).

Como um dos objetivos principais do presente trabalho é a obtenção de uma superfície superanfifóbica, mas que adicionalmente apresente propriedade de autolimpeza, faz-se necessário avaliar também a histerese do ângulo do contato (ΔCA).

Embora o modelo quadrático ajustado aos dados de histerese do ângulo de contato não tenha se demonstrado adequado para descrever o comportamento de $(\Delta CA)_{wat}$, a superfície de resposta e o gráfico de contorno para $(\Delta CA)_{wat}$ podem ser inferidos com base nos modelos ajustados para $(CA_{adv})_{wat}$ e $(CA_{rec})_{wat}$. A histerese do ângulo de contato pode ser obtida pela diferença entre o ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato de recuo ($\Delta CA = CA_{adv} - CA_{rec}$).

A **Figura 3.44** exibe a superfície de resposta e o gráfico de contorno obtidos para $(\Delta CA)_{wat}$. O comportamento exibido para $(\Delta CA)_{wat}$ com a variação dos fatores em estudo foi praticamente o inverso do obtido para $(CA_{rec})_{wat}$ (**Figura 3.43**), porém com uma região ótima mais pronunciada. Ao contrário da avaliação do CA , aqui deseja-se a minimização da $(\Delta CA)_{wat}$ de forma a maximizar a capacidade de repelência e autolimpeza da superfície.

Inicialmente, o aumento da concentração de razão partícula-ligante (PB) resultou na diminuição da $(\Delta CA)_{wat}$. A minimização de $(\Delta CA)_{wat}$ se deu para razões de partícula-ligante (PB) entre 3,0 e 3,5 mg/mg. Após esses valores, o aumento da razão de partícula-ligante (PB) provocou acréscimos na $(\Delta CA)_{wat}$. O comportamento obtido para a $(\Delta CA)_{wat}$ com a variação do tamanho de partículas foi parecido. O aumento inicial do tamanho das nanopartículas (SNP) resultou em uma diminuição de $(\Delta CA)_{wat}$ até o seu patamar mínimo, obtido para tamanhos de

partícula entre 80 e 100 nm, então, a partir daí, o $(\Delta CA)_{wat}$ apresentou crescimento com o aumento do tamanho de partículas (SNP).

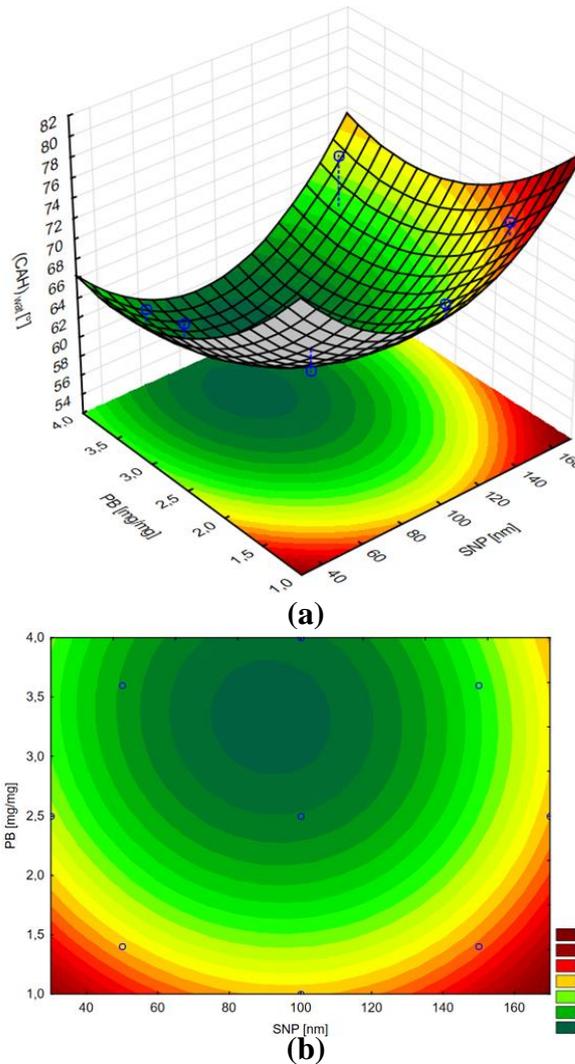


Figura 3.44. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático aos dados de histerese do ângulo de contato (ΔCA) com água deionizada, excluindo o ensaio 12.

É importante destacar que a mínima $(\Delta CA)_{wat}$ obtida na matriz de experimentos foi de $55,3^\circ$ para o ensaio 8, com a combinação de nível alto da razão partícula-ligante (PB) e intermediário de tamanho das nanopartículas (SNP). Esse resultado mostra que dentro da janela experimental investigada, não se conseguiu obter uma superfície que aliasse superhidrofobicidade ($CA > 150^\circ$) com capacidade de autolimpeza ($\Delta CA < 10^\circ$).

Para entender melhor as propriedades da superfície resultante e da influência dos fatores sobre estas, é preciso realizar algumas suposições sobre o estado de molhamento.

Sabe-se que somente com uma modificação química da superfície, o máximo ângulo de contato possível obtido para uma gota de água é de 120° (Nishino et al., 1999). Assim, a permanência da gota apenas no regime de molhamento de Wenzel, i.e., de contato direto da gota com a superfície do substrato, não explica a obtenção de $CA > 150^\circ$, mesmo com o aumento da rugosidade. Para isso há a necessidade de formação de bolsas de ar sob a gota, elevando o ângulo de contato além do ângulo de contato inerente ao material da superfície do substrato sólido. O aprisionamento de bolsas de ar sob a gota caracteriza o regime de molhamento de Cassie-Baxter, que além de propiciar um aumento do CA , leva a uma maximização da repelência da superfície, i.e., minimização da histerese do ângulo de contato (ΔCA), permitindo uma elevada mobilidade da gota sobre a superfície e alcance da característica de autolimpeza (Muthiah et al., 2013).

Como a superfície obtida apresentou um elevado ângulo de contato ($CA > 150^\circ$), porém também uma alta histerese do ângulo de contato ($\Delta CA > 50^\circ$), pressupõe-se que a interação entre a gota e a superfície, dentro da janela experimental investigada, se deu majoritariamente dentro de um regime de molhamento misto entre Wenzel e Cassie-Baxter, havendo a formação sob a gota de regiões de interface líquido-ar com o aprisionamento de bolhas, porém também de regiões com contato direto com a superfície do substrato sólido. A variação de CA e ΔCA , dentro da janela experimental investigada, se deu justamente em decorrência do efeito dos fatores em estudo em estabilizar, propiciar ou enfatizar uma dessas regiões.

O comportamento de $(CA_{adv})_{wat}$ e $(\Delta CA)_{wat}$ com a alteração da razão partícula-ligante (PB) e o tamanho das nanopartículas (SNP) pode ser explicado considerando o efeito das nanopartículas sobre a topografia da superfície.

A aplicação de nanopartículas sobre uma superfície forma aglomerados. Os aglomerados formados provêm uma rugosidade na escala micrométrica e, por serem formados por nanopartículas, também apresentam uma rugosidade nanométrica em seu topo. Dependendo do tamanho e da concentração de nanopartículas, a formação dos aglomerados pode propiciar uma estrutura hierárquica (“multiescala”) e reentrante, favorecendo o aprisionamento de bolsas de ar (Brown & Bhushan, 2016b, 2016a; Manoudis & Karapanagiotis, 2014; Muthiah et al., 2013).

Os aglomerados são formados para qualquer concentração de nanopartículas. Entretanto, para baixas concentrações de nanopartículas, os aglomerados

encontram-se separados por grandes áreas “lisas” de superfície (Muthiah et al., 2013). Quando a gota entra em contato com essa superfície, a água preenche as áreas lisas entre os espaços existentes entre os aglomerados, funcionando estes como sítios de fixação (*pinning sites*). Esses sítios funcionam como barreiras, impedindo a movimentação da gota, o que explica a alta $(\Delta CA)_{wat}$ obtida para baixas razões de partícula-ligante (PB).

Com o crescimento da razão partícula-ligante (PB) há um maior adensamento dos aglomerados na superfície, diminuindo os sítios de fixação e aumentando a probabilidade de formação de estruturas hierárquicas reentrantes. Com isso, o $(CA_{adv})_{wat}$ aumenta e a $(\Delta CA)_{wat}$ decresce até um valor mínimo, que está associado a uma concentração de partículas limite sobre a superfície, em que há a formação de uma estrutura rugosa contínua (Brown & Bhushan, 2016a; Muthiah et al., 2013).

De acordo com estudos anteriores, a rugosidade da superfície aumenta com a concentração de partículas (Manoudis et al., 2008; Manoudis & Karapanagiotis, 2014). Assim, o aumento da razão de partícula-ligante, acima da concentração de partículas limite, eleva a rugosidade superficial, fazendo com que $(\Delta CA)_{wat}$ diminua. O $(CA_{adv})_{wat}$ ainda permanece elevado, pois ainda se tem o aprisionamento de bolsas de ar ao longo da superfície, por conta da presença de estrutura hierárquica, e as regiões em contato direto com a superfície, no regime de molhamento de Wenzel, tem sua hidrofobicidade realçada pelo aumento da rugosidade (Muthiah et al., 2013).

Há poucos estudos na literatura que investigam o efeito do tamanho da nanopartícula em um revestimento composto de nanopartículas/ligante sobre as propriedades superficiais do substrato sólido (Manoudis & Karapanagiotis, 2014). Como o comportamento do $(CA_{adv})_{wat}$ e da $(\Delta CA)_{wat}$ com a variação do tamanho das nanopartículas (SNP) foi semelhante ao da razão partícula-ligante (PB), pode-se realizar uma analogia aos pontos destacados anteriormente, procurando entender o efeito do tamanho da nanopartícula sobre a molhabilidade e repelência da superfície.

Quanto menor o tamanho das nanopartículas, maior a sua área superficial específica e maior é a probabilidade dessas em se aglomerarem. Assim, para baixos tamanhos de nanopartículas (SNP), há a formação de aglomerados micrométricos isolados ao longo da superfície, dificultando a formação de bolsas de ar e

funcionando como sítios de fixação, o que reflete em menores $(CA_{adv})_{wat}$ e maiores $(\Delta CA)_{wat}$.

Com o aumento do tamanho das nanopartículas (SNP), há a propensão de formação de um maior número de aglomerados sobre a superfície, que para determinado tamanho de nanopartículas limite, apresenta uma melhor distribuição e propicia a formação de uma topografia, muito provavelmente hierárquica e reentrante, que favorece o aprisionamento de bolsas de ar sob a gota e, conseqüentemente, eleva o $(CA_{adv})_{wat}$ e diminui a $(\Delta CA)_{wat}$.

A partir do tamanho de nanopartícula limite, o aumento do tamanho de nanopartículas (SNP) não favorece mais a formação de aglomerados com estrutura hierárquica, diminuindo assim a formação de bolsas de ar e conseqüentemente causando uma diminuição no $(CA_{adv})_{wat}$ e aumento na $(\Delta CA)_{wat}$.

3.4.1.2. Hexadecano

A **Tabela 3.12** apresenta os resultados da ANOVA para o ajuste do modelo quadrático às diversas respostas obtidas usando hexadecano, i.e., ângulo de contato estático $((CA_{stat})_{hex})$, ângulo de contato de avanço $((CA_{adv})_{hex})$, ângulo de contato de recuo $((CA_{rec})_{hex})$ e histerese do ângulo de contato $((\Delta CA)_{hex})$.

Somente os modelos ajustados ao $(CA_{stat})_{hex}$ e ao $(CA_{adv})_{hex}$ demonstraram significância, i.e., um valor F para a regressão superior ao F_{crit} e um valor F para a falta de ajuste inferior F_{crit} .

Analisando os gráficos de diagnóstico para os modelos ajustados ao $(CA_{stat})_{hex}$ e ao $(CA_{adv})_{hex}$ (**Figuras 3.45 e 3.46**), ratifica-se a adequação dos mesmos, entretanto percebe-se nos gráficos de diagnóstico para o ajuste do $(CA_{adv})_{hex}$ um comportamento fora do comum para o resultado obtido com o ensaio 11. Nos gráficos de resíduos (normalidade e dispersão) do $(CA_{adv})_{hex}$, o resíduo padronizado relacionado ao ensaio 11 apresenta um afastamento exagerado da reta normal e exibe um afastamento acima de dois desvios padrão do valor esperado, e no gráfico de regressão a sua predição se afasta da reta de inclinação 45° , destoando das demais. Sendo uma replicada do ponto central, esperava-se que seu resultado ficasse próximo aos dos ensaios 9, 10 e 12 (Exp9, Exp 10 e Exp12), porém isto não ocorreu.

Tabela 3.12. Resultados da análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo quadrático às diversas respostas obtidas usando hexadecano.

Fonte de variação	GL	SQ				MQ				Valor F			
		(CA _{stat}) _{hex}	(CA _{adv}) _{hex}	(CA _{rec}) _{hex}	(ΔCA) _{hex}	(CA _{stat}) _{hex}	(CA _{adv}) _{hex}	(CA _{rec}) _{hex}	(ΔCA) _{hex}	(CA _{stat}) _{hex}	(CA _{adv}) _{hex}	(CA _{rec}) _{hex}	(ΔCA) _{hex}
Regressão	5	1849,180	1732,340	172,304	1627,790	369,835	346,468	34,461	325,560	26,09	4,97	0,48	2,93
Linear	2	1235,170	686,300	140,948	223,790	617,584	343,151	70,474	111,890	43,57	4,93	0,98	1,01
SNP	1	263,070	31,180	27,819	0,010	263,070	31,177	27,819	0,010	18,56	0,45	0,39	0,00
PB	1	972,100	655,130	113,129	223,780	972,097	655,125	113,129	223,780	68,58	9,40	1,57	2,02
Quadrado	2	531,150	1042,290	30,895	1399,970	265,576	521,143	15,448	699,980	18,74	7,48	0,21	6,31
SNP*SNP	1	530,590	868,510	30,861	1221,440	530,586	868,515	30,861	1221,440	37,43	12,47	0,43	11,01
BP*BP	1	23,120	59,060	0,636	48,710	23,117	59,059	0,636	48,710	1,63	0,85	0,01	0,44
Interação	1	82,860	7,230	0,461	4,040	82,858	7,232	0,461	4,040	5,85	0,10	0,01	0,04
SNP*BP	1	82,860	7,230	0,461	4,040	82,858	7,232	0,461	4,040	5,85	0,10	0,01	0,04
Resíduos	6	85,050	417,960	431,761	665,610	14,175	69,661	71,960	110,940				
Falta de ajuste	3	16,360	49,590	395,504	312,650	5,452	16,528	131,835	104,220	0,24	0,13	10,91	0,89
Erro puro	3	68,690	368,380	36,257	352,960	22,898	122,793	12,086	117,650				
Total	11	1934,220	2150,300	604,065	2293,410								

(CA_{stat})_{hex}: $F_{crit(5;6;0,05)} = 4,39$; $R^2 = 0,9560$

(CA_{adv})_{hex}: $F_{crit(5;6;0,05)} = 4,39$; $R^2 = 0,8040$

(CA_{rec})_{hex}: $F_{crit(5;6;0,05)} = 4,39$; $R^2 = 0,2852$

(ΔCA)_{hex}: $F_{crit(5;6;0,05)} = 4,39$; $R^2 = 0,7098$

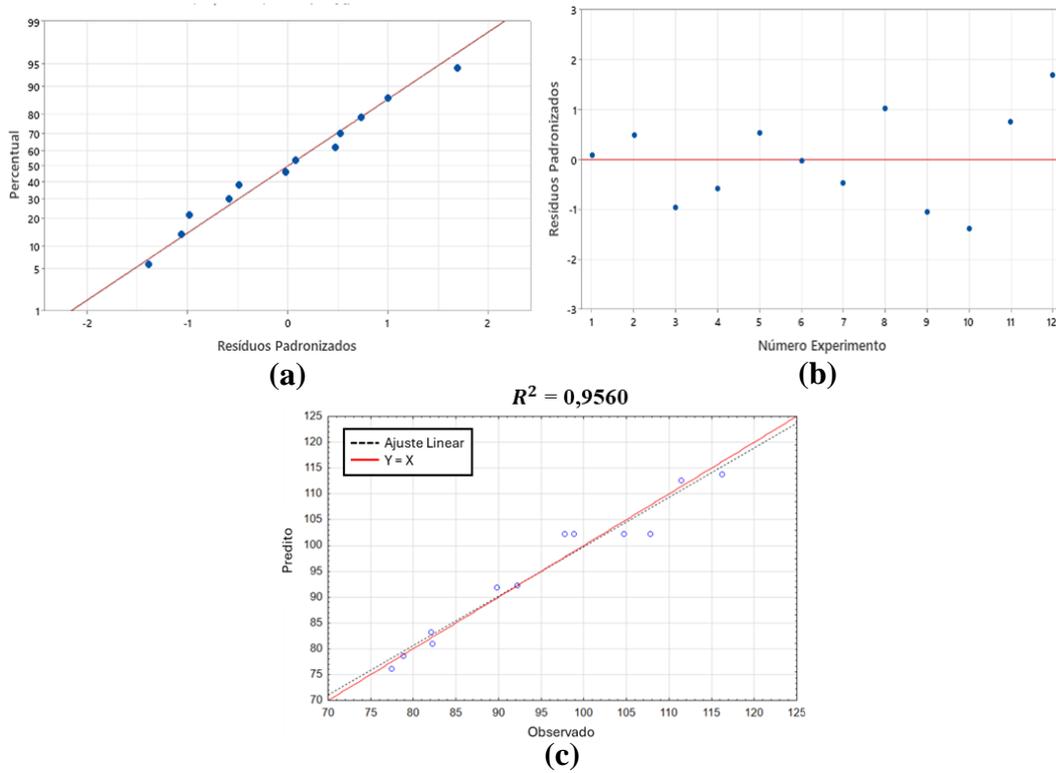


Figura 3.45. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático ao $(CA_{stat})_{hex}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

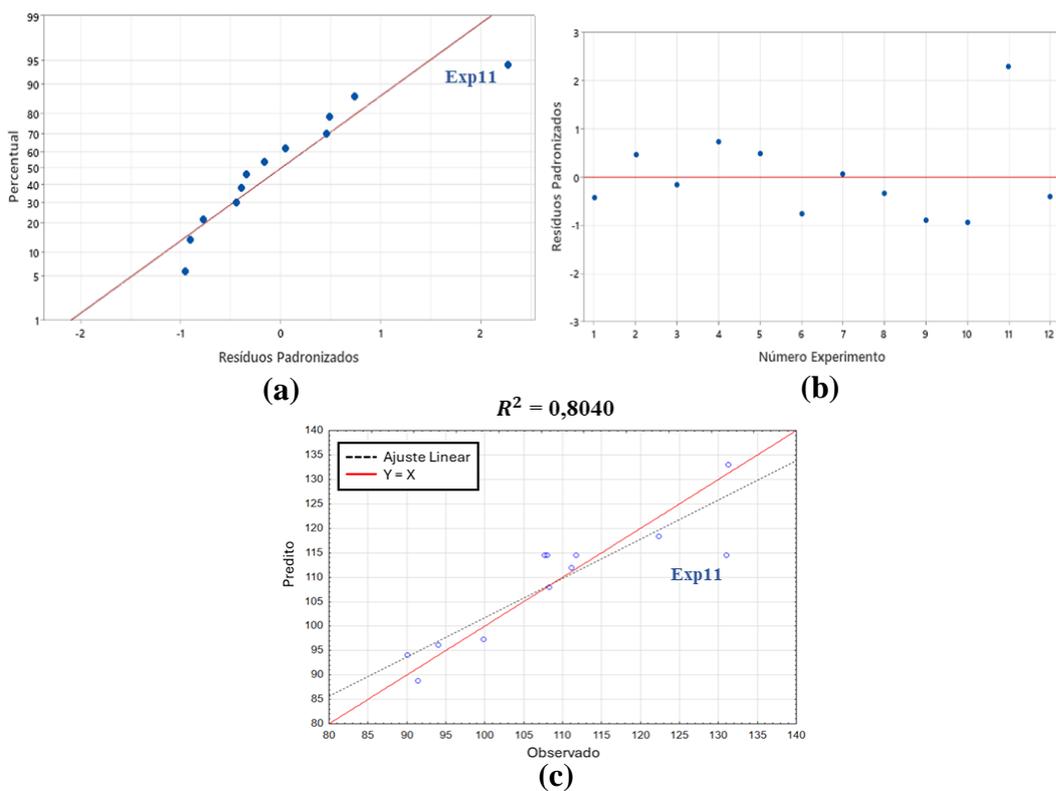


Figura 3.46. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático ao $(CA_{adv})_{hex}$: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

Todas essas indicações fornecem fortes indícios para classificar o ensaio 11 como *outlier*. Considerando o ensaio 11 como um *outlier*, sua presença não ajuda a descrever o comportamento da superfície, além de prejudicar o ajuste do modelo. Como o ensaio 11 faz parte de réplicas no ponto central, este pode ser desconsiderado e uma nova ANOVA pode ser conduzida. A eliminação do ensaio 11 não impossibilita uma nova análise dos resíduos, porém faz com que o número de graus de liberdade do erro puro e dos resíduos diminua em um.

A **Tabela 3.13** apresenta os resultados da ANOVA, excluindo o ensaio 11. Apesar do F_{crit} ter sido elevado, devido a diminuição de um grau de liberdade para o cálculo dos resíduos, o coeficiente de determinação R^2 aumentou para todos os modelos ajustados, variando de 0,9560 para 0,9577 para o $(CA_{stat})_{hex}$, de 0,8040 para 0,9620 para o $(CA_{adv})_{hex}$, de 0,2852 para 0,2904 para o $(CA_{rec})_{hex}$ e de 0,7098 para 0,7891 para $(\Delta CA)_{hex}$. Mesmo com a melhora no ajuste de todos os modelos, apenas os modelos ajustados ao $(CA_{stat})_{hex}$ e ao $(CA_{adv})_{hex}$ continuaram a apresentar significância.

Verificando os novos gráficos de diagnósticos obtidos para $(CA_{stat})_{hex}$ e $(CA_{adv})_{hex}$ (**Figuras 3.47** e **3.48**), percebe-se que os resíduos se aproximaram da reta de normalidade, apresentaram dispersão até uma faixa de dois desvios padrão em relação à média e a reta ajustada aos valores observados versus valores preditos ficou bem próxima de 45° ($Y=X$). Tais constatações confirmam as suposições de normalidade e homoscedasticidade usadas para a condução da ANOVA e a adequação do modelo para descrever $(CA_{stat})_{hex}$ e $(CA_{adv})_{hex}$, dentro da janela experimental investigada.

Os modelos quadráticos obtidos com o ajuste aos dados experimentais de $(CA_{stat})_{hex}$ e $(CA_{adv})_{hex}$ foram os seguintes:

$$(CA_{stat})_{hex} = 41,7 + 0,613SNP + 8,47PB + 0,0828(SNP * PB) - 0,0035SNP^2 - 1,31PB^2 \quad (3.71)$$

$$(CA_{adv})_{hex} = 85,9 + 0,699SNP - 19,31PB + 0,0244(SNP * PB) - 0,0036SNP^2 + 5,05PB^2 \quad (3.72)$$

De posse dos modelos, a superfície de resposta e o gráfico de contorno foram construídos para uma melhor visualização do comportamento das respostas ($(CA_{stat})_{hex}$ e $(CA_{adv})_{hex}$) com a variação dos fatores (tamanho das nanopartículas (SNP) e razão partícula-ligante (PB)) (**Figuras 3.49** e **3.50**).

Tabela 3.13. Resultados da análise de variância (ANOVA) para o ajuste do modelo quadrático às diversas respostas obtidas, excluindo o ensaio 11, usando hexadecano.

Fonte de variação	GL	SQ				MQ				Valor F			
		$(CA_{stat})_{hex}$	$(CA_{adv})_{hex}$	$(CA_{rec})_{hex}$	$(\Delta CA)_{hex}$	$(CA_{stat})_{hex}$	$(CA_{adv})_{hex}$	$(CA_{rec})_{hex}$	$(\Delta CA)_{hex}$	$(CA_{stat})_{hex}$	$(CA_{adv})_{hex}$	$(CA_{rec})_{hex}$	$(\Delta CA)_{hex}$
Regressão	5	1752,770	1555,590	175,432	1383,500	350,553	311,117	35,086	276,700	22,66	25,29	0,41	3,74
Linear	2	1235,170	628,460	23,133	878,690	617,584	314,228	11,566	439,343	39,92	25,54	0,13	5,94
SNP	1	263,070	283,870	17,995	444,810	263,070	283,872	17,995	444,810	17,00	23,07	0,21	6,01
PB	1	972,100	87,020	0,034	90,480	972,097	87,016	0,034	90,480	62,83	7,07	0,00	1,22
Quadrado	2	434,740	864,380	34,023	1155,670	217,371	432,191	17,012	577,835	14,05	35,13	0,20	7,81
SNP*SNP	1	430,160	451,430	33,967	733,060	430,158	451,433	33,967	733,061	27,80	36,69	0,40	9,91
BP*BP	1	12,770	190,060	1,838	154,520	12,767	190,055	1,838	154,515	0,83	15,45	0,02	2,09
Interação	1	82,860	7,230	0,461	4,040	82,858	7,232	0,461	4,041	5,36	0,59	0,01	0,05
SNP*BP	1	82,860	7,230	0,461	4,040	82,858	7,232	0,461	4,041	5,36	0,59	0,01	0,05
Resíduos	5	77,360	61,510	428,611	369,810	15,472	12,302	85,722	73,962				
Falta de ajuste	3	16,520	51,640	394,583	321,050	5,508	17,213	131,528	107,017	0,18	3,49	7,73	4,39
Erro puro	2	60,840	9,870	34,028	48,760	30,419	4,937	17,014	24,381				
Total	11	1830,13	1617,10	604,04	1753,31								

$$(CA_{stat})_{hex}: F_{crit(5;5;0,05)} = 5,05; R^2 = 0,9577$$

$$(CA_{adv})_{hex}: F_{crit(5;5;0,05)} = 5,05; R^2 = 0,9620$$

$$(CA_{rec})_{hex}: F_{crit(5;5;0,05)} = 5,05; R^2 = 0,2904$$

$$(\Delta CA)_{hex}: F_{crit(5;5;0,05)} = 5,05; R^2 = 0,7891$$

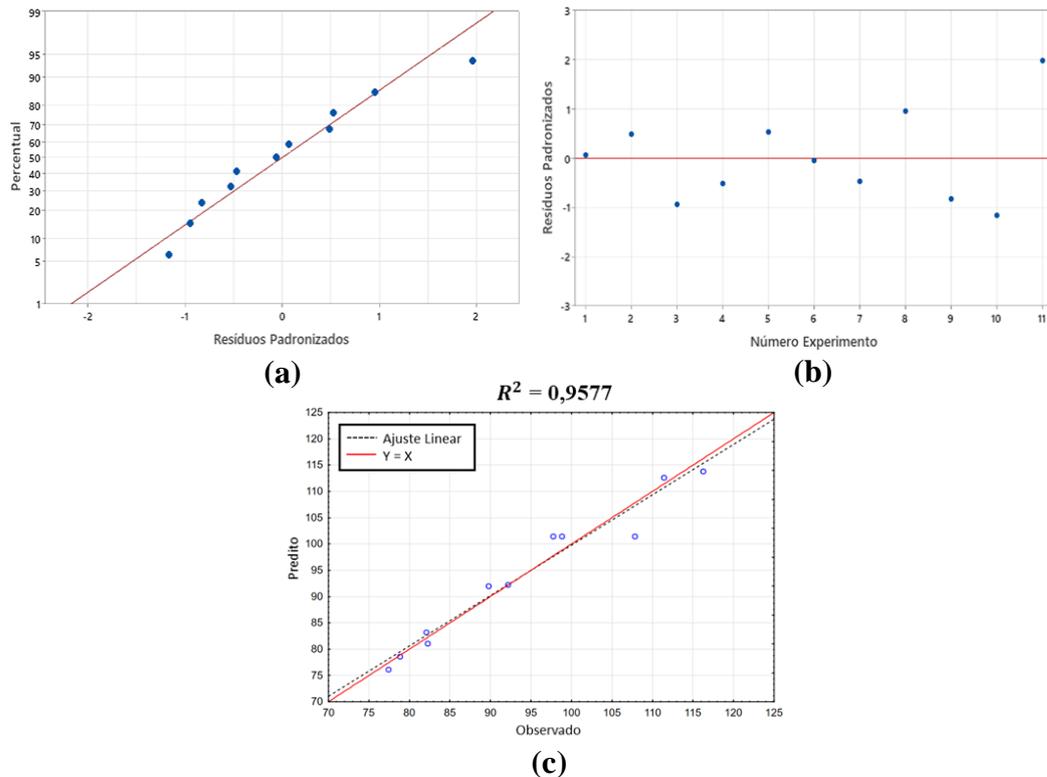


Figura 3.47. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático ao $(CA_{stat})_{hex}$, excluindo o ensaio 11: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

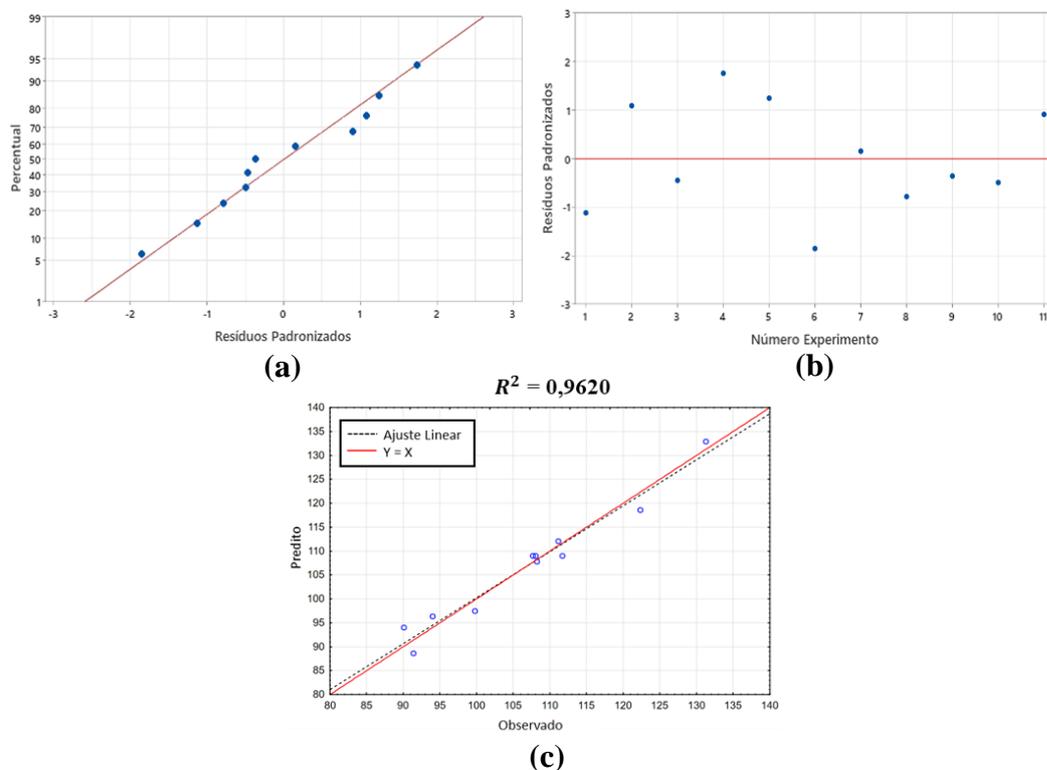


Figura 3.48. Gráficos de diagnóstico relacionados ao ajuste do modelo quadrático ao $(CA_{adv})_{hex}$, excluindo o ensaio 11: (a) gráfico normal de probabilidade, (b) gráfico de dispersão e (c) gráfico de regressão.

Verificando novamente os resultados da ANOVA (**Tabela 3.13**), pode-se avaliar a significância dos termos na descrição das repostas.

Para o $(CA_{stat})_{hex}$, todos os termos lineares do modelo exibiram significância (Valor $F > F_{crit}$), enquanto apenas o termo quadrático relacionado ao tamanho das nanopartículas (SNP^2) demonstrou contribuição significativa para a descrição do comportamento de $(CA_{stat})_{hex}$. O termo de interação também exibiu significância, indicando que o efeito de um fator sobre $(CA_{stat})_{hex}$ pode ser afetado de acordo com o nível do outro fator.

No caso do $(CA_{adv})_{hex}$, todos os termos quadráticos do modelo demonstraram significância, enquanto apenas o termo linear relacionado ao tamanho de partículas (SNP) exibiu contribuição significativa para a descrição do comportamento de $(CA_{adv})_{hex}$.

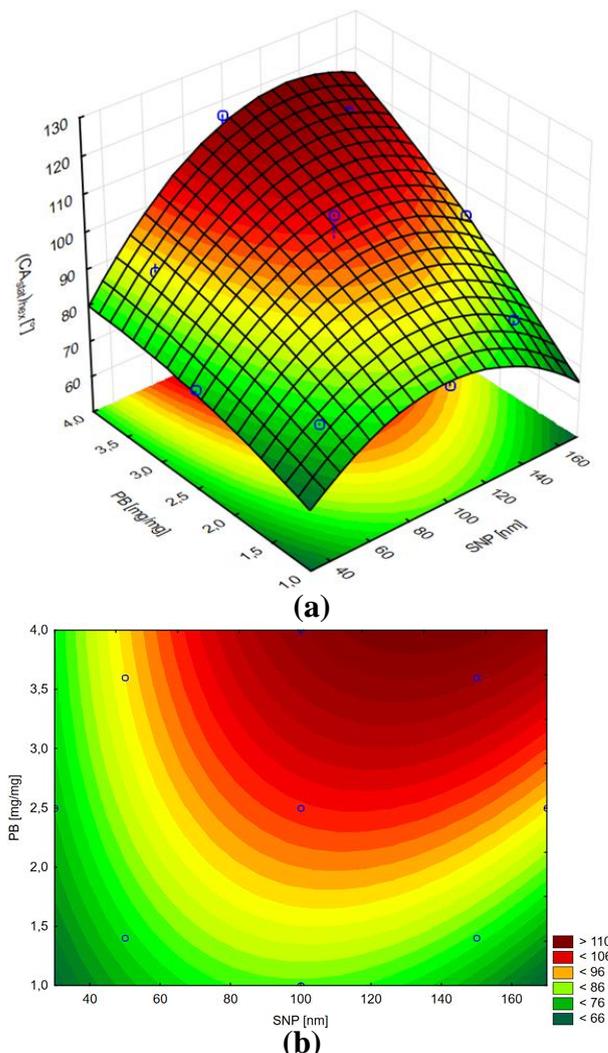


Figura 3.49. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático ao $(CA_{stat})_{hex}$, excluindo o ensaio 11.

O comportamento obtido para o $(CA_{stat})_{hex}$ com a variação dos fatores em estudo foi similar ao encontrado para o $(CA_{adv})_{wat}$ e $(CA_{rec})_{wat}$ (**Figuras 3.49, 3.42 e 3.43**, respectivamente). Entretanto, a variação de $(CA_{stat})_{hex}$ com a razão partícula-ligante (PB) foi mais linear e, devido a interação entre os fatores, a direção de crescimento do $(CA_{stat})_{hex}$ não se deu perpendicularmente aos eixos, mas sim a aproximadamente 45° dos eixos, demonstrando uma contribuição praticamente idêntica dos dois fatores sobre a variação da resposta. Essas dissimilaridades fizeram com que o ponto de máximo não fosse alcançado e que o efeito da razão partícula-ligante (PB) sobre o $(CA_{stat})_{hex}$ parecesse somente positivo, i.e., aumento contínuo $(CA_{stat})_{hex}$ com a elevação da razão partícula-ligante (PB), dentro da janela experimental investigada. O máximo $(CA_{stat})_{hex}$ pode ser alcançado para razões de partículas elevadas (PB) ($\approx 4,0$ mg/mg) e tamanhos de nanopartículas entre 120 e 150 nm.

A superfície de resposta e o gráfico de contorno obtidos para o $(CA_{adv})_{hex}$ apresentaram algumas características semelhantes em comparação aos resultantes para o $(CA_{stat})_{hex}$ e o $(CA_{adv})_{wat}$ (**Figuras 3.50, 3.49 e 3.42**, respectivamente), porém sua forma geral destoou, se assemelhando a uma sela. O comportamento do ângulo de contato com variação do tamanho das nanopartículas (SNP) foi similar, i.e., inicialmente $(CA_{adv})_{hex}$ cresceu com o aumento do tamanho das nanopartículas (SNP), atingindo um valor máximo para um tamanho de partícula de aproximadamente 100 nm, e a partir daí, decresceu com a continuidade do aumento de SNP. Entretanto, o comportamento do ângulo de contato com a variação da razão partícula-ligante (PB) divergiu.

Enquanto os modelos ajustados ao $(CA_{stat})_{hex}$ e ao $(CA_{adv})_{wat}$ exibiram um coeficiente negativo ligado ao termo quadrático da razão partícula-ligante (PB^2), o modelo ajustado ao $(CA_{adv})_{hex}$ apresentou um coeficiente positivo, modificando a direção da concavidade. Devido ao coeficiente negativo, a curva resultante para descrever o comportamento de $(CA_{stat})_{hex}$ e ao $(CA_{adv})_{wat}$ com a variação de PB apresentou concavidade para baixo, exibindo rápido crescimento do ângulo de contato para baixas razões partícula-ligante até o alcance de um CA máximo em que, a partir desse, a continuidade do aumento propiciou decréscimo no CA . Diferente de $(CA_{adv})_{hex}$, que devido ao coeficiente positivo ligado a PB^2 , a curva resultante exibiu concavidade positiva com um aumento lento do ângulo de contato

para baixas razões de partícula-ligante (PB), porém com crescimento rápido e aparentemente ilimitado para PB mais altas (> 4,0 mg/mg).

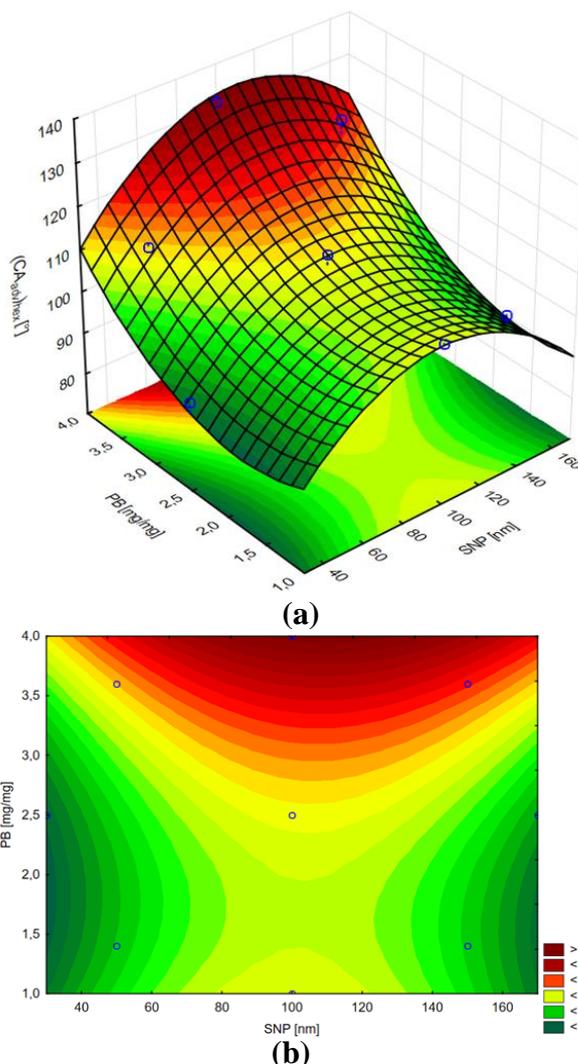


Figura 3.50. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático $(CA_{adv})_{hex}$, excluindo o ensaio 11.

O crescimento ilimitado do ângulo de contato com o aumento da razão partícula-ligante não é fisicamente plausível. O modelo matemático pode ter exibido tal comportamento devido a limitação da janela experimental investigada. Caso maiores razões de partícula-ligante (PB) fossem estudadas, um máximo provavelmente teria sido encontrado e o comportamento de $(CA_{adv})_{hex}$ seria semelhante aos exibidos por $(CA_{stat})_{hex}$ e $(CA_{adv})_{wat}$.

É importante lembrar que o hexadecano possui uma tensão superficial muito mais baixa do que a da água, o que dificulta, no caso de contato direto da gota com a superfície (estado de Wenzel), o aumento do CA com o aumento da rugosidade, e no caso de formação de uma interface compósita (líquido-ar) (estado de Cassie-Baxter), o aprisionamento de bolsas de ar sob a gota.

É bom destacar que para nenhuma combinação investigada dos fatores conseguiu-se alcançar a superoleofobicidade ($CA > 150^\circ$). Os maiores valores obtidos para o $(CA_{stat})_{hex}$ e para o $(CA_{adv})_{hex}$ foram de $116,2^\circ$ e $131,3^\circ$, respectivamente (**Tabela 3.9**). Estes foram obtidos com a execução do ensaio 8, i.e., para um nível máximo de razão partícula-ligante ($4,0 \text{ mg/mg}$) e um nível intermediário de tamanho das nanopartículas (100 nm).

Mesmo a ANOVA não demonstrando significância para o modelo ajustado à $(\Delta CA)_{hex}$, faz-se necessário ter uma ideia do comportamento de $(\Delta CA)_{hex}$ com a variação dos fatores em estudo (PB e SNP), assim como confirmar se a superfície obtida apresentou também alta adesão ao hexadecano.

A **Figura 3.51** apresenta a superfície de resposta e o gráfico de contorno obtidos por meio do ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais de $(\Delta CA)_{hex}$, excluindo o ensaio 11.

Dentro da janela investigada não se conseguiu alcançar um ponto de mínimo claro para o $(\Delta CA)_{hex}$, evidenciando apenas regiões de tendência de mínimo. A $(\Delta CA)_{hex}$ parece ser minimizada para baixos e altos tamanhos de nanopartículas ($< 30 \text{ nm}$ e $> 170 \text{ nm}$) e razões de partícula-ligante (PB) próximas de $2,0 \text{ mg/mg}$. A forma da superfície de resposta resultante foi diferente da $(\Delta CA)_{wat}$ (**Figura 3.44**), porém similar a obtida para o $(CA_{adv})_{hex}$ (**Figura 3.50**). A semelhança do comportamento de $(CA_{adv})_{hex}$ com o de $(\Delta CA)_{hex}$ indica que, talvez, para o hexadecano houve maior predomínio do regime de molhamento de Wenzel. No regime de molhamento de Cassie-Baxter há a formação de bolsas de ar sob a gota, fazendo com que o CA seja maximizado e a ΔCA seja minimizada. Já no regime de molhamento de Wenzel, há contato direto da gota com o substrato sólido e na situação de superfície inerentemente liquiofóbica, é possível a elevação de CA com o aumento da rugosidade. Nesse caso, o aumento de rugosidade atrapalha a movimentação da gota e conseqüentemente eleva também o ΔCA .

Assim como para a água, dentro da janela experimental investigada, não se conseguiu alcançar valores de histereses de ângulo de contato que demonstrassem a capacidade de autolimpeza da superfície ($\Delta CA < 10^\circ$). A mínima $(\Delta CA)_{hex}$ obtida foi de $55,6^\circ$ para o ensaio 6, que combinou o maior nível de tamanho das nanopartículas (170 nm) com um nível intermediário de razão partícula-ligante ($2,5 \text{ mg/mg}$) (**Tabela 3.9**).

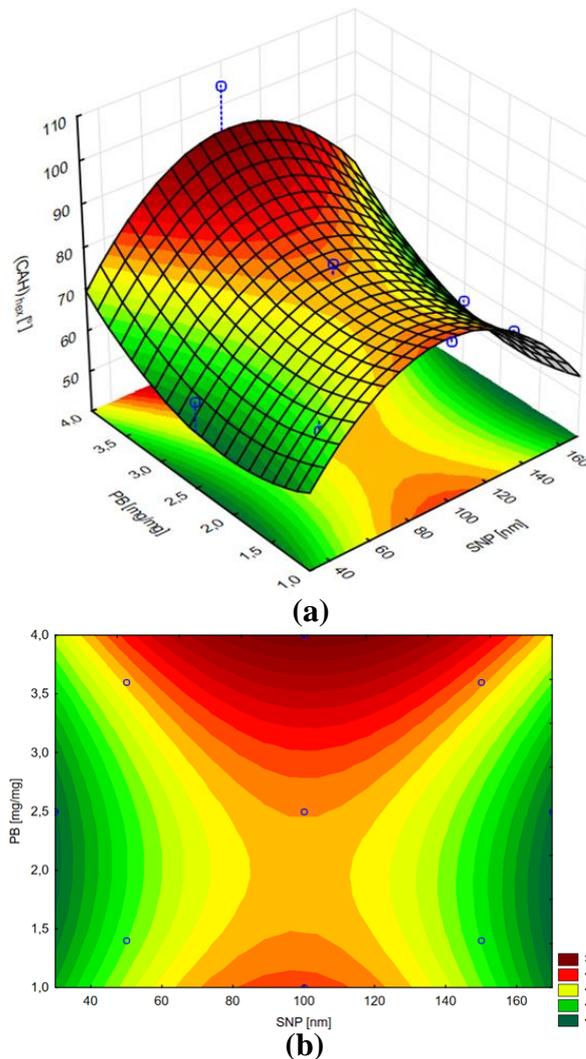


Figura 3.51. (a) Superfície de resposta e (b) gráfico de contorno obtidos com o ajuste do modelo quadrático $(\Delta CA)_{hex}$, excluindo o ensaio 11.

3.4.1.3. Ensaio 12

Diante do resultado anômalo de $(\Delta CA)_{wat}$ para o ensaio 12, procurou-se avaliar o que poderia ter levado a um valor mais baixo de $(\Delta CA)_{wat}$. Assim, investigações adicionais sobre as características da superfície foram conduzidas, sendo realizadas análises: química, topográfica, de molhabilidade (com maior detalhamento) e de autolimpeza. Todas as amostras produzidas no ensaio 12 foram analisadas, assim como uma amostra com comportamento típico (do ensaio 8). Escolheu-se o ensaio 8 para a comparação dos resultados, pois dentre os ensaios executados no planejamento experimental, este foi aquele que exibiu maior $(CA_{adv})_{wat}$ e $(CA_{adv})_{hex}$ e menor $(\Delta CA)_{wat}$, excluindo o ensaio 12.

A seguir, apresenta-se e discute-se os resultados de cada uma das avaliações complementares realizadas.

3.4.1.3.1. Molhabilidade

A **Figura 3.52** apresenta os resultados de CA_{stat} , CA_{adv} , CA_{rec} e ΔCA obtidos para as amostras produzidas com o ensaio 12 quando em contato com água deionizada. Verifica-se que não se obteve um comportamento homogêneo entre essas. As amostras exibiram CA_{stat} e CA_{adv} semelhantes, porém o CA_{rec} e a ΔCA diferiram. As amostras 12a e 12c exibiram um CA_{rec} superior a amostra 12b, apresentando, conseqüentemente, uma ΔCA consideravelmente menor.

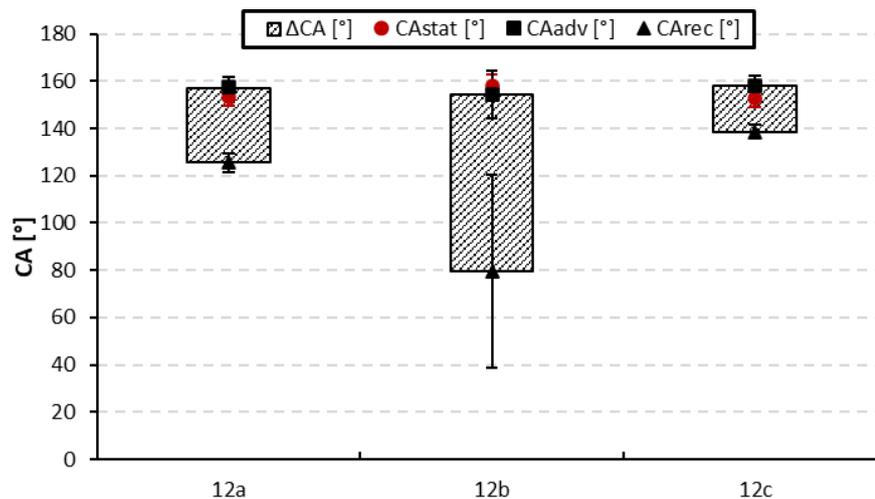


Figura 3.52. Ângulos de contato (CA_{stat} , CA_{adv} e CA_{rec}) e histerese do ângulo de contato (ΔCA) obtidos para as diferentes amostras produzidas no ensaio 12 quando em contato com água deionizada.

A **Figura 3.53** exibe detalhes das medições de avanço e recuo com água deionizada realizadas nas amostras do ensaio 12. Na figura encontram-se os dados experimentais obtidos para a análise de cada lado da gota (CAL e CAR), resultados médios e função de Gompertzian ajustada considerando todas as medições.

É possível perceber que o comportamento do ângulo de contato (CA) com a variação de volume (ΔV) durante o avanço foi bastante similar em todas as amostras. O CA aumentou com a ΔV até o alcance de um patamar constante em que se mediu o CA_{adv} . Os patamares alcançados foram bastante próximos entre as amostras, gerando CA_{adv} próximos de 160° .

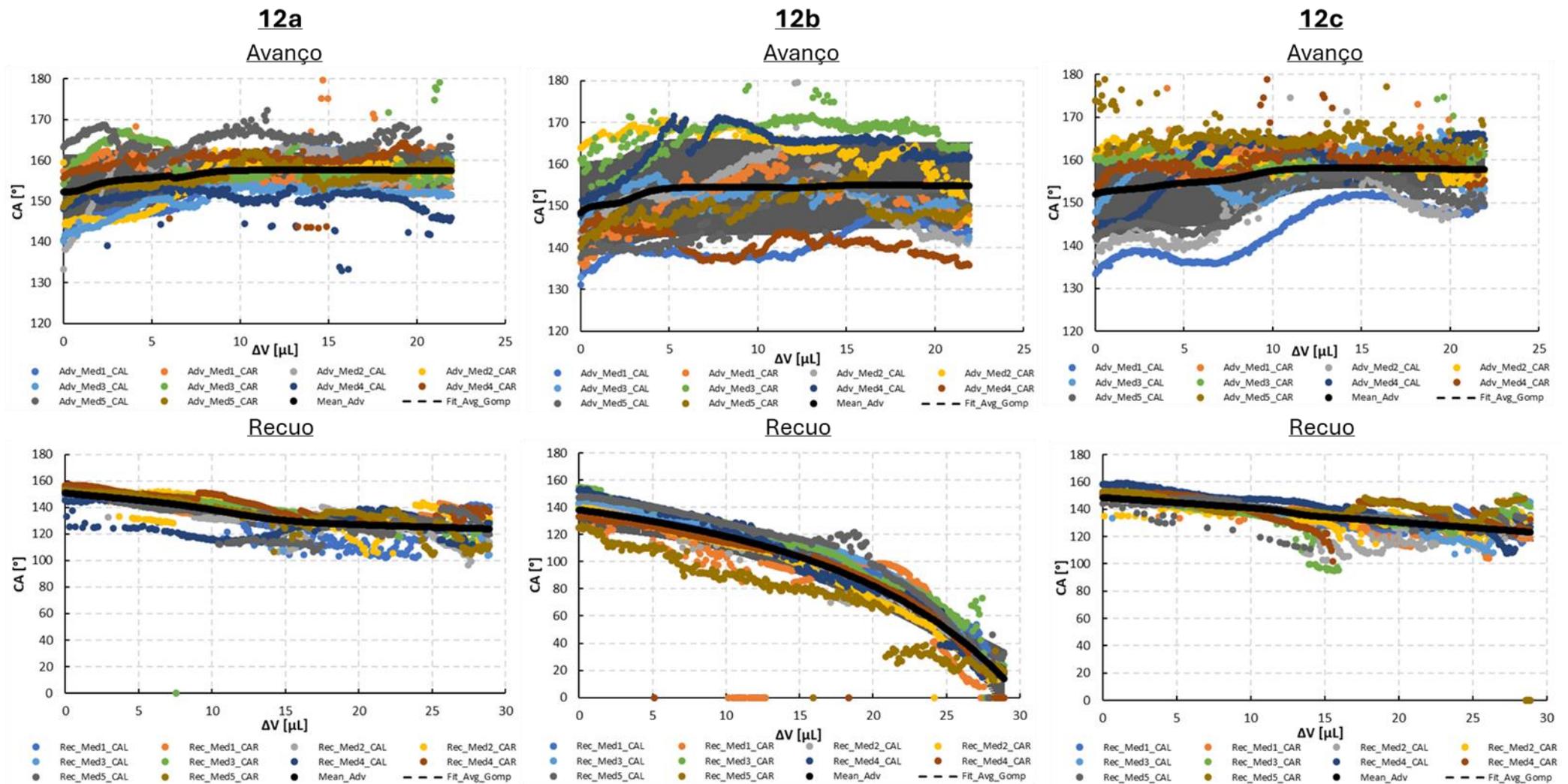


Figura 3.53. Ângulo de contato (CA) medido durante a adição (avanço) e subtração (recuo) de volume (ΔV) de uma gota de água deionizada sobre a superfície de amostras produzidas no ensaio 12.

O comportamento do CA com a variação de ΔV no recuo apresentou diferença entre as amostras. Nas amostras 12a e 12c, o CA apresentou um baixo decréscimo com a redução de volume, exibindo um patamar constante após determinada ΔV . O decréscimo de CA foi similar para 12a e 12c, apresentando essas um CA_{rec} em torno de 140° e uma baixa ΔCA de aproximadamente 20° . Já para a amostra 12b, nenhum patamar foi atingido com a subtração de volume da gota. O CA exibiu um decréscimo constante com a ΔV , o que dificultou uma determinação precisa de CA_{rec} . O CA_{rec} obtido para a amostra 12b foi de aproximadamente 80° , exibindo essa, portanto, um ΔCA de aproximadamente 75° , bem acima das amostras 12a e 12c.

Diante da similaridade dos resultados obtidos com as amostras 12a e 12c, a amostra 12c foi excluída das análises complementares. A **Tabela 3.14** apresenta as respostas provenientes dos ensaios estático e quasi-estático de adição/subtração de volume da gota conduzidos nas amostras 8a, 12a e 12b usando-se água deionizada e hexadecano, a

Tabela 3.15 complementa os dados da **Tabela 3.14**, exibindo resultados provenientes de ensaios quasi-estáticos com gota inclinada (plano inclinado) para as mesmas amostras, e a **Figura 3.54** apresenta de forma gráfica os resultados das **Tabelas 3.14** e **3.15**, facilitando a visualização.

Tabela 3.14. Ângulos de contato (CA) e histerese do ângulo de contato (ΔCA) obtidos por meio da condução de ensaios estático e quasi-estático (adição/subtração de volume da gota) envolvendo gotas de água e hexadecano sobre a superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12.

		8a	12a	12b
Água	CA_{stat} [$^\circ$]	$153,74 \pm 8,76$	$153,38 \pm 3,80$	$158,05 \pm 4,94$
	CA_{adv} [$^\circ$]	$164,26 \pm 7,79$	$157,60 \pm 5,42$	$154,36 \pm 9,64$
	CA_{rec} [$^\circ$]	$111,11 \pm 39,92$	$137,04 \pm 11,18$	$79,56 \pm 41,07$
	ΔCA [$^\circ$]	$53,14 \pm 40,67$	$20,56 \pm 12,43$	$74,80 \pm 42,19$
Hexadecano	CA_{stat} [$^\circ$]	$111,65 \pm 4,89$	$116,01 \pm 4,91$	$89,70 \pm 3,04$
	CA_{adv} [$^\circ$]	$131,26 \pm 7,28$	$139,80 \pm 7,52$	$111,66 \pm 5,74$
	CA_{rec} [$^\circ$]	$26,92 \pm 23,33$	$80,85 \pm 40,34$	$32,85 \pm 21,46$
	ΔCA [$^\circ$]	$104,34 \pm 24,43$	$58,95 \pm 41,03$	$78,82 \pm 22,22$

Tabela 3.15. Ângulos de contato (CA), histerese do ângulo de contato (ΔCA) e ângulos de deslizamento (α_s) obtidos por meio da condução de ensaio quasi-estático (plano inclinado) envolvendo gotas de água e hexadecano sobre a superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12.

		8a	12a	12b
Água ($V = 15 \mu\text{L}$)	$CA_{\text{down}} [^\circ]$	$164,84 \pm 4,74$	$156,77 \pm 5,04$	$161,57 \pm 4,92$
	$CA_{\text{up}} [^\circ]$	$134,29 \pm 5,93$	$134,29 \pm 5,93$	N/A
	$\Delta CA [^\circ]$	$32,73 \pm 10,75$	$28,25 \pm 3,46$	N/A
	$(\alpha_s)_{\text{down}} [^\circ]$	$4,05 \pm 1,18$	$6,00 \pm 2,94$	$31,00 \pm 4,04$
	$(\alpha_s)_{\text{up}} [^\circ]$	$11,55 \pm 4,59$	$12,52 \pm 4,64$	N/A
Hexadecano ($V = 8 \mu\text{L}$)	$CA_{\text{down}} [^\circ]$	$117,55 \pm 3,58$	$145,60 \pm 4,44$	$97,07 \pm 2,96$
	$CA_{\text{up}} [^\circ]$	$13,76 \pm 5,12$	$25,75 \pm 5,45$	N/A
	$\Delta CA [^\circ]$	$103,79 \pm 7,10$	$119,85 \pm 9,79$	N/A
	$(\alpha_s)_{\text{down}} [^\circ]$	$3,00 \pm 1,17$	$12,80 \pm 5,01$	$6,40 \pm 2,50$
	$(\alpha_s)_{\text{up}} [^\circ]$	$69,60 \pm 9,07$	$50,40 \pm 6,57$	N/A

Considerando os resultados dos ensaios estático e quasi-estático de adição/subtração de volume da gota (**Tabela 3.14**) para a água deionizada (**Figura 3.54a**), o CA_{stat} e CA_{adv} obtidos para as amostras 12a e 12b foram similares aos resultantes da amostra 8a, ficando todos acima de 150° , portanto exibindo superhidrofobicidade. O CA_{rec} para a amostra 8a ficou em um nível intermediário entre o apresentado pela amostra 12b e pela amostra 12a. O desvio padrão na determinação de CA_{rec} para a amostra 8a foi alto, semelhante a 12b, indicando dificuldade em alcançar um patamar de CA durante o recuo e, conseqüentemente, determinar CA_{rec} de forma precisa. A ΔCA obtida para a amostra 12a foi inferior a 8a, evidenciando uma maior repelência e mobilidade da gota de água na amostra 12a.

Para o hexadecano (**Figura 3.54b**), uma diferença no CA_{stat} e CA_{adv} entre a amostra 12b e as demais pode ser verificado. A amostra 12b apresentou CA_{stat} e CA_{adv} menor do que as amostras 8a e 12a. A amostra 12a exibiu um CA_{adv} próximo de 140° , quase ultrapassando o limiar estabelecido para a classificação de superoleofobicidade ($CA > 150^\circ$). Assim como para a água deionizada, a ΔCA obtida para a amostra 12a, em contato com o hexadecano, foi menor do que as demais. Dentre as amostras, a 8a foi a que exibiu maior ΔCA . O ΔCA para a amostra 12a ficou em torno de 58° , ficando próximo do menor ΔCA_{hex} encontrado durante

o planejamento experimental, de aproximadamente 56° , obtido para o ensaio 6 (**Tabela 3.9**). Em todas as amostras o desvio padrão para o CA_{rec} foi alto, evidenciando dificuldades para se alcançar um patamar constante de CA durante o recuo da gota. Esta dificuldade pode ser explicada por conta da menor tensão superficial do hexadecano em comparação com a água.

Em relação aos ensaios quasi-estáticos com gota inclinada (plano inclinado) (**Tabela 3.15**), nenhuma amostra apresentou um deslizamento sincronizado entre as regiões de subida e descida da gota. Primeiro ocorreu o deslizamento da região de descida da gota, com o alcance do ângulo de deslizamento de descida $(\alpha_s)_{down}$, para posteriormente acontecer o deslizamento da região de subida, com o alcance do ângulo de deslizamento de subida $(\alpha_s)_{up}$ e, finalmente, a gota se movimentar por inteiro. Isto ocorreu pois o ângulo de contato inicial da gota com o substrato sólido se aproximou mais do ângulo de contato de descida (CA_{down}) do que do ângulo de contato de subida (CA_{up}). Assim, com o aumento da inclinação da gota, o CA na região de descida atingiu mais rapidamente CA_{down} do que o CA na região de subida atinge o CA_{up} . Independente do líquido de prova, para a amostra 12b não foi possível atingir um deslizamento completo para o volume de gota usado. Esta demonstrou uma alta adesão, sendo a região de subida da gota mantida fixa durante todo o ensaio. Assim, para essa amostra, não foi possível medir CA_{up} , ΔCA e $(\alpha_s)_{up}$.

As amostras 8a, 12a e 12b demonstraram semelhante ângulo de contato de descida (CA_{down}) quando em contato com água deionizada (**Figura 3.54c**). A diferença de ΔCA entre as amostras 8a e 12a para água deionizada não ficou tão evidente nos ensaios com gota inclinada (plano inclinado). É importante lembrar que embora CA_{down} e CA_{up} carreguem o mesmo conceito de CA_{adv} e CA_{rec} , sendo definidos como ângulos de contato limite para uma gota em contato com uma determinada superfície, por conta da diferença na física envolvida entre os ensaios de adição/subtração de volume da gota e de plano inclinado, seus valores nem sempre são iguais. As medidas obtidas com o ensaio de plano inclinado são mais dependentes do volume da gota. Para maiores volumes de gota, o deslizamento da gota ocorre em α_s menores, o que pode influenciar na medição de CA_{down} e CA_{up} e, conseqüentemente, na determinação da histerese do ângulo de contato ($\Delta CA = CA_{down} - CA_{up}$).

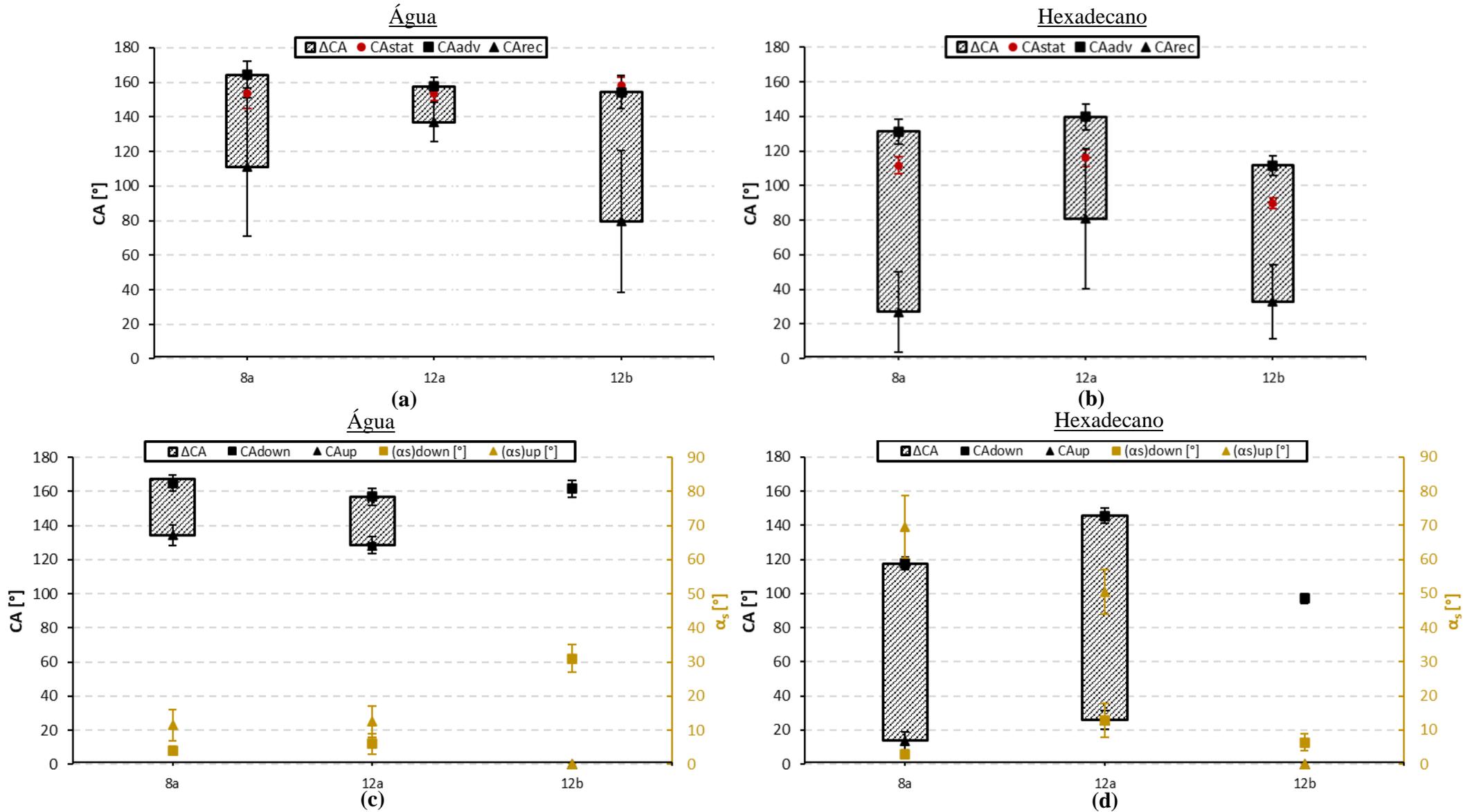


Figura 3.54. Resultados obtidos com a condução de ensaios estático e quasi-estático (adição/subtração de volume da gota) nas amostras 8a, 12a e 12b usando (a) água deionizada e (b) hexadecano. Resultados obtidos com a condução de ensaio quasi-estático (plano inclinado) nas amostras 8a, 12a e 12b usando (c) água deionizada e (d) hexadecano.

A semelhança na ΔCA refletiu na obtenção de $(\alpha_s)_{down}$ e $(\alpha_s)_{up}$ muito próximos para as amostras 8a e 12a, com valores em torno de 5° para a $(\alpha_s)_{down}$ e de aproximadamente 12° para $(\alpha_s)_{up}$ (**Figura 3.54c**). Além da ΔCA , o ângulo de inclinação associado ao deslizamento completo da gota (α_s) também pode ser usado para avaliar as propriedades de repelência e autolimpeza da superfície. De acordo com a literatura, pode-se classificar uma superfície como autolimpante, caso apresente um $\alpha_s < 10^\circ$ (Vahabi et al., 2016; T. Wang et al., 2020; Y. Wang & Bhushan, 2015). O uso de limiares para a classificação deve ser realizado com cautela, quanto mais considerando propriedades obtidas com o ensaio de gota inclinada (plano inclinado), em que as medidas são bastante dependentes do volume da gota. Apesar das amostras 8a e 12a terem exibido um $(\alpha_s)_{up}$ bem próximos de 10° , não se pode afirmar que estas apresentaram capacidade de autolimpeza. Como já discutido anteriormente, o ΔCA obtido para as amostras 8a e 12a, quando em contato com a água, foi semelhante, em torno de 30° , para o ensaio com gota inclinada (plano inclinado), porém o ΔCA obtido por meio de ensaio com gota séssil de adição/subtração de volume da gota ficou em torno de 50° para a amostra 8a e de aproximadamente 20° para a 12a. Diante desta incongruência de resultados, para confirmar a capacidade de autolimpeza, pode-se realizar de ensaio específico de autolimpeza (Bhushan, 2018).

Nos ensaios de gota inclinada (plano inclinado), envolvendo o hexadecano (**Figura 3.54d**), a amostras 12a exibiu maior CA_{down} ($\approx 145^\circ$), chegando próximo ao limiar de superoleofobicidade, sendo seguida pela amostra 8a ($\approx 118^\circ$) e por último a amostra 12b ($\approx 97^\circ$). Todas as amostras exibiram uma alta adesão ao hexadecano. As amostras 8a e 12a apresentaram um ΔCA acima de 100° e um $(\alpha_s)_{up}$ acima de 50° , enquanto a amostra 12b não exibiu deslizamento completo da gota durante todo o ensaio.

A **Figura 3.55** exhibe algumas imagens da gota adquiridas durante ensaio estático e resume as principais propriedades de molhabilidade e repelência obtidas para as amostras 8a, 12a e 12b quando em contato com a água deionizada ou com o hexadecano.

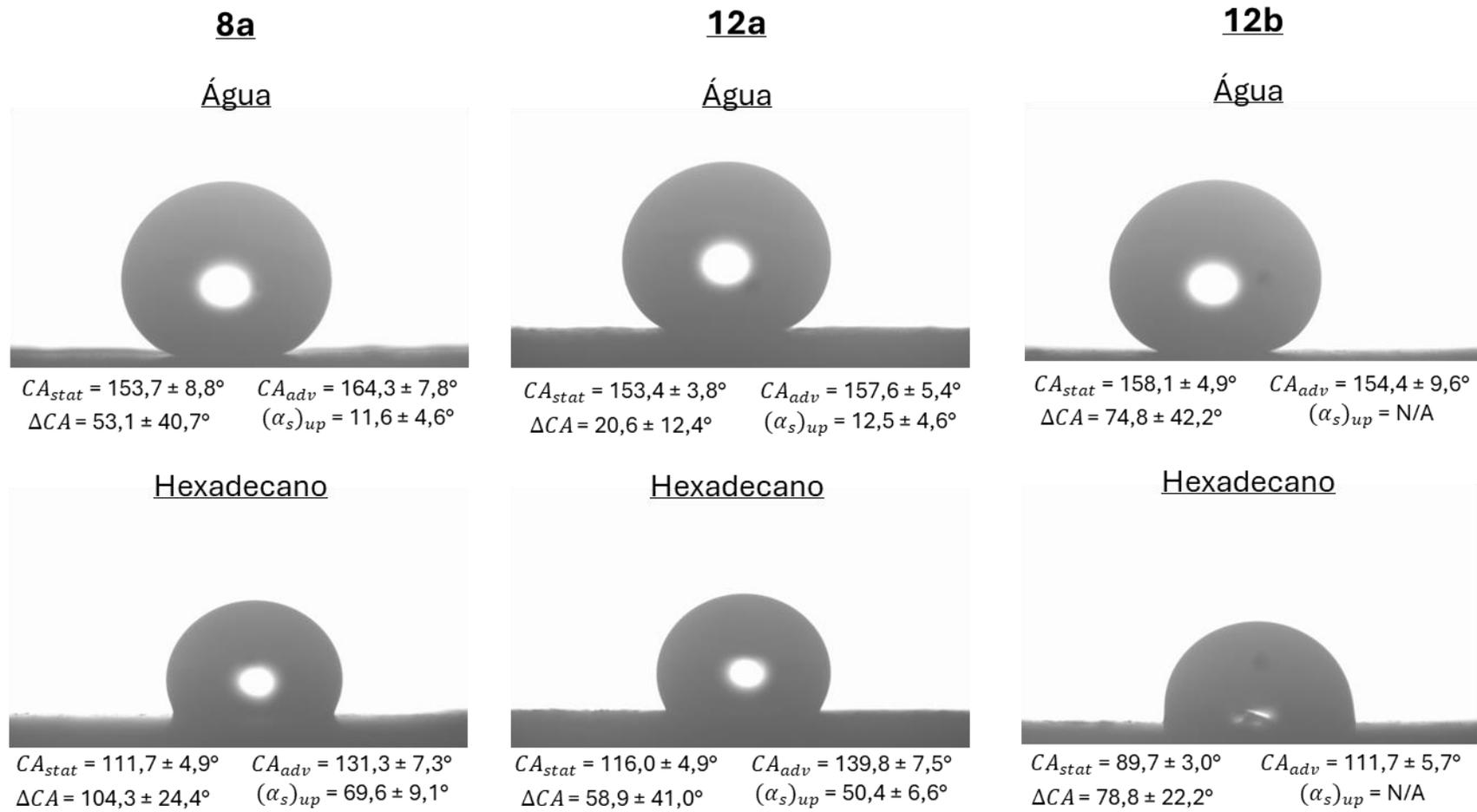


Figura 3.55. Imagens de gotas sésseis estáticas obtidas com a deposição de água e hexadecano sobre a superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental, destacando os valores de ângulos de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), histerese do ângulo de contato (ΔCA) e ângulo de deslizamento de subida ($(\alpha_s)_{up}$).

Para a água todas as amostras exibiram superhidrofobicidade ($CA > 150^\circ$), entretanto a amostra 12a apresentou uma ΔCA consideravelmente menor, indicando menor adesão e maior mobilidade da gota sobre a superfície. Para o hexadecano, todas as amostras apresentaram oleofobicidade ($CA > 90^\circ$). A amostra 12a chegou próximo a superoleofobicidade, exibindo um CA_{adv} em torno de 140° . Assim como para a água deionizada, a amostra 12a exibiu menor ΔCA , porém o valor alcançado foi maior do que para a água deionizada, refletindo a maior dificuldade em repelir o hexadecano.

3.4.1.3.2. Análise química (FTIR)

Antes de apresentar e discutir os resultados de análise química (FTIR), faz-se necessário entender como se deu o processo de fluorossilanização.

A fluorossilanização foi realizada com o objetivo de tornar a superfície da PA 6 revestida com nanopartículas (SiO_2) + ligante polimérico (epóxi) mais polar por meio da ligação de um fluorossilano.

O processo de fluorossilanização usa de um fluorossilano para realizar a adesão do radical orgânico contendo flúor a superfície a ser tratada. A fórmula geral de um fluorossilano é $RSiY_3$, onde Y é um grupo hidrolisável, podendo ser halogênio, alcoóxi, alcilóxi ou amina, enquanto o grupo R é um radical orgânico não hidrolisável contendo flúor, que exibe alta eletronegatividade e polaridade, concedendo, portanto, a característica desejada de redução da molhabilidade (Armellei, 2012; Tran et al., 2021).

No presente trabalho o tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano, também conhecido como PFOCTS, foi empregado (**Figura 3.56**). O radical orgânico não hidrolisável (R) deste fluorossilano é o perfluorooxil ($CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2$), enquanto o grupo hidrolisável (Y) é um halogênio, cloro (Cl).

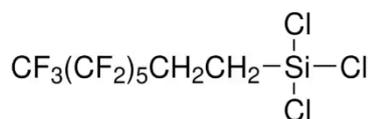


Figura 3.56. Fórmula química do tricloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctil)silano (PFOCTS).

Um esquema do provável processo de fluorossilanização ocorrido encontra-se na **Figura 3.57**. Na presença de água, o PFOCTS foi hidrolisado, formando os

grupos silanóis, SiOH, e eliminando moléculas de ácido clorídrico, HCl. Os grupos silanóis condensaram com outros grupos silanóis para formar as ligações siloxano, dando origem a oligômeros. Então, os oligômeros formaram pontes de hidrogênio com os grupos -OH, presentes na superfície revestida devido a ativação prévia por UVO, resultando no acoplamento de compostos fluorados a superfície (Armellei, 2012).

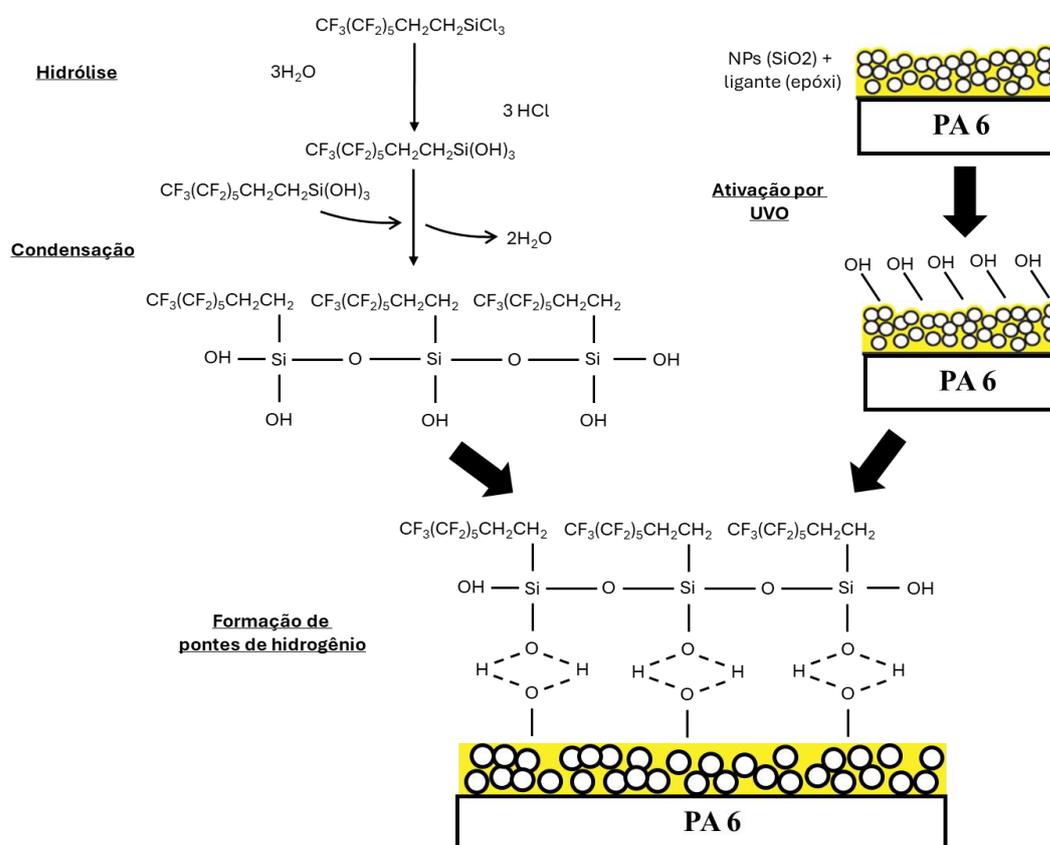


Figura 3.57. Ilustração do processo de fluorosinalização com a formação de siloxanos e compostos fluorados sobre a superfície da PA 6 revestida.

Considerando esse esquema provável, a análise química da superfície, conduzida por meio de FTIR, deve exibir bandas relacionadas a estrutura química final obtida sobre o revestimento, i.e., ao produto da fluorosilanização, que possui grupamentos como Si-OH, Si-O-Si, Si-CH₂, CF₂ e CF₃. A **Tabela 3.16** descreve as bandas de absorção características para alguns possíveis grupamentos formados (Colthup et al., 1990; Nakanishi & Solomon, 1977).

Tabela 3.16. Bandas de absorção características de alguns grupamentos químicos (Colthup et al., 1990; Nakanishi & Solomon, 1977).

Grupamento	Banda de absorção [cm^{-1}]
Si-OH	3400-3200 (média)
Si-O-Si	1100-1000 (intensa e muito larga)
Si-CH ₂	1250-1200 (média)
CH ₂	2925-2850 + 1470 (intensa) (média)
CF ₂	1280-1120 + < 600 (intensa) (forte)
CF ₃	1350-1120 + 780-680 (intensa)

A **Figura 3.58** apresenta os espectros FTIR-ATR obtidos para as amostras 8a, 12a e 12b. Na amostra 12a (**Figura 3.58b**), identifica-se claramente picos relacionados aos grupamentos contendo flúor (CF_n) nos intervalos $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ e $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Esses picos não estão claramente visíveis na amostra 12b. A **Figura 3.59** apresenta espectros FT-IR característicos de nanopartículas de SiO_2 (Spitzmüller et al., 2023). Percebe-se que as nanopartículas de SiO_2 exibem picos característicos próximo de 1500 cm^{-1} , entre $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, próximo de 800 e próximo de 450 cm^{-1} . Verificando-se o espectro resultante da amostra 12b (**Figura 3.58b**), identifica-se claramente picos em destaque nesses intervalos. A amostra 8a (**Figura 3.58c**) apresentou uma estrutura química superficial com características mescladas entre as obtidas para a superfície da amostra 12a e da amostra 12b, exibindo picos característicos tanto da formação de compostos fluorados sobre superfície, quanto de áreas descobertas de nanopartículas de SiO_2 .

A eficiência da fluorossilanização está diretamente ligada ao acoplamento de compostos fluorados sobre a superfície, que fazem com que a molhabilidade da superfície diminua. Os resultados de FTIR mostram que a fluorossilanização ocorreu de maneira mais eficiente na superfície da amostra 12a, sendo seguida pela amostra 8a e por último a 12b. Os maiores *CA* obtidos para as amostras 8a e 12a podem ser explicados por conta disso.

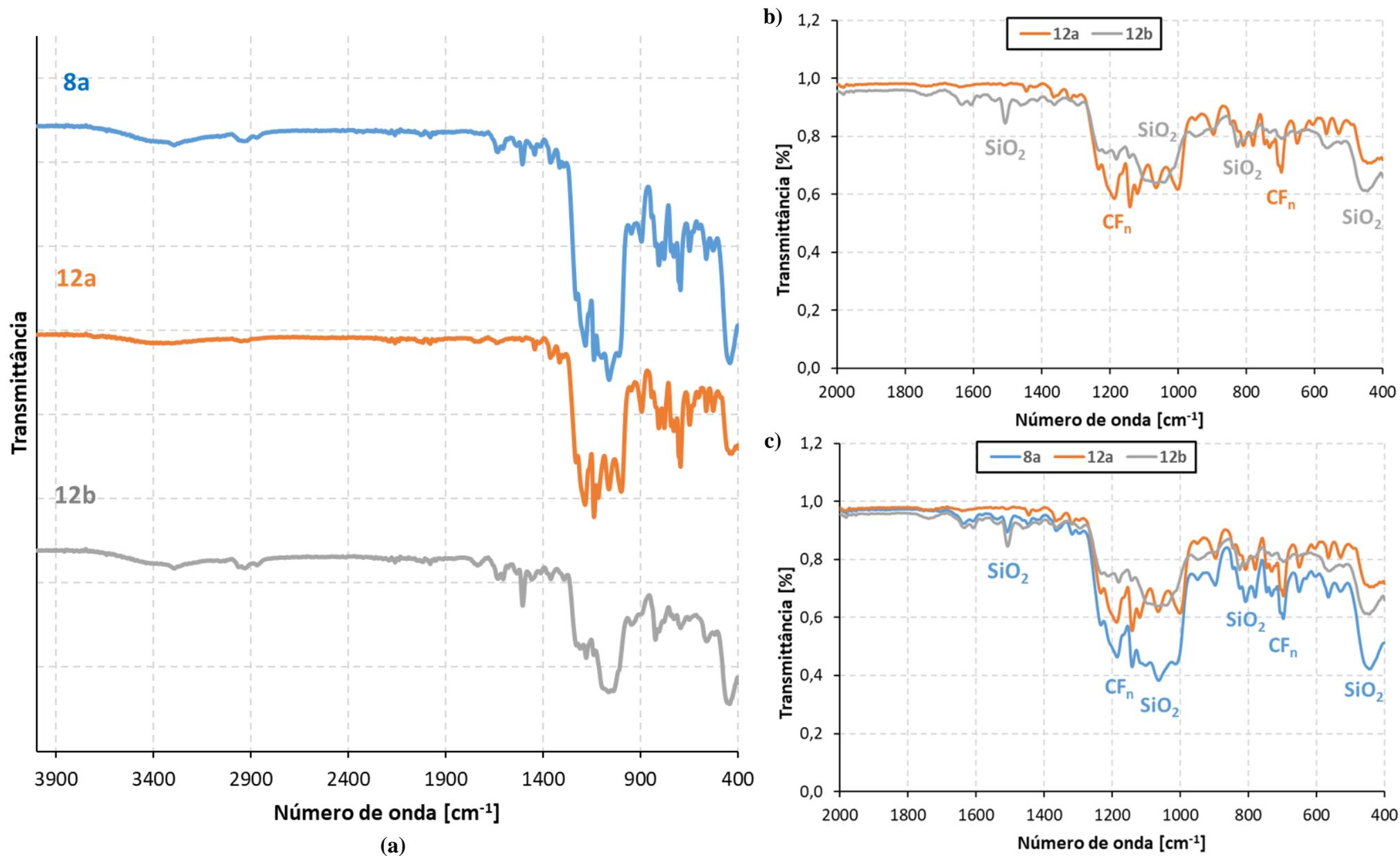


Figura 3.58. (a) Comparação geral dos espectros FTIR-ATR obtidos das amostras 8a, 12a e 12b. (b) e (c) destacam os possíveis grupamentos associados aos picos mais intensos nos espectros obtidos.

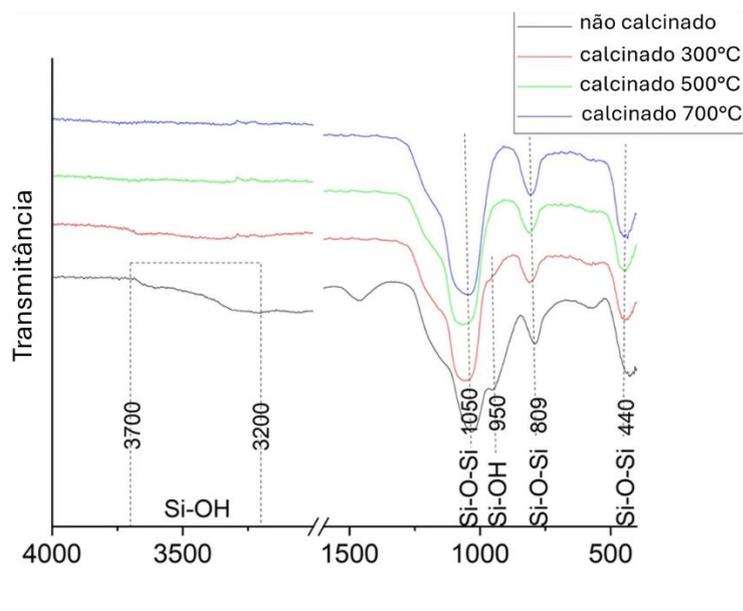


Figura 3.59. Espectro FTIR-ATR para nanopartículas de sílica (SiO_2) não calcinado e para diferentes temperaturas de calcinação (modificado de (Spitzmüller et al., 2023)).

A eficiência da fluorossilanização está diretamente ligada ao acoplamento de compostos fluorados sobre a superfície, que fazem com que a molhabilidade da superfície diminua. Os resultados de FTIR mostram que a fluorossilanização ocorreu de maneira mais eficiente na superfície da amostra 12a, sendo seguida pela amostra 8a e por último a 12b. Os maiores *CA* obtidos para as amostras 8a e 12a podem ser explicados por conta disso.

É bom destacar que o êxito da fluorossilanização está associado ao sucesso de cada uma das suas etapas.

As etapas de hidrólise e condensação dependem da presença de água, inclusive, o grau de polimerização do silano é determinado pela quantidade de água disponível (Armellei, 2012). No presente trabalho, a fluorossilanização foi conduzida por meio de deposição química. A água disponível para a hidrólise e a condensação vieram da atmosfera (umidade). Dependendo das condições ambientais, esta pode ter sido insuficiente para formação de oligômeros, dificultando o acoplamento da cadeia contendo o composto fluorado a superfície.

Outra etapa importante é a ligação dos oligômeros, contendo os grupamentos fluorados, com a superfície a ser tratada. Da maneira que se procedeu a fluorossilanização, a ligação entre os oligômeros e a superfície revestida deve ter ocorrido preferencialmente por pontes de hidrogênio. A ponte de hidrogênio é

caracterizada como uma ligação secundária de baixa energia de ligação (Callister Jr. & Rethwisch, 2013). O ideal é a formação de ligação primária, de alta energia de ligação, entre o oligômero e a superfície a ser tratada. Para isso, como etapa final da silanização, após a formação de pontes de hidrogênio, costuma-se realizar um processo de secagem, promovendo a formação de ligações covalentes, com a eliminação de moléculas de água (Armellei, 2012). Esta etapa não foi realizada no presente trabalho, o que pode ter prejudicado a adesão dos oligômeros à superfície revestida.

3.4.1.3.3. Topografia e morfologia

A **Tabela 3.17** apresenta os resultados de rugosidade obtidos para as amostras 8a, 12a e 12b. As **Figuras 3.60-3.62** apresentam os resultados de rugosidade de uma forma gráfica, permitindo uma melhor comparação dos parâmetros R_q , R_a , R_t e r entre as amostras, enquanto a **Figura 3.63** mostra maiores detalhes das superfícies por meio da apresentação de mapas 2D e 3D de altura.

Tabela 3.17. Parâmetros de rugosidade medidos na superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.

	R_q [μm]	R_a [μm]	R_t [μm]	r
8a	$3,40 \pm 1,19$	$2,56 \pm 0,71$	$36,45 \pm 20,25$	$1,07 \pm 0,02$
12a	$16,55 \pm 0,99$	$12,88 \pm 0,75$	$139,09 \pm 1,03$	$1,45 \pm 0,02$
12b	$4,11 \pm 0,55$	$2,01 \pm 0,18$	$34,90 \pm 8,27$	$1,08 \pm 0,01$

Os parâmetros de rugosidade obtidos para as amostras 8a e 12b foram similares (**Tabela 3.17** e **Figuras 3.60-3.62**). O fator de rugosidade (r) ficou próximo da unidade, os parâmetros de rugosidade geral da superfície, R_a e R_q ficaram na casa das unidades de μm (R_a e $R_q > 1 \mu\text{m}$), enquanto o parâmetro de profundidade total exibiu uma ordem de grandeza acima ($R_t > 10 \mu\text{m}$), indicando a formação de uma possível estrutura hierárquica (duas escalas). É importante destacar que a formação de estrutura hierárquica é essencial para o aprisionamento de bolsas de ar, porém não explica as diferenças de molhabilidade e repelência entre as amostras.

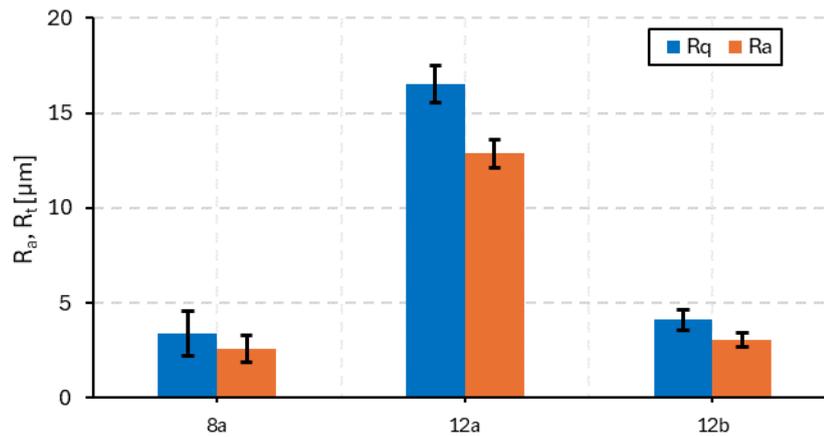


Figura 3.60. Rugosidade média (R_a) e rugosidade média quadrática (R_q) da superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.

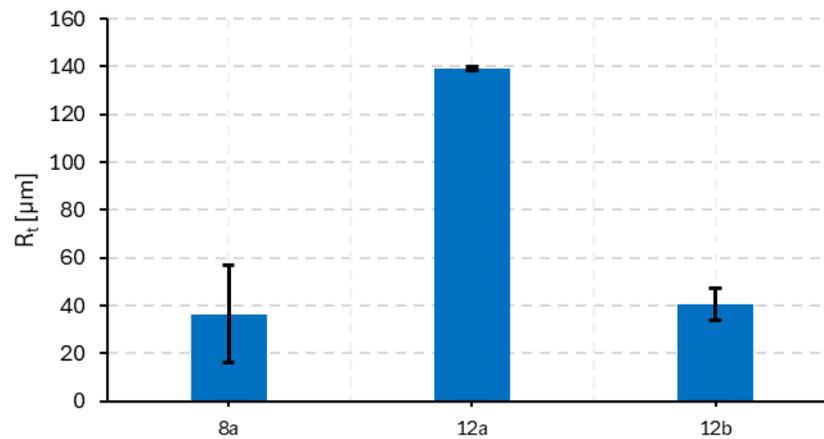


Figura 3.61. Profundidade total da rugosidade (R_t) da superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.

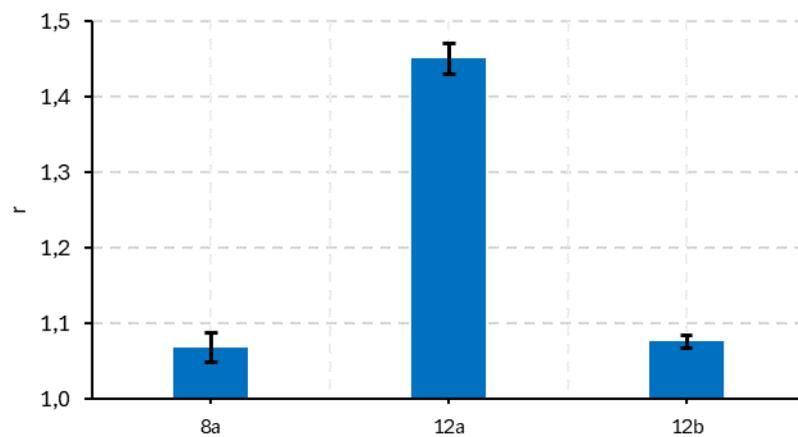


Figura 3.62. Fator de rugosidade (r) da superfície de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.

A maior molhabilidade e menor repelência obtidos para a amostra 12b podem ser explicadas por diferenças na topografia (**Figura 3.63**).

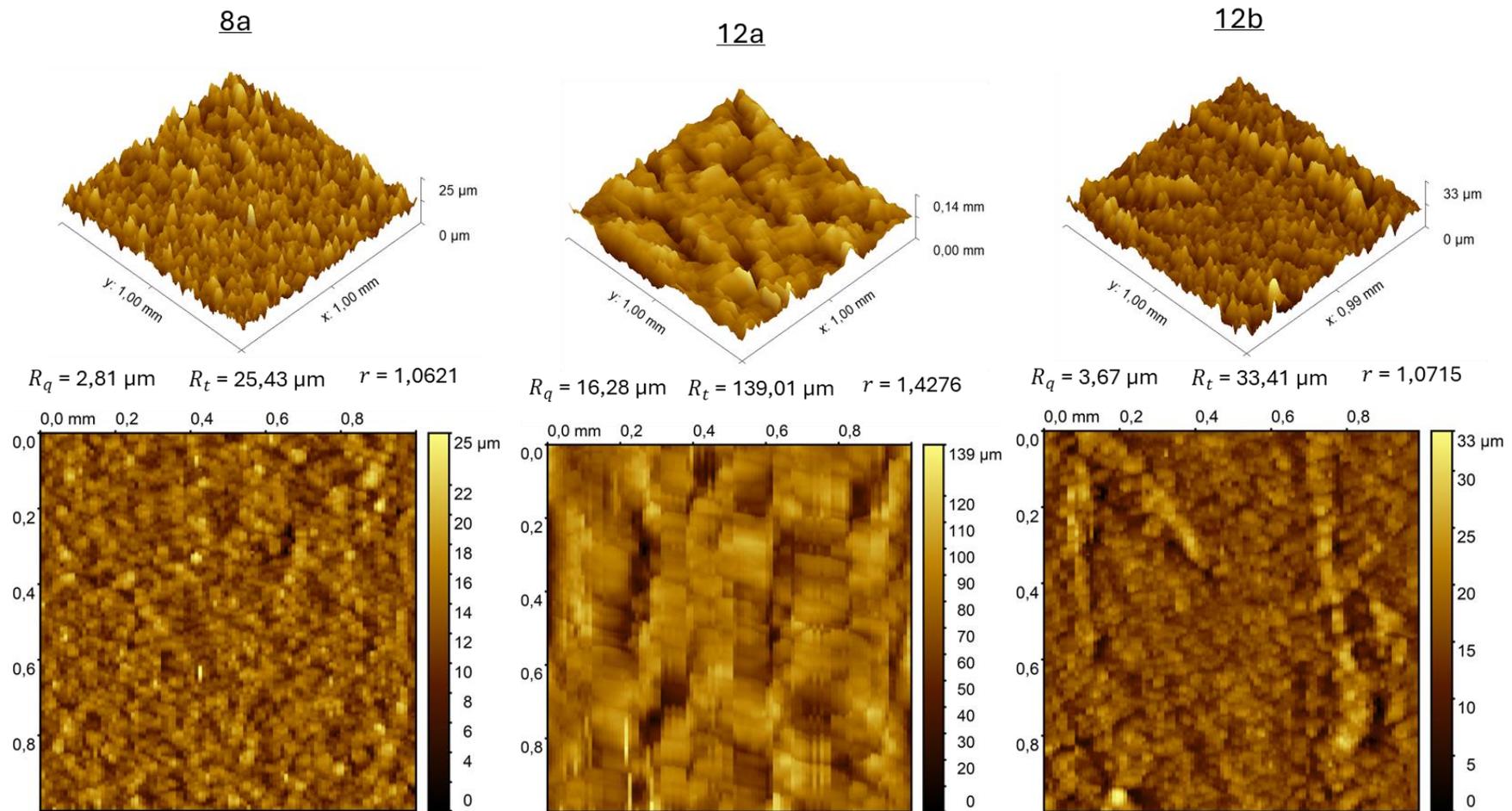


Figura 3.63. Mapas 3D e 2D de altura com os valores de rugosidade média quadrática (R_q), profundidade total de rugosidade (R_t) e fator de rugosidade (r) de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.

Os mapas 2D e 3D de altura revelaram uma melhor distribuição dos aglomerados de nanopartículas na amostra 8a do que na amostra 12b. Essa melhor distribuição pode ter fornecido melhores condições para a formação de bolsas de ar e conseqüentemente aumentado o CA e diminuído o ΔCA na amostra 8a. Além do mais, algumas regiões de maior adensamento de aglomerados puderam ser observadas na amostra 12b, criando veios de maior rugosidade sobre a superfície, que podem ter funcionado como barreiras para a movimentação da gota, aumentando ainda mais ΔCA nessa amostra.

A superfície da amostra 12a apresentou topografia e morfologia totalmente distinta das demais, o que pode explicar a obtenção de altos CA associados a menores ΔCA . R_q , R_a e R_t exibiram uma ordem de grandeza acima dos obtidos para as amostras 8a e 12b. Entretanto, a diferença de ordem de grandeza entre a rugosidade geral e a profundidade total foi mantida (R_a e $R_q > 10 \mu\text{m}$ e $R_t > 100 \mu\text{m}$), indicando a formação de uma estrutura hierárquica e propensão de formação de bolsas de ar.

Olhando para os mapas 2D e 3D de altura (**Figura 3.63**), a superfície da amostra 12a apresentou uma rugosidade geral maior e vales mais profundos, o que fez aumentar consideravelmente o fator de rugosidade (r). Apesar de parâmetros de rugosidade maiores, picos e vales encontraram-se mais espaçados, resultando em uma superfície mais homogênea em comparação com as amostras 8a e 12b.

Considerando a formação de um regime de molhamento misto entre Wenzel e Cassie-Baxter sobre a superfície da amostra 12a, nas regiões de contato direto com a superfície (estado de Wenzel), o maior fator de rugosidade (r) pode ter propiciado realce da liquiofobicidade inerente da superfície, fazendo com que o CA fosse maximizado. Em contrapartida, a obtenção de uma superfície mais homogênea, resultou em menor presença de sítios de fixação (*pinning site*), refletindo em uma maior mobilidade da gota e explicando o menor ΔCA obtido para a amostra 12a em comparação com as amostras 8a e 12b.

Como um perfilmetro de contato com uma resolução na escala de μm foi usado, não se conseguiu identificar detalhes da topografia dos aglomerados. Acredita-se que no topo desses possa ter sido obtido uma rugosidade na escala nanométrica, realçando ainda mais a formação de uma estrutura hierárquica em multiescala.

3.4.1.3.4. Autolimpeza

A **Figura 3.64** apresenta micrografias ópticas capturadas da superfície contaminada antes e após o ensaio de autolimpeza das amostras 8a, 12a e 12b. As micrografias ratificam os resultados de topografia e morfologia obtidos anteriormente. As amostras 8a e 12b exibem superfícies bastante similares, com uma distribuição de aglomerados de nanopartículas por toda a superfície, enquanto a amostra 12a exibiu uma superfície de maior rugosidade e de característica mais reentrante.

Além da captura de micrografias, vídeos dos ensaios de autolimpeza foram gravados. A **Figura 3.65** exhibe sequências de imagens para as amostras 8a, 12a e 12b, retratando momentos importantes do ensaio. Todas as amostras exibiram um comportamento parecido durante o ensaio, com um deslizamento relativamente rápido da gota sobre a superfície, sem nenhum resquício de líquido após a saída. Nas amostras 8a e 12a, a gota saiu com maior velocidade da superfície. Enquanto na amostra 12b, durante a saída, a gota apresentou um escorrimento pela borda. Para todas as amostras, após o ensaio, foi possível observar uma região visível de menor presença de contaminantes justamente associada a passagem da gota.

A **Figura 3.66** exhibe a porcentagem de partículas removidas após o ensaio de autolimpeza nas amostras 8a, 12a e 12b. Devido à similaridade entre o contaminante (SiC) e a superfície das amostras, foi difícil identificar as partículas de contaminante e contabilizar a remoção, gerando grande desvio padrão nos resultados.

Mesmo diante dessas dificuldades, conseguiu-se identificar um maior percentual de remoção de partículas para a amostra 12a. Este resultado está congruente com os resultados de molhabilidade, em que destacaram a amostra 12a com uma menor ΔCA e, portanto, maior capacidade de mobilidade da gota sobre a superfície e propensão para a retirada de contaminantes.

Parece que o fenômeno de autolimpeza ocorreu em todas as amostras, porém com maior intensidade para a amostra 12a. Olhando para o ensaio, em todas as superfícies, o deslizamento da gota ficou evidente, assim como sua capacidade de interação com as partículas. Porém, dos resultados de percentual de partículas removidas, a amostra 12a foi aquela que propiciou a maior remoção.

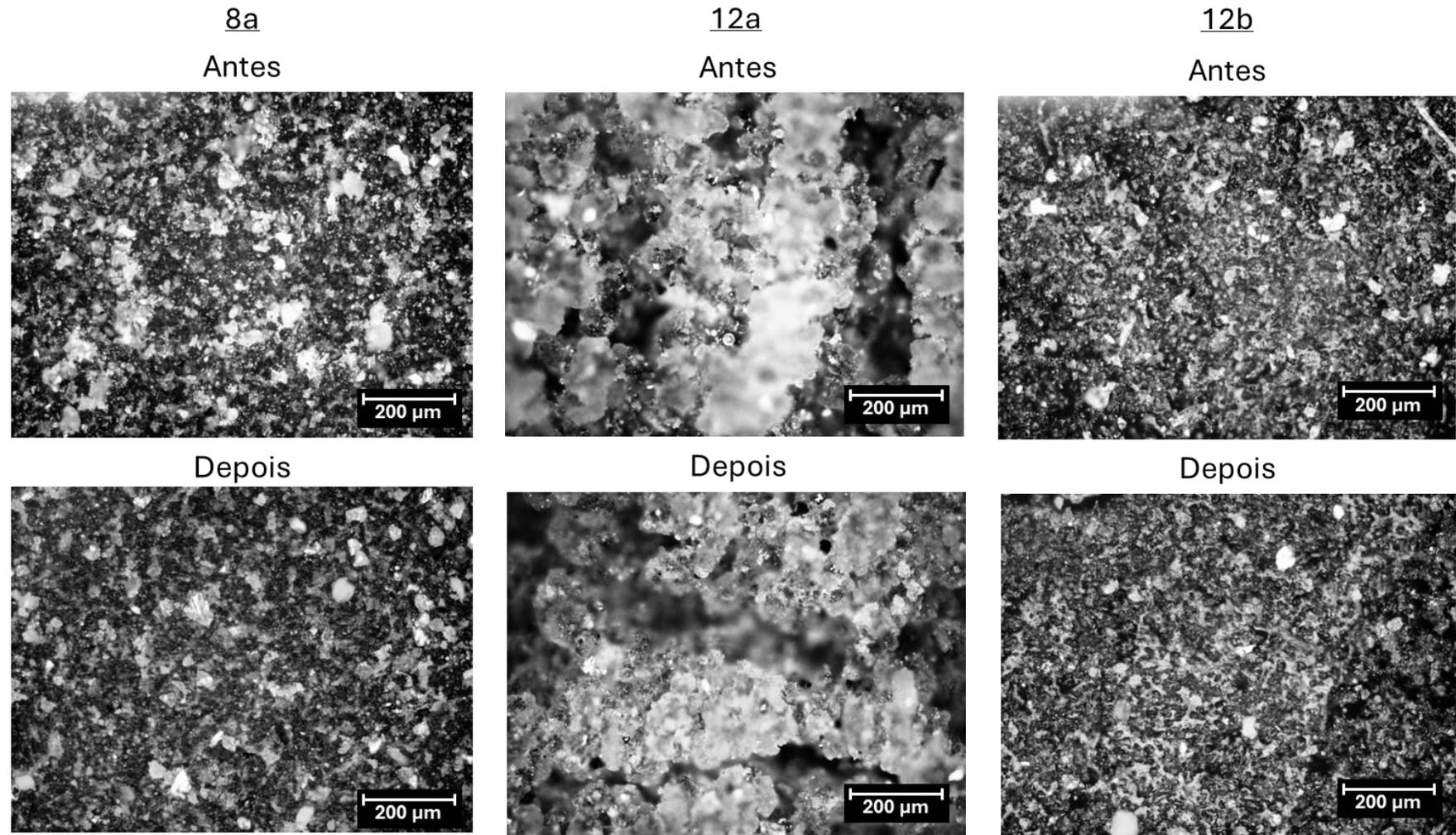


Figura 3.64. Micrografias ópticas da superfície contaminada antes e após o ensaio de autolimpeza de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.

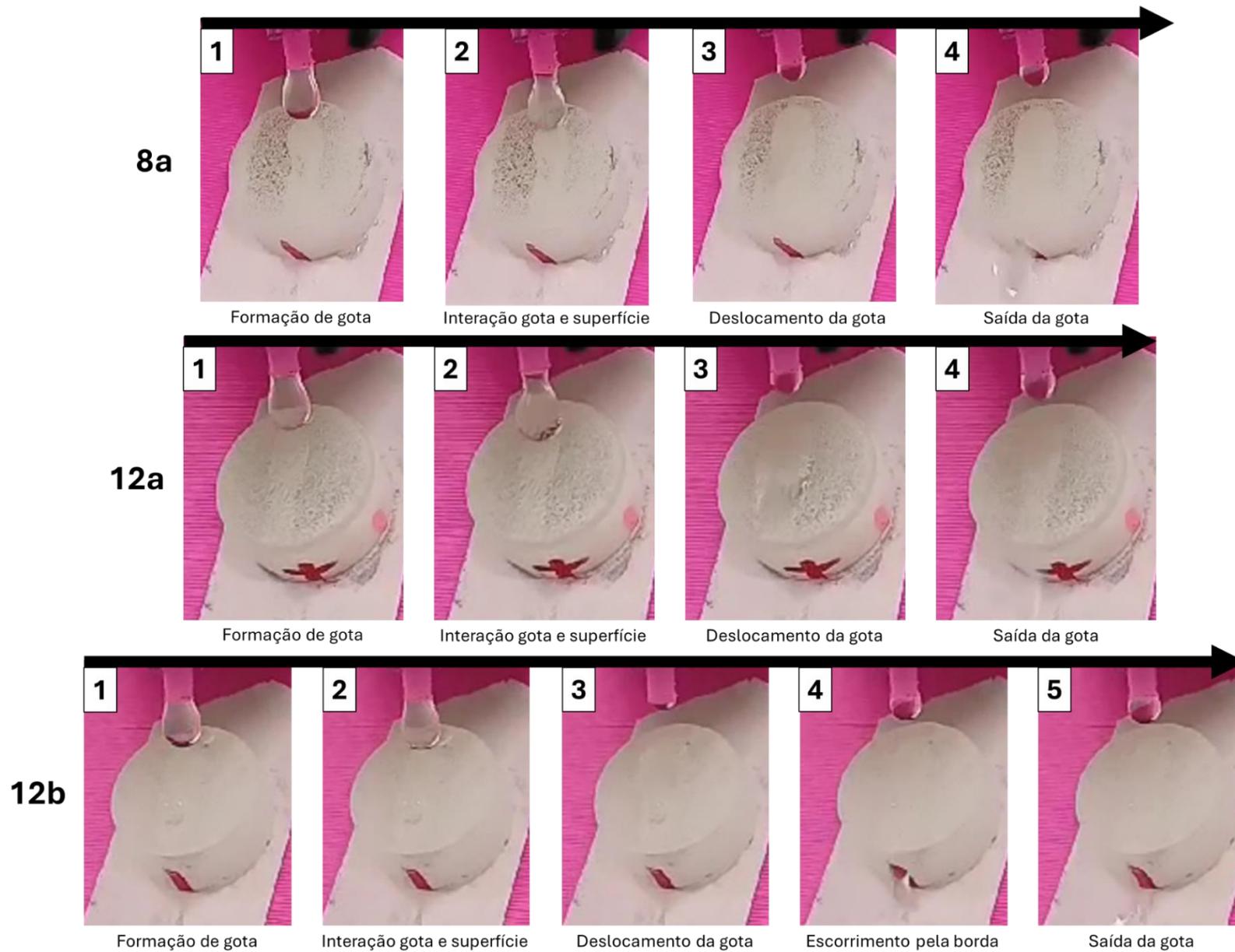


Figura 3.65. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado em amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental. Devido a dificuldades no ajuste do foco, a superfície 12b parece mais limpa do que as demais na imagem.

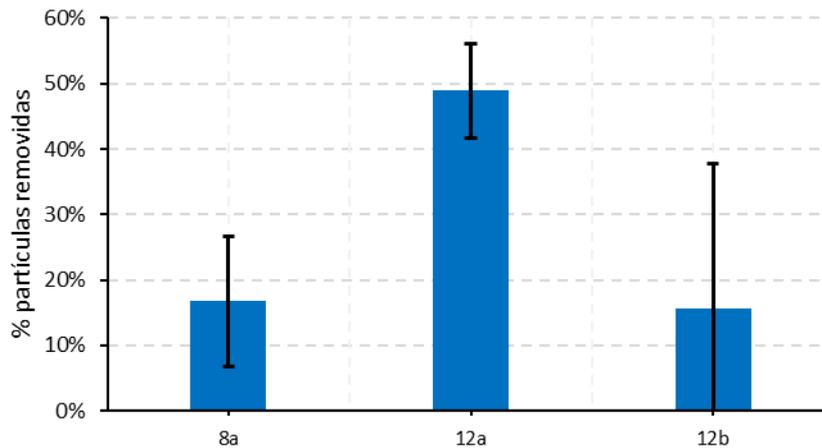


Figura 3.66. Porcentagem (%) de partículas removidas após ensaio de autolimpeza das superfícies de amostras obtidas dos ensaios 8 e 12 do planejamento experimental.

Devido a imprecisão da medição de percentual de remoção de partículas, é difícil avaliar de forma absoluta a intensidade da limpeza. Na literatura, amostras que demonstraram capacidade de autolimpeza exibiram um percentual de remoção de partículas acima de 90% (Bhushan, 2018). Entretanto, a amostra 12a, exibiu um percentual próximo a 50%.

3.4.2.

Efeito dos diferentes tratamentos na produção da superfície anfifóbica

A seguir apresentam-se os resultados das análises de molhabilidade, química, topográfica e autolimpeza conduzidas em amostras obtidas com diferentes tratamentos na superfície da PA 6. Para a produção das amostras do tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) usou-se a combinação de fatores do ensaio 8 do planejamento experimental. Dentre a janela experimental investigada, a combinação de fatores do ensaio 8 foi a que resultou em menor molhabilidade e repelência para a água e menor molhabilidade para o hexadecano, objetivos pretendidos com a modificação da superfície da PA 6 no presente trabalho.

3.4.2.1.

Molhabilidade

A **Tabela 3.18** apresenta as respostas provenientes dos ensaios estático e quasi-estático de adição/subtração de volume da gota conduzidos nas amostras resultantes dos diferentes tratamentos usando-se água deionizada e hexadecano, a

Tabela 3.19 complementa os dados da **Tabela 3.18**, exibindo resultados provenientes de ensaios quasi-estático com gota inclinada (plano inclinado) para as mesmas amostras, e a **Figura 3.67** apresenta de forma gráfica os resultados das **Tabelas 3.18 e 3.19**, facilitando a visualização.

Analisando-se os resultados dos ensaios estático e quasi-estático (adição/subtração de volume da gota) com água deionizada (**Figura 3.67a**), percebe-se que a PA 6 apresentou um comportamento inerentemente hidrofílico, exibindo a PA 6 sem tratamento (CR) CA_{stat} e CA_{adv} próximos de 70° .

Não foi possível a condução de ensaio quasi-estático (adição/subtração de volume da gota) com o tratamento B (PA 6 + NP/L) devido ao espalhamento da gota para fora do campo visual da câmera durante a variação de volume. A adição somente de revestimento de nanopartículas de SiO_2 (hidrofílico) + ligante polimérico epóxi (hidrofílico) enfatizou a característica hidrofílica da superfície, exibindo essa um CA_{stat} em torno de 40° . A diminuição de CA obtido com o tratamento B (PA 6 + NP/L) pode ser explicado pela permanência da gota em um regime completo de molhamento de Wenzel, em que o aumento de rugosidade, promovido pela deposição do revestimento contendo nanopartículas, enfatizou a hidrofiliabilidade da superfície.

A realização da etapa de ativação por UVO, antes da fluorossilanização, foi essencial para o alcance de uma superfície hidrofóbica sobre a PA 6 (tratamentos A e E). É bom destacar que para se atingir a superhidrofobicidade é necessária uma combinação química e topográfica adequada. A superhidrofobicidade ($CA > 150^\circ$) foi alcançada com a deposição do revestimento de nanopartículas previamente a ativação e fluorossilanização da superfície (tratamento A). É de se imaginar que os compostos fluorados propiciaram o alcance da hidrofobicidade ($CA > 90^\circ$), enquanto a rugosidade promovida pelas nanopartículas forneceu a topografia adequada para se atingir a superhidrofobicidade.

Tabela 3.18. Ângulos de contato (CA) e histerese do ângulo de contato (ΔCA) obtidos por meio da condução de ensaios estático e quasi-estático (adição/subtração de volume da gota) envolvendo gotas de água e hexadecano sobre a superfície da PA 6 e das diferentes combinações de revestimento.

		CR - PA6	A - PA6+NP/L+ UVO+Fluor	B - PA6+NP/L	C - PA6+NP/L+ Fluor	D - PA6+Fluor	E - PA6+UVO+ Fluor
Água	CA_{stat} [°]	70,76 ± 2,05	134,47 ± 4,76	38,99 ± 8,73	84,03 ± 5,22	62,42 ± 4,52	106,09 ± 3,75
	CA_{adv} [°]	71,41 ± 5,38	154,33 ± 9,50	N/A	78,45 ± 14,94	64,29 ± 7,94	120,56 ± 13,43
	CA_{rec} [°]	31,84 ± 18,11	98,96 ± 43,96	N/A	34,01 ± 21,96	26,99 ± 14,28	62,82 ± 31,43
	ΔCA [°]	39,56 ± 18,89	55,37 ± 44,98	N/A	44,44 ± 26,56	37,30 ± 16,28	57,74 ± 34,18
Hexadecano	CA_{stat} [°]	12,98 ± 1,99	84,40 ± 2,71	N/A	41,50 ± 16,04	41,40 ± 4,29	62,51 ± 0,88
	CA_{adv} [°]	N/A	107,18 ± 6,15	N/A	N/A	39,14 ± 8,54	82,50 ± 2,44
	CA_{rec} [°]	N/A	35,14 ± 25,47	N/A	N/A	22,09 ± 11,74	38,07 ± 15,76
	ΔCA [°]	N/A	72,04 ± 26,20	N/A	N/A	17,04 ± 14,51	44,43 ± 15,81

Tabela 3.19. Ângulos de contato (CA), histerese do ângulo de contato (ΔCA) e ângulos de deslizamento (α_s) obtidos por meio da condução de ensaio quasi-estático (plano inclinado) envolvendo gotas de água e hexadecano sobre a superfície da PA 6 e das diferentes combinações de revestimento.

		CR - PA6	A - PA6+NP/L+ UVO+Fluor	B - PA6+NP/L	C - PA6+NP/L+ Fluor	D - PA6+Fluor	E - PA6+UVO+ Fluor
Água	CA_{down} [°]	60,20 ± 3,01	158,12 ± 7,91	N/A	52,94 ± 2,65	62,95 ± 3,15	113,07 ± 5,65
	CA_{up} [°]	14,90 ± 0,75	53,36 ± 2,67	N/A	N/A	N/A	45,36 ± 2,27
	ΔCA [°]	45,30 ± 11,33	104,76 ± 26,19	N/A	N/A	N/A	67,71 ± 16,93
	$(\alpha_s)_{down}$ [°]	11,00 ± 4,40	10,20 ± 4,08	N/A	2,40 ± 0,96	6,00 ± 2,40	13,20 ± 5,28
	$(\alpha_s)_{up}$ [°]	64,80 ± 25,92	65,20 ± 26,08	N/A	N/A	N/A	63,40 ± 25,40
Hexadecano	CA_{down} [°]	N/A	110,93 ± 5,55	N/A	N/A	N/A	77,90 ± 3,90
	CA_{up} [°]	N/A	29,10 ± 1,46	N/A	N/A	N/A	9,84 ± 0,49
	ΔCA [°]	N/A	81,83 ± 20,46	N/A	N/A	N/A	68,06 ± 17,02
	$(\alpha_s)_{down}$ [°]	N/A	18,80 ± 7,52	N/A	N/A	N/A	7,00 ± 2,80
	$(\alpha_s)_{up}$ [°]	N/A	62,40 ± 24,96	N/A	N/A	N/A	41,40 ± 16,56

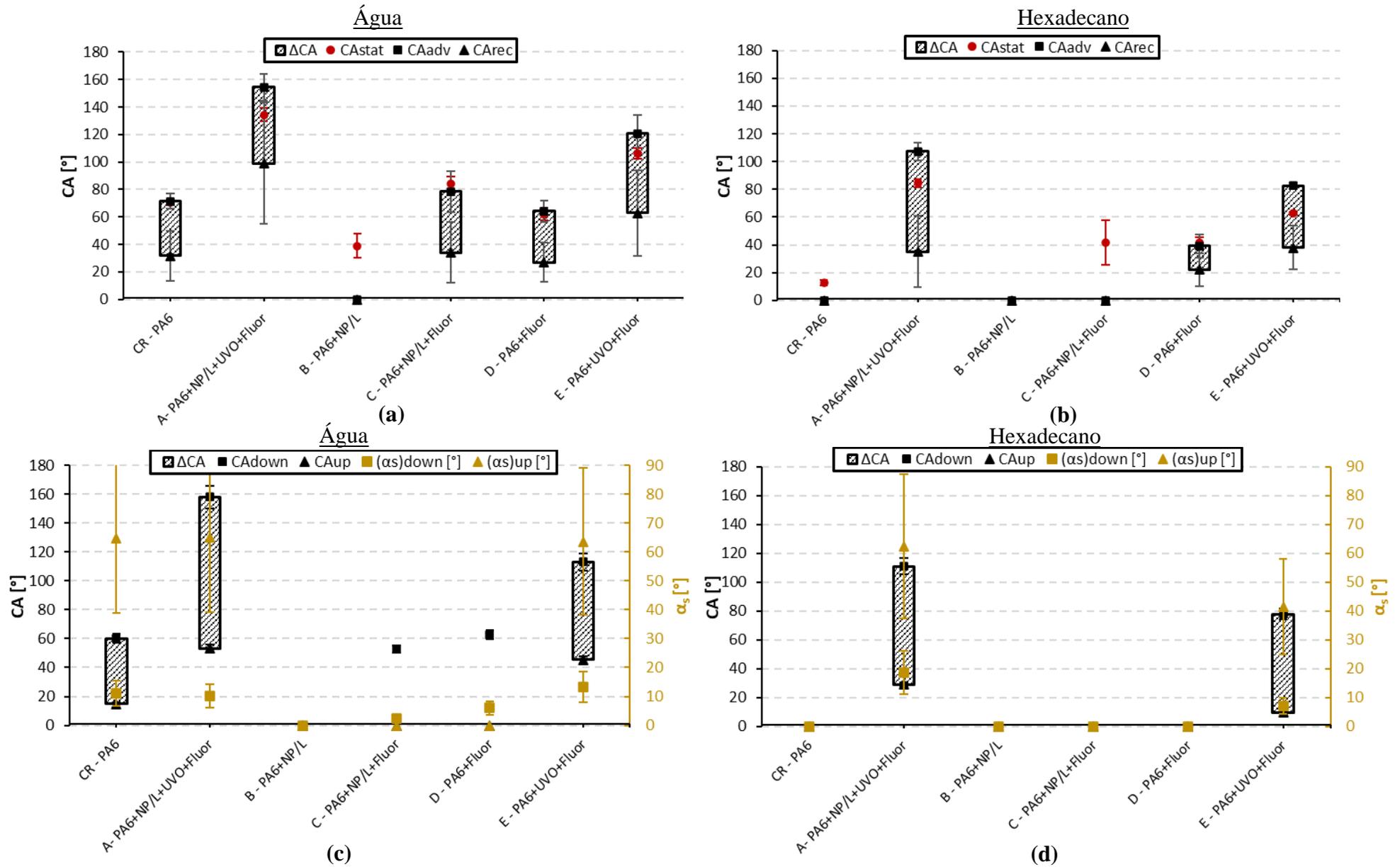


Figura 3.67. Resultados obtidos com a condução de ensaios estático e quasi-estático (adição/subtração de volume da gota) sobre a superfície da PA 6 (CR) e das diversas combinações de revestimento usando (a) água deionizada e (b) hexadecano. Resultados obtidos com a condução de ensaio quasi-estático (plano inclinado) sobre a superfície da PA 6 (CR) e das diversas combinações de revestimento usando (c) água deionizada e (d) hexadecano.

Devido a inerente característica hidrofóbica dos compostos fluorados, esperava-se o alcance de $CA > 90^\circ$ para as superfícies obtidas com os tratamentos C (PA 6 + NP/L + Fluor) e D (PA 6 + Fluor), porém isto não ocorreu. Tal fato pode ser relacionado a uma falta de adesão dos compostos fluorados à superfície. Os tratamentos C e D não incluíram uma ativação da superfície antes do processo de fluorossilanização. Assim, grupamentos hidroxilas ativos possivelmente não foram formados sobre a superfície a ser tratada, comprometendo um bom acoplamento dos oligômeros contendo os grupamentos fluorados.

Os diferentes tratamentos não influenciaram significativamente a ΔCA quando em contato com a água deionizada. O desvio padrão obtido com a medição da ΔCA foi alto, e os valores variaram de 35° a 60° entre os tratamentos.

Avaliando-se os resultados encontrados com o uso do hexadecano nos ensaios estático e quasi-estático (adição/subtração de volume da gota) (**Figura 3.67b**), percebe-se um comportamento semelhante em relação aos resultados obtidos com a água deionizada. Devido a menor tensão superficial do hexadecano, teve-se maior dificuldade para a condução do ensaio quasi-estático. Para os tratamentos CR (PA 6), B (PA 6 + NP/L) e C (PA 6 + NP/L + Fluor) não foi possível manter a gota dentro do campo de visão da câmera, assim não se conseguiu medir CA_{rec} e ΔCA .

A superfície da PA 6 sem tratamento (CR) apresentou inerente oleofilicidade, exibindo um CA_{stat} de aproximadamente 13° . A adição somente de revestimento composto por nanopartículas de SiO_2 (oleofílica) + ligante polimérico de epóxi (oleofílica) enfatizou ainda mais a oleofilicidade da PA 6, exibindo a superfície obtida com o tratamento B (PA 6 + NP/L) um molhamento praticamente completo ($CA_{stat} \approx 0^\circ$).

A execução do processo de fluorossilanização diminui a molhabilidade da superfície, porém, sem ativação prévia e topografia adequada, foi insuficiente para o alcance da oleofobicidade. Nas superfícies fluorossilanizadas sem ativação prévia, tratamentos C (PA 6 + NP/L + Fluor) e D (PA 6 + Fluor), um CA_{stat} em torno de 40° foi obtido. Apesar da execução de ativação por UVO ter levado a um aumento do CA , exibindo as superfícies obtidas com o tratamento E (PA 6 + UVO + Fluor) CA_{stat} próximo de 60° e CA_{adv} em torno de 80° , esta não foi suficiente para o alcance do limiar de oleofobicidade ($CA > 90^\circ$). Somente com a obtenção de uma topografia adequada, mediante a deposição do revestimento de nanopartículas,

tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor), conseguiu-se obter uma superfície oleofóbica com um CA_{adv} próximo de 110° .

Devido ao menor campo de visão da câmera para a condução dos ensaios quasi-estático (plano inclinado), teve-se maior dificuldade na obtenção de medições com a gota inclinada para a maioria dos tratamentos (**Tabela 3.19 e Figuras 3.67c e 3.67d**). Com a água deionizada, a gota não deslizou na superfície obtida com o tratamento B (PA 6 + NP/L), não se conseguindo efetuar nenhuma medição. Enquanto para as superfícies obtidas com os tratamentos C (PA 6 + NP/L + Fluor) e D (PA 6 + Fluor), a gota apresentou um deslizamento parcial (somente a região de descida se deslocou), não sendo possível determinar CA_{up} , ΔCA e $(\alpha_s)_{up}$. Em contato com o hexadecano, as superfícies obtidas com os tratamentos CR (PA 6), B (PA 6 + NP/L), C (PA 6 + NP/L + Fluor) e D (PA 6 + Fluor) não apresentaram nenhum deslizamento durante o ensaio, impossibilitando a obtenção de qualquer medida.

Os resultados colhidos com o ensaio quasi-estático com gota inclinada (plano inclinado) (**Tabela 3.19 e Figuras 3.67c e 3.67d**) corroboraram os resultados dos ensaios estático e quasi-estático com gota séssil (adição/subtração de volume da gota) (**Tabela 3.18 e Figuras 3.67a e 3.67b**).

Dos ensaios com água deionizada (**Figura 3.67c**), a PA 6 apresentou um comportamento hidrofílico ($CA_{down} \approx 60^\circ$). A adição de revestimento de nanopartículas + ligante polimérico enfatizou tal comportamento com a superfície oriunda do tratamento B (PA 6 + NP/L), não exibindo nenhum deslizamento ao longo do ensaio. A execução do processo de fluorossilanização, sem etapa prévia de ativação, não levou a superfície da PA 6 a hidrofobicidade, apresentando as superfícies obtidas com os tratamentos C (PA 6 + NP/L + Fluor) e D (PA 6 + Fluor) valores semelhantes de CA_{down} em relação à superfície da PA 6 sem tratamento (CR). O uso da fluorossilanização combinada a ativação prévia com UVO permitiu o alcance da característica hidrofóbica, exibindo a superfície advinda do tratamento E (PA 6 + NP/L + Fluor) um CA_{down} de aproximadamente 113° . A combinação de uma superfície quimicamente hidrofóbica, alcançada pela execução das etapas de ativação por UVO e fluorossilanização, com uma rugosidade adequada, obtida pela deposição do revestimento de nanopartículas, permitiu o alcance da

superhidrofobicidade, apresentando o tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) um CA_{down} próximo de 160°

Dos ensaios com gota inclinada foi difícil retirar qualquer conclusão sobre a adesão e mobilidade da gota. Embora a ΔCA tenha aumentado com os tratamentos (ΔCA para CR (PA 6) de aproximadamente 45° , ΔCA para E (PA 6 + UVO + Fluor) em torno de 67° e ΔCA para A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) próximo de 105°), as superfícies apresentaram semelhantes ângulos de deslizamento, exibindo $(\alpha_s)_{down}$ e o $(\alpha_s)_{up}$ em torno de 10° e 65° , respectivamente.

Devido a menor tensão superficial do hexadecano, conseguiu-se um deslizamento de gota para poucos tratamentos (**Figura 3.67d**). Com a ativação da superfície e posterior fluorossilanização (tratamento E), um CA_{down} em torno de 80° foi obtido. A oleofobicidade só foi alcançada com aplicação do revestimento de nanopartículas + ligante polimérico antes dos processos de ativação e fluorossilanização da superfície, exibindo o tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) um CA_{down} próximo de 110° . A diminuição de molhabilidade obtida pela aplicação do revestimento de nanopartículas, ativação com UVO e fluorossilanização não foi acompanhada de aumento da repelência, exibindo as combinações A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor) uma alta $\Delta CA (> 60^\circ)$ e alto $(\alpha_s)_{up} (> 40^\circ)$.

As **Figuras 3.68 e 3.69** mostram imagens de gota estática obtidas para os diferentes tratamentos e resume as principais propriedades de molhabilidade e repelência resultantes.

Olhando-se para as imagens das superfícies em contato com a água deionizada, visualmente consegue-se perceber a alteração provocada pelos tratamentos na interação entre gota e superfície. A aplicação somente do revestimento de nanopartículas + ligante polimérico enfatizou a molhabilidade da superfície (tratamento B). A fluorossilanização combinada com a ativação prévia levou a superfície da PA 6 a hidrofobicidade (tratamento E), sendo esta maximizada com a formação de uma rugosidade adequada com a deposição do revestimento de nanopartículas (tratamento A), atingindo-se um $CA_{adv} > 150^\circ$, i.e., superhidrofobicidade.

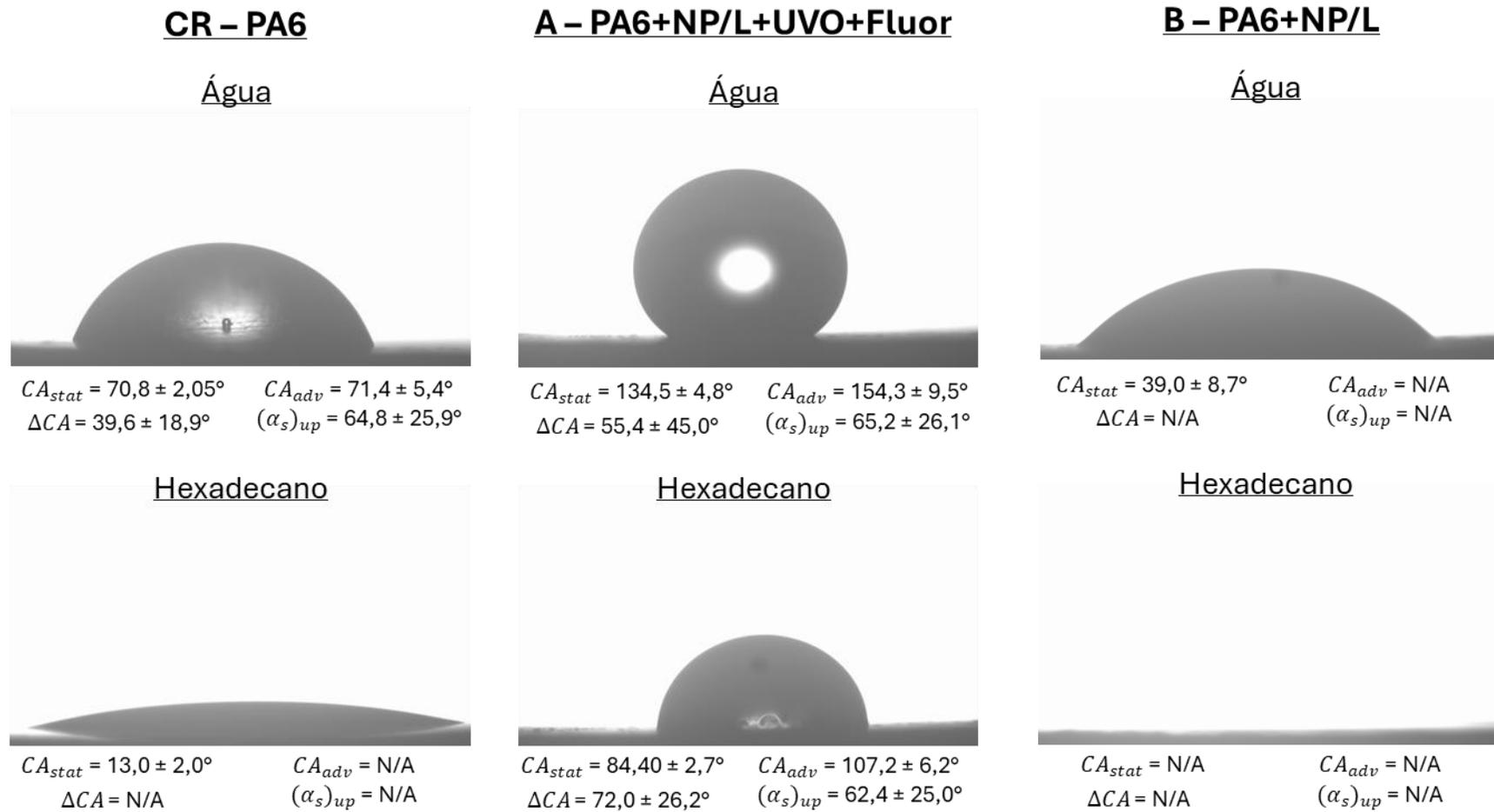


Figura 3.68. Imagens de gotas sésseis estáticas obtidas com a deposição de água e hexadecano sobre a superfície do PA 6 (CR) e das combinações de revestimento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) e B (PA 6 + NP/L), destacando os valores de ângulos de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), histerese do ângulo de contato (ΔCA) e ângulo de deslizamento de subida ($(\alpha_s)_{up}$).

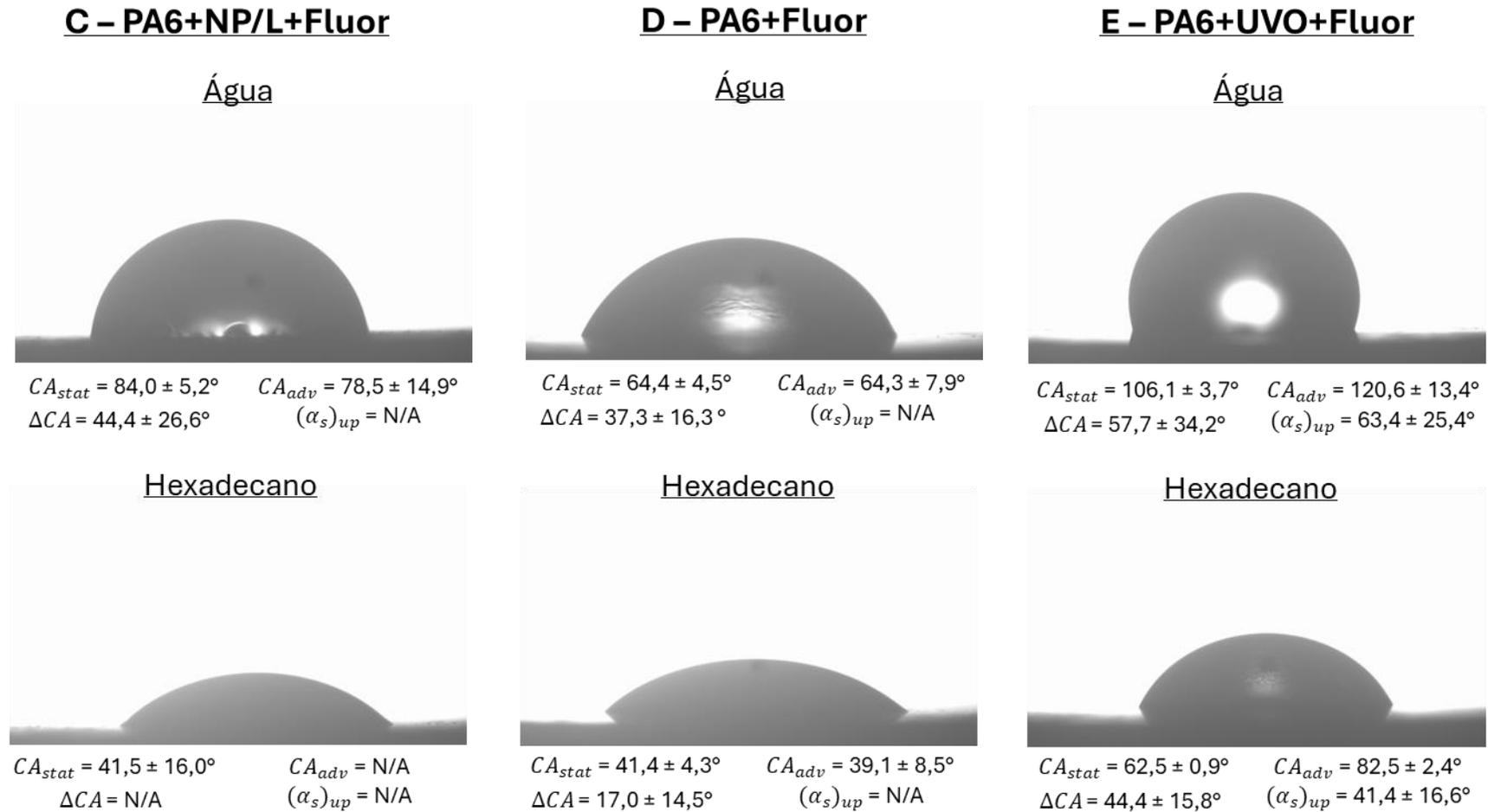


Figura 3.69. Imagens de gotas sésseis estáticas obtidas com a deposição de água e hexadecano sobre a superfície das combinações de revestimento C (PA 6 + NP/L + Fluor), D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor), destacando os valores de ângulos de contato estático (CA_{stat}), de avanço (CA_{adv}), histerese do ângulo de contato (ΔCA) e ângulo de deslizamento de subida ($(\alpha_s)_{up}$).

Devido a menor tensão superficial do hexadecano, os ângulos de contato obtidos foram menores em comparação com a água deionizada. Assim como no caso da água deionizada, a aplicação somente de revestimento contendo nanopartículas + ligante polimérico enfatizou a característica oleofílica da superfície, exibindo essa praticamente um molhamento completo (tratamento B). Embora maiores *CA* tenham sido obtidos com os tratamentos de ativação e fluorossilanização (tratamento E), não foi possível modificar a característica de molhabilidade (oleofílica). Somente com a deposição prévia de revestimento contendo nanopartículas + ligante polimérico foi se capaz de alcançar a oleofobicidade (tratamento A).

3.4.2.2. Análise química (FTIR)

A **Figura 3.70** exibe a fórmula química da PA 6. A PA 6 é formada pela combinação de monômeros composto por uma cadeia alifática contendo seis átomos de carbono ligados a um grupamento amida. Assim, na superfície da PA 6 é provável encontrar os seguintes grupamentos: N-H, CH₂, C=O e C-N. A **Tabela 3.20** descreve as bandas características de cada um desses grupamentos (Domingos et al., 2012; Smith, 2023).

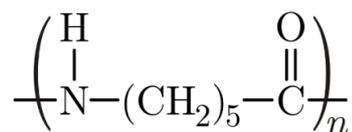


Figura 3.70. Fórmula química da PA 6.

Tabela 3.20. Bandas de absorção características de grupamentos químicos presentes na PA 6 (Domingos et al., 2012; Smith, 2023).

Grupamento	Banda de absorção [cm ⁻¹]
N-H	3370-3170 + 1570-1515 + 750-680 (intensa) (intensa) (média)
CH ₂	3000-2800 (média)
C=O	1680-1630 (intensa)
C-N	1310-1230 (média)

A **Figura 3.71** exibe os espectros FTIR-ATR obtidos para os diferentes tratamentos.

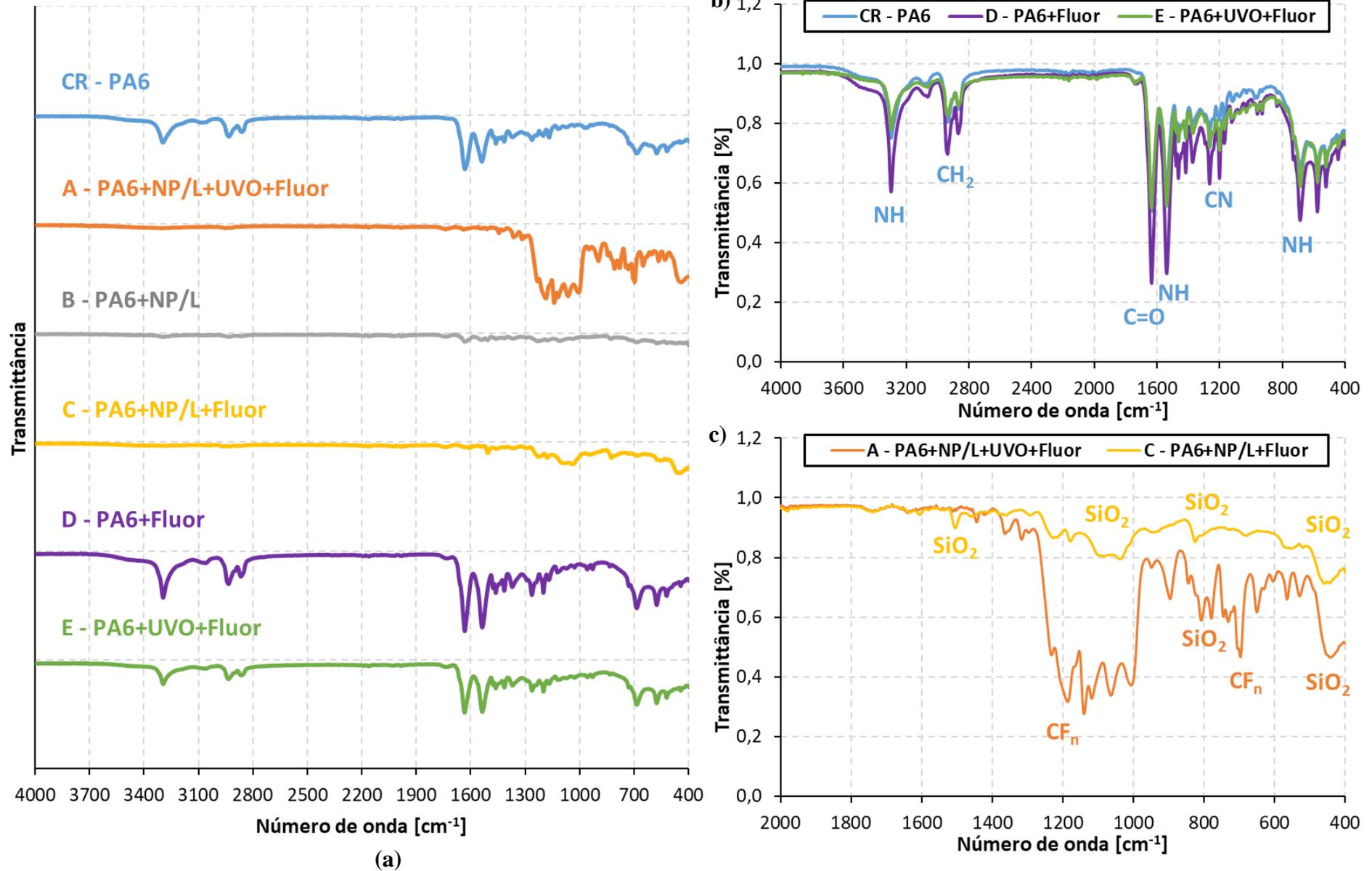


Figura 3.71. (a) Comparação dos espectros FTIR-ATR obtidos para os diferentes tratamentos. (b) e (c) destacam os possíveis grupamentos associados aos picos mais intensos nos espectros obtidos.

Percebe-se que os tratamentos D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor) exibiram espectros praticamente idênticos a superfície da PA 6 sem tratamento (CR), não sendo possível identificar a presença de compostos fluorados (**Figura 3.71b**). Os espectros apresentaram picos associados as bandas características dos grupamentos encontrados na PA 6 (**Tabela 3.20**).

O processo de fluorossilanização também demonstrou ineficiência no tratamento C (PA 6 + NP/L + Fluor) (**Figura 3.71c**). No espectro obtido para esse tratamento também não foi possível identificar os picos associados aos compostos fluorados, ficando evidente apenas bandas associadas as nanopartículas de SiO₂ (**Figura 3.59**).

É bom salientar que a análise FTIR-ATR é considerada pontual. Assim, apesar da análise química ter demonstrado uma ineficiência no processo de fluorossilanização, não é possível tirar uma conclusão sobre a proporção de regiões da superfície não tratadas por esse processo. Os resultados de análise de molhabilidade, apresentados no tópico anterior, sugerem que os tratamentos sem ativação, i.e., C (PA 6 + NP/L + Fluor) e D (PA 6 + Fluor) exibiram uma menor eficiência no processo de fluorossilanização.

Picos associados a compostos fluorados só puderam ser percebidos nas amostras oriundas do tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) (**Figura 3.71c**). Não foi possível chegar a nenhuma conclusão com o espectro obtido para o tratamento B (PA 6 + NP/L). As transmitâncias obtidas para as amostras oriundas desse tratamento ficaram muito próximas à linha de base, não sendo possível associar os picos obtidos a nenhum grupamento provável (PA 6, nanopartículas de SiO₂ ou compostos fluorados).

3.4.2.3.

Topografia e morfologia

A **Tabela 3.21** apresenta os resultados de rugosidade e espessura do revestimento para as diversas combinações de tratamento da superfície.

A **Figura 3.72** destaca os resultados de espessura do revestimento. Verifica-se que as espessuras dos tratamentos B (PA 6 + NP/L) e D (PA 6 + Fluor) foram similares, indicando uma contribuição semelhante para a espessura do revestimento das etapas de deposição por spray das nanopartículas + ligante polimérico e da deposição química a vapor de fluorossilano. A ativação por UVO não demonstrou

uma contribuição significativa para a espessura final do revestimento, uma vez que as espessuras entre os tratamentos A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) e C (PA 6 + NP/L + Fluor), e entre os tratamentos D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor), foram semelhantes, considerando o desvio padrão.

Tabela 3.21. Medições de rugosidade e espessura do revestimento para as diversas combinações de tratamento da superfície.

Tratamento	Rq [μm]	Ra [μm]	Rt [μm]	r	Espessura do revestimento [μm]
CR - PA6	$0,71 \pm 0,13$	$0,52 \pm 0,09$	$7,56 \pm 1,97$	$1,01 \pm 0,01$	-
A - PA6+ NP/L+UVO+ Fluor	$3,96 \pm 1,49$	$3,02 \pm 1,16$	$38,67 \pm 12,03$	$1,06 \pm 0,03$	$12,54 \pm 4,58$
B - PA6+ NP/L	$2,70 \pm 0,22$	$2,01 \pm 0,18$	$34,90 \pm 8,27$	$1,07 \pm 0,01$	$3,84 \pm 1,87$
C - PA6+ NP/L+Fluor	$2,11 \pm 0,22$	$1,55 \pm 0,15$	$19,74 \pm 2,37$	$1,04 \pm 0,01$	$8,55 \pm 1,50$
D - PA6+ Fluor	$0,62 \pm 0,20$	$0,44 \pm 0,11$	$9,55 \pm 3,17$	$1,01 \pm 0,01$	$4,76 \pm 2,91$
E - PA6+ UVO+Fluor	$0,66 \pm 0,22$	$0,49 \pm 0,15$	$8,67 \pm 2,17$	$1,01 \pm 0,01$	$3,93 \pm 2,53$

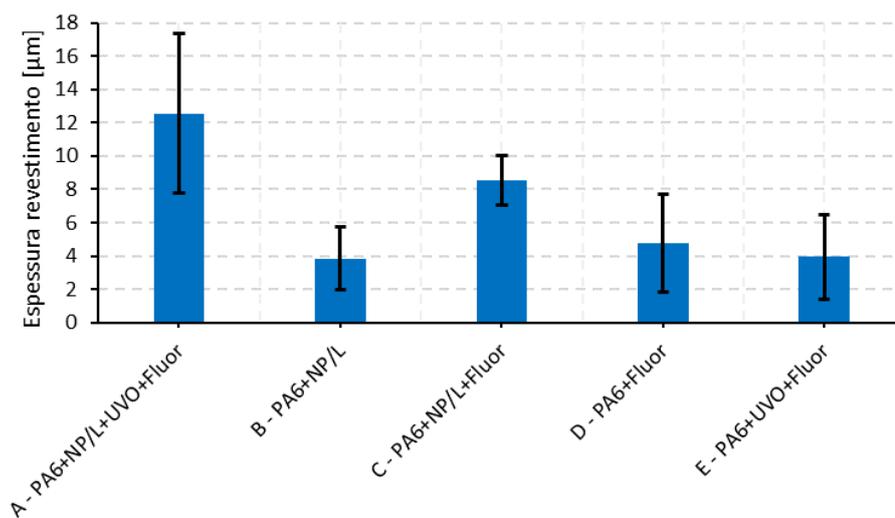


Figura 3.72. Espessura do revestimento para diferentes combinações de preparação da superfície.

O desvio padrão resultante da medição da espessura do revestimento foi alto, independente da combinação. Posto que o procedimento de medição empregado é robusto e confiável, a alta variação entre as medições indica uma não uniformidade da espessura do revestimento ao longo da superfície do substrato sólido e uma falta

de controle sobre esse parâmetro durante as etapas de deposição. É bom lembrar que para a pulverização de nanopartículas + ligante sobre a superfície, um sistema automatizado foi usado. Mesmo assim, parece que o controle sobre diversas variáveis da deposição por spray foi insuficiente para garantir uma espessura de revestimento uniforme.

A **Figura 3.73** destaca os resultados para os parâmetros de rugosidade gerais R_q e R_a . R_q e R_a demonstraram variação semelhante com a alteração de tratamento.

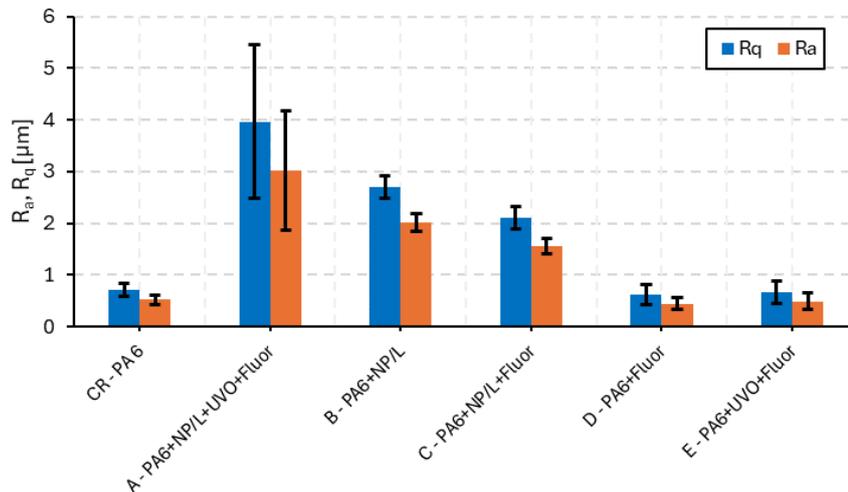


Figura 3.73. Rugosidade média (R_a) e rugosidade média quadrática (R_q) da superfície do substrato sólido decorrente das diversas combinações de preparação da superfície.

As superfícies obtidas com o tratamento D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor) exibiram R_q e R_a inferiores a $1 \mu\text{m}$, semelhantes a superfície de PA 6 sem tratamento (CR).

A deposição do revestimento de nanopartículas + ligante polimérico fez aumentar a rugosidade geral da superfície. Os tratamentos A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor), B (PA 6 + NP/L) e C (PA 6 + NP/L + Fluor) demonstraram uma rugosidade geral (R_q e R_a) superior a superfície de PA 6 não tratada (CR). O desvio padrão obtido para o tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) foi alto, não sendo possível afirmar que R_q e R_a obtidos para essa superfície tenham sido estatisticamente maiores do que os obtidos para os tratamentos B (PA 6 + NP/L) e C (PA 6 + NP/L + Fluor).

O comportamento do parâmetro associado a profundidade total da rugosidade (R_t) com a variação nos tratamentos da superfície foi semelhante ao encontrado para os parâmetros de rugosidade geral (R_q e R_a) (**Figura 3.74**). Os tratamentos D

(PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor) exibiram R_t semelhantes a superfície da PA 6 sem tratamento (CR). A adição de nanopartículas + ligante polimérico fez a R_t aumentar. Para o tratamento C (PA 6 + NP/L + Fluor), o R_t ficou próximo a 20 μm , enquanto os tratamentos A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) e B (PA 6 + NP/L) exibiram R_t acima de 30 μm .

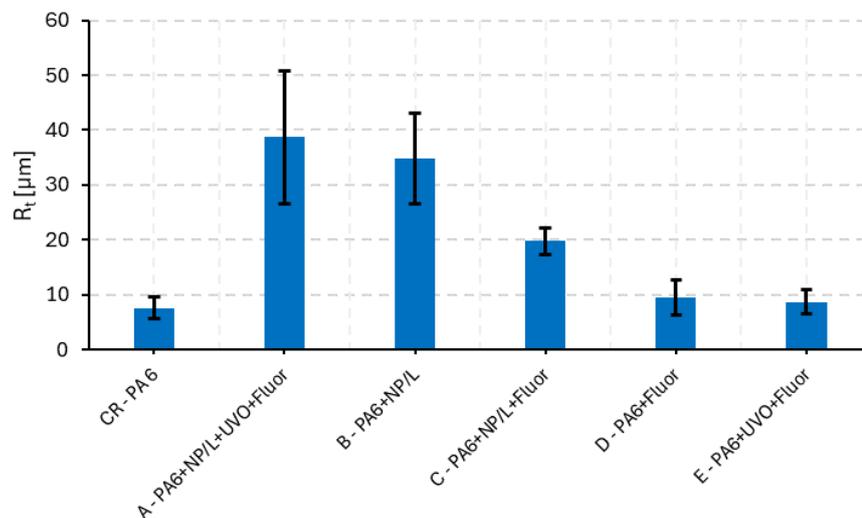


Figura 3.74. Profundidade total da rugosidade (R_t) da superfície do substrato sólido decorrente das diversas combinações de preparação da superfície.

A **Figura 3.75** destaca os resultados do fator de rugosidade (r). A aplicação somente do processo de fluorossilanização ou fluorossilanização combinada a uma ativação prévia da superfície não foi suficiente para modificar a rugosidade da superfície, exibindo os tratamentos D (PA6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor) um fator de rugosidade (r) semelhante a superfície de PA 6 sem tratamento (CR). A adição de revestimento contendo nanopartículas + ligante polimérico promoveu o aumento de r . Assim como ocorreu para R_q e R_a , uma grande variação foi obtida na medição de r para o tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor), fazendo com que não seja possível afirmar que o r obtido para esse tratamento foi maior do que para os tratamentos B (PA 6 + NP/L) e C (PA 6 + NP/L + Fluor).

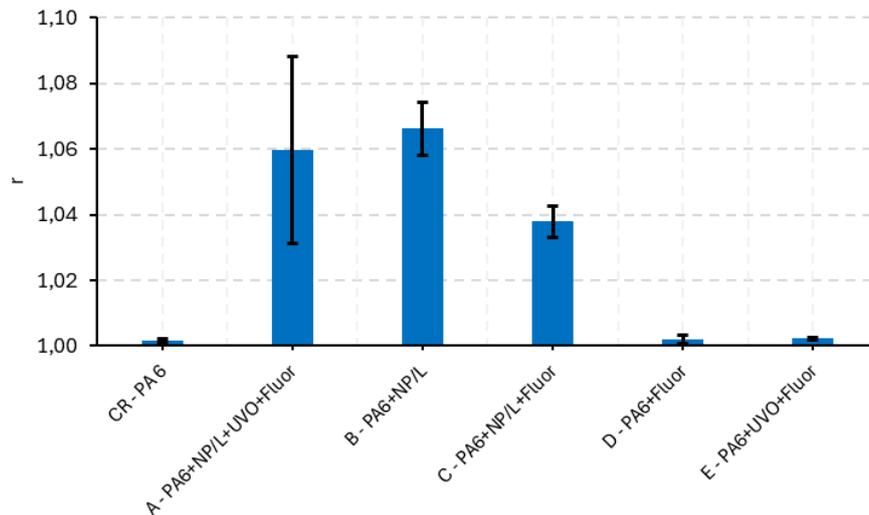


Figura 3.75. Fator de rugosidade (r) da superfície do substrato sólido decorrente das diversas combinações de preparação da superfície.

As **Figuras 3.76 e 3.77** exibem mapas 2D e 3D de altura de superfícies obtidas com os diferentes tratamentos.

Os mapas corroboram os resultados obtidos pelos parâmetros de rugosidade. Percebe-se que as superfícies obtidas nos tratamentos D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor) foram semelhantes a superfície da PA 6 sem tratamento (CR). A PA 6 (CR) exibiu uma superfície “lisa” com a presença de marcas devido ao processo de usinagem. Essas marcas ficaram menos evidentes após o processo de fluorossilanização presente nos tratamentos D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor), obtendo-se por meio desses uma superfície mais homogênea. Nas superfícies obtidas com os tratamentos B (PA6 + NP/L) e C (PA 6 + NP/L + Fluor) percebe-se a presença de aglomerados de nanopartículas sobre a superfície. Na superfície oriunda do tratamento C (PA 6 + NP/L + Fluor), uma maior incidência de aglomerados maiores pode ser observada.

A combinação de deposição do revestimento de nanopartículas + ligante polimérico com os processos de ativação por UVO e fluorossilanização fez surgir uma superfície com o tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) distinta das demais. Os aglomerados de nanopartículas formaram estruturas de maior rugosidade com um espaçamento maior entre si.

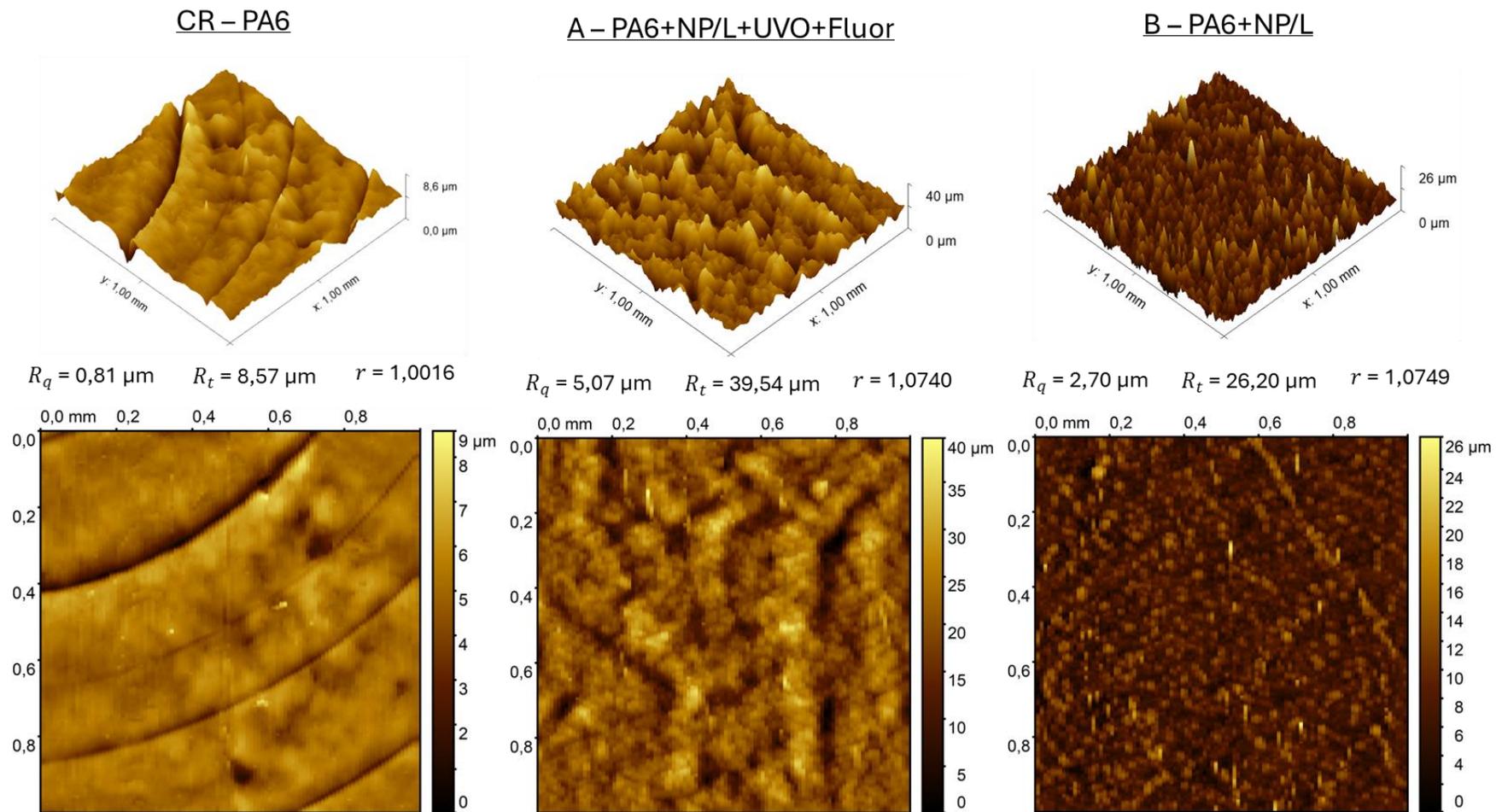


Figura 3.76. Mapas 3D e 2D de altura com os valores de rugosidade média quadrática (R_q), profundidade total de rugosidade (R_t) e fator de rugosidade (r) para a superfície da PA6 e as combinações revestidas A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) e B (PA 6 + NP/L).

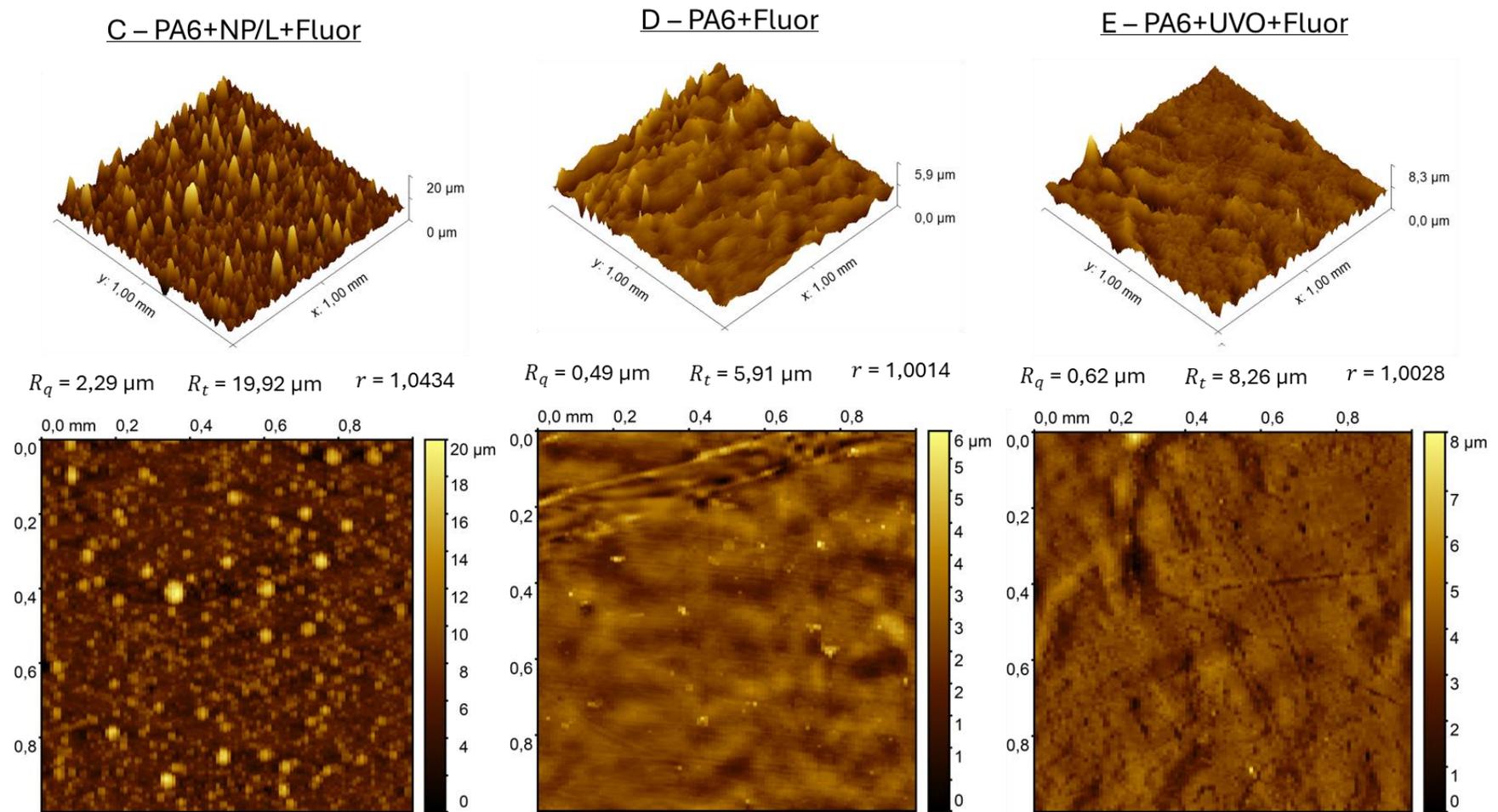


Figura 3.77. Mapas 3D e 2D de altura com os valores de rugosidade média quadrática (R_q), profundidade total de rugosidade (R_t) e fator de rugosidade (r) para as combinações revestidas C (PA 6 + NP/L + Fluor), D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor).

3.4.2.4. Autolimpeza

As **Figuras 3.78 e 3.79** exibem as micrografias capturadas das superfícies contaminadas dos diferentes tratamentos antes e após o ensaio de autolimpeza.

As micrografias corroboram os mapas 2D e 3D de altura mostrados anteriormente. Os tratamentos D (PA6 + Fluor) e E (PA6 + UVO + Fluor) apresentaram uma superfície mais lisa semelhante a PA 6 sem tratamento (CR). Nos tratamentos B (PA6 + NP/L) e C (PA 6 + NP/L + Fluor) foi possível a identificação dos aglomerados de nanopartículas. Na superfície obtida para o tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor), estruturas de maior rugosidade foram formadas.

A **Figura 3.80** apresenta os percentuais de partículas removidas nas superfícies oriundas dos diferentes tratamentos após ensaio de autolimpeza. Devido à grande similaridade das partículas de contaminante (SiC) com as superfícies obtidas com os diferentes tratamentos, foi difícil determinar precisamente o percentual de partículas removidas. Um alto desvio padrão resultou das medições, dificultando a análise dos resultados e a compreensão do efeito de cada tratamento sobre a capacidade de autolimpeza.

As **Figuras 3.81-3.86** exibem imagens capturadas durante a etapa de limpeza do ensaio de autolimpeza, evidenciando o comportamento da gota diante da interação com a superfície oriunda de cada tratamento.

A superfície obtida com o tratamento B (PA 6 + NP/L) (**Figura 3.83**) demonstrou uma alta adesão com a gota, semelhante a superfície da PA 6 sem tratamento (CR) (**Figura 3.81**). Após a interação da gota com a superfície, esta não conseguiu deslizar até a sua saída, mantendo-se fixada na superfície. A saída da gota só foi alcançada com o aumento do seu volume diante da interação com uma nova gota.

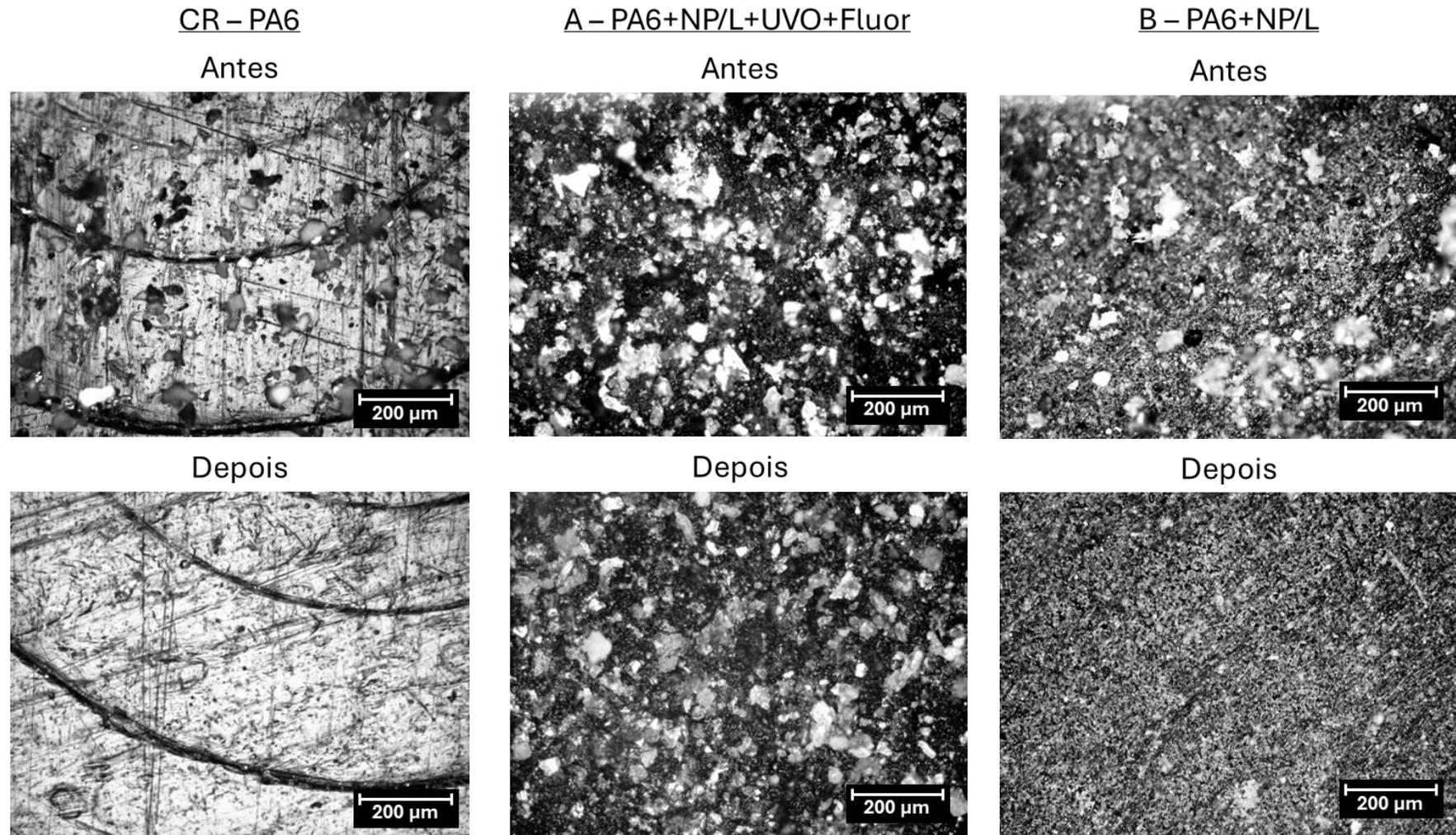


Figura 3.78. Micrografias ópticas da superfície contaminada antes e após o ensaio de autolimpeza da PA6 e das combinações revestidas A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) e B (PA 6 + NP/L).

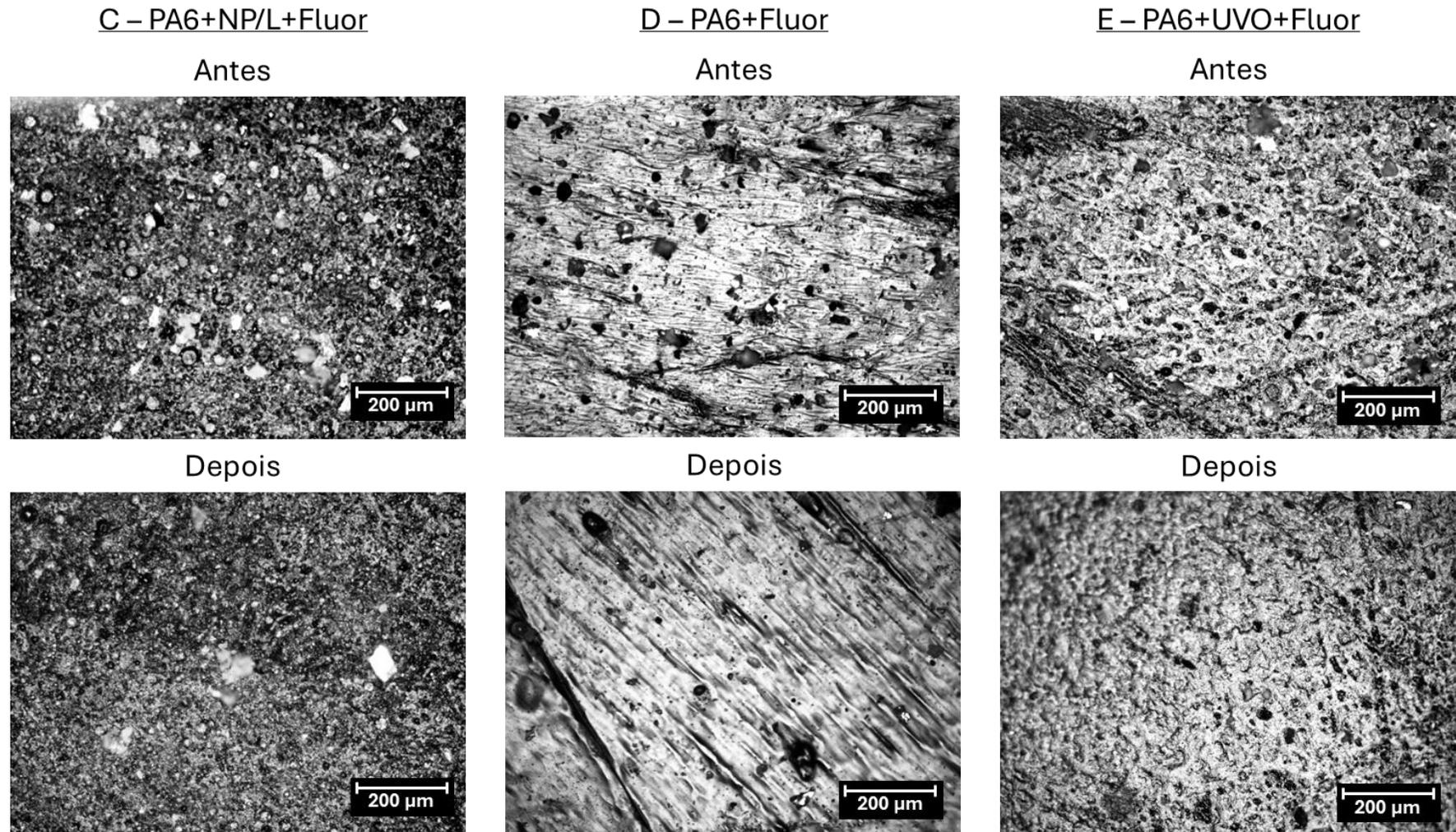


Figura 3.79. Micrografias ópticas da superfície contaminada antes e após o ensaio de autolimpeza das combinações revestidas C (PA 6 + NP/L + Fluor), D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor).

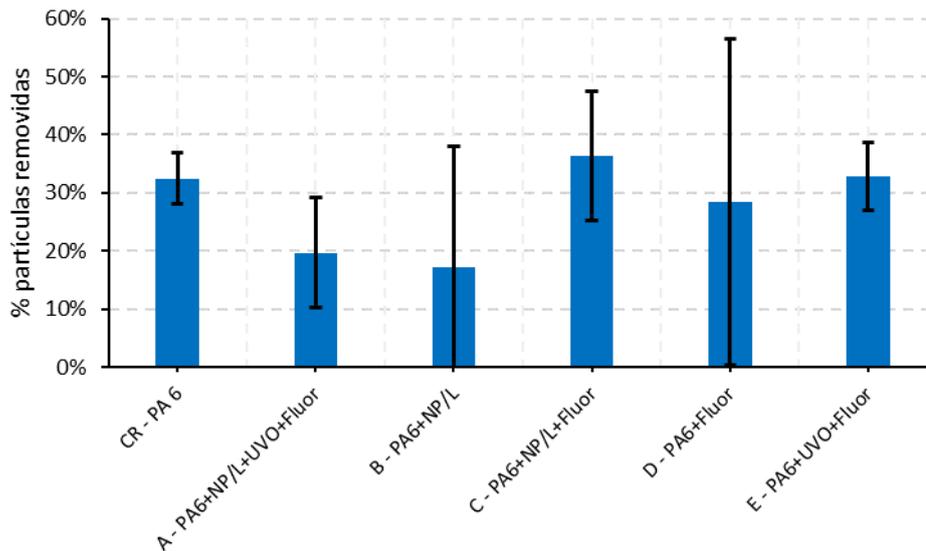


Figura 3.80. Porcentagem (%) de partículas removidas após ensaio de autolimpeza da superfície do substrato sólido decorrente das diversas combinações de preparação da superfície.

Os tratamentos C (PA 6 + NP/L + Fluor), D (PA 6 + Fluor) e E (PA 6 + UVO + Fluor) propiciaram uma diminuição da adesão e aumento da mobilidade da gota (**Figuras 3.84-3.86**). Após a interação com a superfície, a gota conseguiu se deslocar por toda a superfície até a sua saída. Entretanto, líquido remanescente pode ser verificado na superfície após a passagem da gota.

Com o tratamento A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor) (**Figura 3.82**) obteve-se uma maximização da mobilidade da gota. Após a interação com a superfície, a gota deslocou-se rapidamente sobre esta até a sua saída. A gota exibiu baixa adesão com a superfície, assim nenhum líquido remanescente pode ser verificado, a olho nu, sobre a superfície após a passagem da gota.

Embora o tratamento A (PA + NP/L + UVO + Fluor) tenha levado a uma superfície de baixa adesão e alta mobilidade da gota, não é possível afirmar se a propriedade de autolimpeza foi alcançada. Além dessas características, a autolimpeza é associada a capacidade da gota em interagir com os contaminantes e arrastá-los para fora da superfície com o seu deslizamento (Bhushan, 2018). Visualmente, a passagem da gota provocou um rastro com a presença de menor contaminantes, porém devido a imprecisão na medição do percentual de remoção de partículas, é difícil avaliar a intensidade da limpeza.

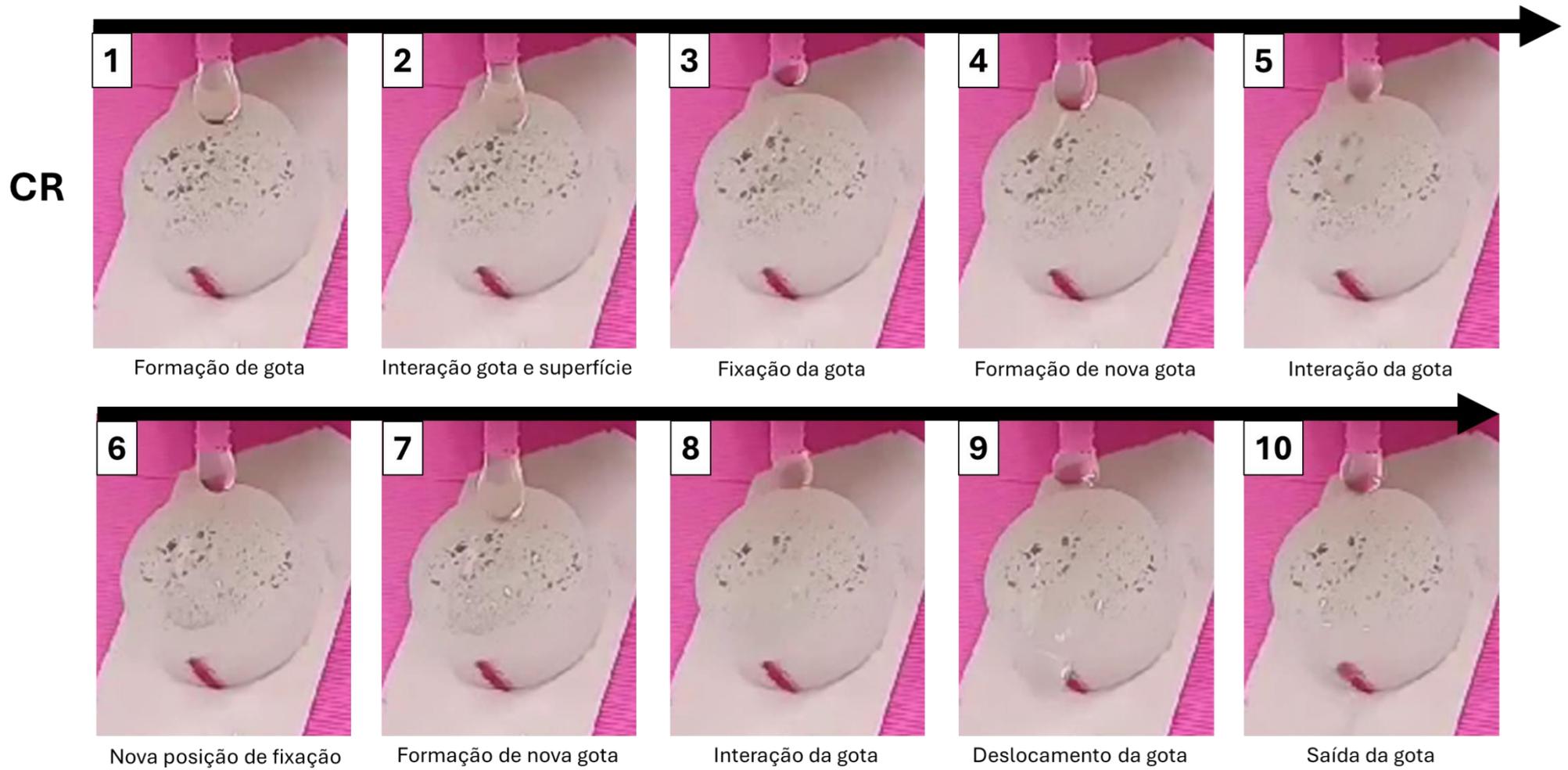


Figura 3.81. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado em uma amostra de PA 6 como recebida (CR).



Figura 3.82. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado na combinação revestida A (PA 6 + NP/L + UVO + Fluor).



Figura 3.83. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpieza executado na combinação revestida B (PA 6 + NP/L).



Figura 3.84. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado na combinação revestida C (PA 6 + NP/L + Fluor).



Figura 3.85. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado na combinação revestida D (PA 6 + Fluor).

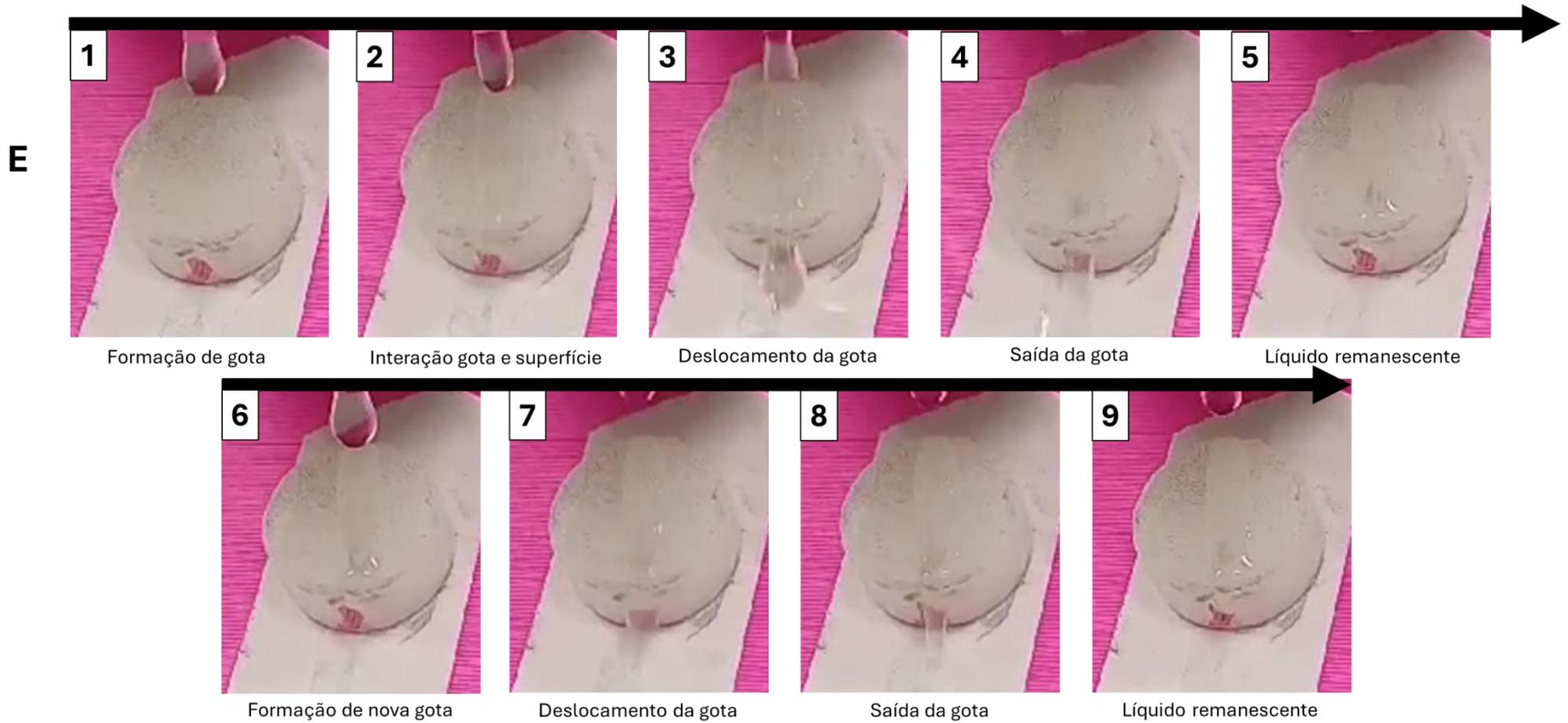


Figura 3.86. Sequência de imagens capturadas durante o ensaio de autolimpeza executado na combinação revestida E (PA 6 + UVO + Fluor).

3.5. Conclusão

O presente trabalho discorreu sobre a tentativa de alcance de uma superfície superanfifóbica na poliamida (PA 6) por meio de uso de um processo simples e industrialmente viável. Para isso foi seguida uma estratégia de modificação da superfície por controle da rugosidade e funcionalização. Um revestimento contendo nanopartículas de SiO_2 e ligante polimérico de epóxi foi aplicado para a obtenção de uma rugosidade e topografia adequadas e o método de fluorossilanização, precedido de ativação da superfície por UVO, foi empregado para a obtenção de uma superfície inerentemente liquifóbica. Um sistema de posicionamento automatizado foi desenvolvido para um maior controle da etapa de deposição do revestimento. Um estudo de otimização do tamanho das nanopartículas (SNP) e da razão entre nanopartículas e ligante (PB) foi realizado de forma a minimizar a molhabilidade e maximizar a repelência. Dispositivos foram desenvolvidos para a execução do ensaio de autolimpeza.

O tamanho das nanopartículas (SNP) e a razão entre nanopartícula e ligante (PB) demonstraram efeito significativo sobre a molhabilidade e repelência da superfície. Em relação a água deionizada, o aumento inicial de PB resultou no aumento do ângulo de contato (CA) e na diminuição da histerese do ângulo de contato (ΔCA). A minimização da molhabilidade e maximização da repelência foram obtidos para PB entre 3,0 e 3,5 mg/mg. Após esses valores, o aumento de PB provocou decréscimo no CA e aumento da ΔCA . Um comportamento similar foi obtido para o tamanho das nanopartículas (SNP), em que um aumento inicial provocou aumento do CA e diminuição da ΔCA até o alcance do ponto ótimo, obtido para SNP entre 80 e 120 nm, e, a partir daí, o aumento de SNP resultou em aumento da molhabilidade e diminuição da repelência.

Foi possível atingir a superhidrofobicidade mesmo para razões entre nanopartículas e ligante (PB) baixas (1,0 mg/mg) ou tamanho de nanopartículas pequeno (SNP) (30 nm) desde que SNP ou PB estivesse em sua faixa ótima, respectivamente. A minimização da molhabilidade não se manifestou acompanhada de maximização da repelência. Apesar de um CA próximo de 160° ter sido obtido para a combinação ótima, a mínima ΔCA resultante foi de 55° . Diante dessa dicotomia, pressupõe-se que o regime de molhamento foi misto entre Wenzel e

Cassie-Baxter, havendo sob a gota regiões de interface líquido-ar com o aprisionamento de bolhas de ar (estado de Cassie-Baxter), porém também regiões de contato direto com a superfície do substrato sólido (estado de Wenzel).

Sugere-se que a variação da molhabilidade e repelência dentro da janela experimental investigada deu-se justamente em decorrência da capacidade dos fatores em estudo (tamanho de nanopartículas e razão entre nanopartículas e ligante) em propiciar, enfatizar ou estabilizar uma dessas regiões. Independente dos fatores SNP e PB, a aplicação de nanopartículas sobre a superfície forma aglomerados. Entretanto, dependendo do nível desses fatores, a estrutura, dispersão e densidade dos aglomerados formados podem ser diferentes, afetando a rugosidade e a topografia da superfície. A maximização da molhabilidade e minimização da repelência foram relacionadas a capacidade desses parâmetros em formarem uma rugosidade adequada sobre a superfície, com uma estrutura reentrante, de forma a propiciar o aprisionamento de bolhas de ar e enfatizar a característica da superfície nas regiões de contato direto.

Mesmo com o uso da metodologia de superfície de resposta combinada ao planejamento experimental para otimizar SNP e PB, não foi possível alcançar a superoleofobicidade. Dentro da janela experimental investigada, não se conseguiu obter um ponto ótimo bem definido no caso de contato com o hexadecano. O maior valor obtido para o CA foi de $131,3^\circ$. O CA pode ser maximizado para SNP entre 120 e 150 nm, entretanto demonstrou crescimento ilimitado com PB. A ΔCA apresentou um comportamento complexo com a variação dos fatores, exibindo tendência de minimização para baixos (< 30 nm) e altos (> 170 nm) SNP e PB próximo de 2 mg/mg. O desempenho distinto em comparação com a água deionizada foi relacionado a menor tensão superficial do hexadecano, fazendo com que a gota permanecesse completamente em um regime de molhamento de Wenzel. Assim como para a água, não se conseguiu alcançar uma baixa ΔCA , sendo obtido um valor semelhante ao da água, em torno de 55° .

Durante a condução da metodologia da superfície de resposta e do planejamento experimental, algumas amostras produzidas a partir de uma das repetições do ponto central demonstraram repelência distinta das restantes. Em comparação com o ensaio ótimo, estas continuaram a exibir baixa molhabilidade para a água ($CA \approx 160^\circ$) e para o hexadecano ($CA \approx 140^\circ$), porém a repelência foi consideravelmente elevada, exibindo uma ΔCA em contato com a água próxima de

20°. Tal distinção na repelência foi relacionada a uma maior eficiência do processo de fluorossilanização, sendo formadas maiores regiões contendo compostos fluorados sobre a superfície, e formação de uma topografia singular, apresentando uma rugosidade geral maior e vales mais profundos. O fator de rugosidade (r) foi consideravelmente elevado e obteve-se picos e vales mais espaçados, resultando em uma superfície mais homogênea com menor densidade de sítios de fixação (*pinning sites*), porém ainda capaz de aprisionar bolsas de ar.

Apesar da ΔCA e do ângulo de deslizamento (α_s) terem ficados acima de 10° para a combinação ótima dos fatores, o ensaio de autolimpeza demonstrou boa mobilidade da gota de água, sendo esta capaz de deslizar completamente sobre a superfície sem deixar nenhum rastro de líquido remanescente. Visivelmente, o deslizamento da gota promoveu a limpeza da superfície. Entretanto, não se conseguiu quantificar com precisão a intensidade da limpeza por conta da similaridade entre as partículas de contaminante e a morfologia da superfície.

A superfície da PA 6 apresentou comportamento inerentemente anfifílico ($CA_{wat} \approx 70^\circ$ e $CA_{hex} \approx 13^\circ$). A adição somente do revestimento de nanopartículas e ligante polimérico enfatizou tal característica. A realização da etapa de ativação por UVO, antes do processo de fluorossilanização, foi essencial para um aumento significativo do CA . Porém para se alcançar a superhidrofobicidade e a oleofobicidade, foi necessário a deposição do revestimento de nanopartículas e ligante polimérico previamente a ativação e fluorossilanização da superfície. Tal combinação foi a única capaz de imprimir uma topografia adequada na superfície, combinada a uma inerente liquifobicidade, capaz de minimizar a molhabilidade e aumentar a repelência da superfície. Apesar da ΔCA não ter exibido alteração significativa com a aplicação dos diferentes tratamentos, o ensaio de autolimpeza revelou a necessidade da deposição do revestimento, ativação e fluorossilanização para um aumento da mobilidade da gota.

A análise química da superfície revelou uma ineficiência do processo de fluorossilanização, mesmo nas amostras ativadas. Tal fato pode ser explicado por falta de umidade para os processos de hidrólise e condensação, diminuindo o grau de polimerização dos siloxanos, e a falta da execução de uma etapa de secagem após a deposição química a vapor, levando a que os oligômeros, que contém os compostos fluorados, permanecessem ligados a superfície tratada por meio de ligações secundárias fracas de pontes de hidrogênio.

3.6. Sugestões para trabalhos futuros

É importante destacar que embora não se tenha alcançado a superanfifobicidade no presente trabalho, a estratégia de indução de rugosidade da superfície demonstrou potencial para a diminuição da molhabilidade e da repelência em polímeros. Acredita-se que com os tratamentos realizados seja possível alcançar a superanfifobicidade, entretanto deve-se realizar ajustes. É imprescindível que se entenda melhor os fatores que contribuem para o alcance da superanfifobicidade e que se tenha um maior controle sobre a topografia e a química da superfície resultante. Assim as seguintes sugestões são feitas para trabalhos futuros:

- Modificar a janela experimental investigada para a otimização da anfifobicidade. Assim, sugere-se testar maiores valores de razão entre nanopartículas e ligante (PB) para o alcance do máximo CA e da mínima da ΔCA para o hexadecano.
- Testar a molhabilidade e repelência da superfície tratada a outros líquidos classificados como óleo. Embora a superoleofobicidade não tenha sido alcançada para o hexadecano, esta pode se apresentar com o uso, por exemplo, do diiodometano ou do etilenoglicol, que apresentam uma tensão superficial um pouco maior.
- Padronizar o acabamento da superfície antes do tratamento para o alcance da superanfifobicidade. Apesar da mesma técnica ter sido usada para a produção das amostras cilíndricas de PA 6, seria ideal que, após a usinagem, procedimentos adicionais fossem empregados para padronizar a superfície da PA 6 antes da aplicação dos tratamentos para o alcance da superanfifobicidade. As marcas deixadas na superfície pelo processo de usinagem podem ter alterado a efetividade dos tratamentos.
- Alterar as partículas de contaminantes usadas no ensaio de autolimpeza para gerar um contraste maior ou usar técnica alternativa para a avaliação da superfície que permitisse uma melhor identificação das partículas de contaminantes. A similaridade entre as partículas de contaminante e a superfície obtida atrapalhou a quantificação do percentual de partículas removidas e da avaliação da intensidade da capacidade de autolimpeza. Uma técnica alternativa com potencial de emprego para uma melhor

identificação das partículas contaminantes é o microscópio eletrônico de varredura (MEV).

- Empregar uma técnica de análise química que permita a investigação de uma maior área da superfície e/ou fazer uma extensa análise de FTIR na superfície das amostras. Os ensaios de FTIR revelaram uma ineficiência do processo de fluorossilanização. Entretanto, como a técnica é pontual, foi difícil quantificar a extensão das regiões não tratadas.
- Molhar a superfície da amostra antes do processo de deposição química a vapor de modo a ajudar na hidrólise do fluorossilano e aumentar a formação de oligômeros, e adicionar uma etapa de secagem, após a deposição química a vapor, para a formação de ligações primárias covalentes entre oligômeros e superfície tratada, aumentando a eficácia do processo de fluorossilanização.
- Analisar a superfície com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de forma a investigar de forma mais detalhada a topografia, respondendo a questionamentos sobre morfologia, densidade e dispersão dos aglomerados de nanopartículas sobre a superfície.
- Usar o AFM (*Atomic Force Microscope*) para avaliar a topografia e morfologia da superfície. Embora o uso da perfilometria de contato tenha permitido a obtenção de parâmetros de rugosidade e mapas de altura relacionados a áreas "extensas" da superfície, a análise foi limitada a escala dos microns. Detalhes da topografia dos aglomerados de nanopartículas não puderam ser verificados. Apesar da área investigada pelo AFM ser menor, acredita-se que maiores detalhes da estrutura reentrante poderão ser observados.
- Caracterizar a durabilidade da superfície. Além da garantia a repelência a água e ao óleo, na prática, as aplicações que envolvem superfícies superanfifóbicas requerem robustez dessa propriedade. Assim seria interessante testar também a durabilidade mecânica, térmica, química e termodinâmica da superfície. Quanto a: (i) durabilidade mecânica, ensaios de resistência ao desgaste, risco e arrancamento de fita poderiam ser conduzidos, (ii) durabilidade térmica e química, ensaios de envelhecimento sob exposição a diferentes fluidos e temperaturas poderiam ser realizados, e (iii) durabilidade termodinâmica, adaptações poderiam ser realizadas no

goniômetro para a condução de ensaios de aumento de pressão na gota, de forma a entender o limiar de transição entre os estados de Cassie-Baxter e Wenzel.

- Investigar o efeito de outros fatores presentes no processo de modificação da superfície sobre a molhabilidade e repelência, e.g., parâmetros de aspersão (distância, velocidade e intensidade da solução aplicada durante a deposição do revestimento), tipos de ligante (outros tipos de epóxi e silicone) e processos de ativação (UV e tratamento por plasma).
- Implementar o ensaio anti-mancha. Para várias aplicações superanfifóbicas e autolimpantes, como *touch screens*, vidros de janela, têxteis e componentes usados no interior de veículos são necessários ou se deseja características anti-manchas/anti-incrustantes. Um dos procedimentos destacados na literatura para avaliar a propriedade anti-mancha é efetuar a contaminação controlada da superfície e, posteriormente, realizar sua limpeza com um pano embebido em líquido a escolher, sendo a propriedade anti-mancha quantificada pela capacidade de transferência do contaminante da superfície para o pano. Assim, o dispositivo de contaminação, desenvolvido para o ensaio de autolimpeza, pode ser usado, e o sistema de posicionamento automatizado, desenvolvido para controle da deposição do revestimento, pode ser ajustado para realização da limpeza com pano.

4 Conclusão

Uma solução acessível e confiável para a investigação de gotas a partir do uso de métodos ópticos foi criada. A solução foi apelidada de ZeDrop sendo constituída de três grandes braços: (i) ZeDropACT, contemplando um projeto de *hardware* de baixo custo para a condução de ensaios e *software* gratuito para a execução dos experimentos e captura de imagens, (ii) ZeDropEVAL, permitindo o uso de métodos ópticos para análise da forma da gota e determinação das propriedades superficiais, como ângulo de contato e tensão superficial do líquido, e (iii) ZeDropSIM, possibilitando a simulação de perfis, imagens e superfícies de gota, inclusive com a adição de fontes de erro.

Incluiu-se no ZeDropSIM diversas funcionalidades envolvendo gotas pendente, séssil e inclinada, permitindo ao usuário a simulação de perfis de gotas bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D), geração de imagens binárias e em tons de cinza, simulação de experimentos quasi-estáticos e adição de diversas fontes de erro às imagens simuladas.

Inclui-se no desenvolvimento do ZeDropACT um projeto de goniômetro de baixo custo e apto a executar diferentes ensaios envolvendo gotas, e um programa capaz de controlar diversas variáveis de processo e executar diferentes protocolos de ensaio. O projeto do goniômetro foi concebido tendo como base um estereomicroscópio, encontrado na maioria dos laboratórios, e uso de componentes/dispositivos de fácil acesso e baixo custo. No desenvolvimento do programa ZeDropACT foram incluídas rotinas: (i) de ajuste, que permitem um ajuste fino dos diferentes sistemas que compõem o goniômetro, e (ii) de ensaio, que seguem procedimentos, previamente estabelecidos, para uma aquisição adequada de imagens para posterior determinação das propriedades superficiais por meio de métodos ópticos. Com o programa ZeDropACT é possível a execução de ensaios intermitente e contínuo, envolvendo gotas pendente, séssil e inclinada.

No programa ZeDropEVAL foram incluídos diversos métodos de análise, sendo capaz de lidar com diferentes qualidades de imagem, tipos e configurações

de gota. O programa ZeDropEVAL permite a análise de imagens/dados advindos de ensaios envolvendo gotas pendente, séssil (com e sem agulha) e inclinada, independente de captura contínua ou intermitente.

O desenvolvimento da solução ZeDrop representa um avanço importante para a área de caracterização de superfícies, não só por prover uma ferramenta mais acessível para a medição das propriedades superficiais com o uso de métodos ópticos, mas também por possibilitar uma caracterização adequada e robusta de superfícies reais pela possibilidade de controle das variáveis de processo, condução e análise de ensaios quasi-estáticos.

Na tentativa de alcance de uma superfície superanfifóbica na poliamida (PA 6), a estratégia de indução de rugosidade da superfície foi seguida. Um revestimento contendo nanopartículas de SiO₂ e ligante polimérico de epóxi foi aplicado para a obtenção de uma rugosidade e topografia adequadas e o método de fluorossilanização, precedido de ativação da superfície por UVO, foi empregado para a obtenção de uma superfície inerentemente liquifóbica.

Mesmo com o uso da metodologia de superfície de resposta combinada ao planejamento experimental para a otimização do tamanho das nanopartículas e da razão de nanopartículas e ligante não foi possível alcançar a superoleofobicidade.

A superfície da PA 6 apresentou comportamento inerentemente anfifílico. A adição somente do revestimento de nanopartículas e ligante polimérico enfatizou tal característica. A realização da etapa de ativação por UVO, antes do processo de fluorossilanização, foi essencial para um aumento significativo do *CA*. Foi necessário a deposição do revestimento de nanopartículas e ligante polimérico previamente a ativação e fluorossilanização da superfície para o alcance da superhidrofobicidade e oleofobicidade. Tal combinação foi a única capaz de imprimir uma topografia adequada na superfície, combinada a uma inerente liquifobicidade, capaz de minimizar a molhabilidade e aumentar a repelência da superfície. Apesar da histerese do ângulo de contato não ter exibido alteração significativa com a aplicação dos diferentes tratamentos, o ensaio de autolimpeza revelou a necessidade da deposição do revestimento, ativação e fluorossilanização para um aumento da mobilidade da gota.

Embora não se tenha alcançado a superanfifobicidade no presente trabalho, a estratégia de indução de rugosidade da superfície demonstrou potencial para a diminuição da molhabilidade e da repelência em polímeros. Acredita-se que com

os tratamentos realizados seja possível alcançar a superanfifobicidade, entretanto deve-se realizar ajustes. Como possível ajustes, sugere-se: (i) melhorar a preparação da superfície oriunda da usinagem, (ii) aumentar o controle das etapas de deposição por spray do revestimento de nanopartículas/ligante e deposição química a vapor do fluorossilano de forma a obter uma superfície hierárquica e reentrante, e (iii) aumentar eficiência do processo de fluorossilanização, A eficiência do processo de fluorossilanização pode ser aumentada molhando a superfície da amostra, antes do processo de deposição química a vapor, de modo a ajudar na hidrólise do fluorossilano e adicionar uma etapa de secagem, após a deposição química a vapor, para a formação de ligações primárias covalentes entre oligômeros e superfície tratada.

O alcance da superanfifobicidade nas poliamidas teria um impacto significativo em diversas áreas, desde setores mais de base, como têxtil, bens de consumo e de maquinaria, na produção de produtos manufaturados altamente repelentes e assim menos susceptíveis a condições do meio e de maior durabilidade, até setores mais específicos, como o de óleo e gás, com a possibilidade de emprego tanto em camadas externas quanto internas de dutos, diminuindo a incrustação e a o arrasto, conseqüentemente aumentando a eficiência da produção.

5

Referências bibliográficas

ADAMSON, A.; GAST, A. **Physical Chemistry Of Surfaces**. 6ed. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

AKBARI, R.; ANTONINI, C. Contact angle measurements: From existing methods to an open-source tool. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 294, p. 102470, 2021.

ALBERTAZZI, A.; DE SOUSA, A. **Fundamentos de metrologia científica e industrial**. 2. ed. Barueri: Editora Manole, 2018.

ANDERSEN, N.; TABORYSKI, R. Drop shape analysis for determination of dynamic contact angles by double sided elliptical fitting method. **Measurement Science and Technology**, v. 28, n. 4, p. 047003, 2017.

ARMELLEI, T. **Estudo da eficiência do agente de acoplamento silano em compostos poliméricos de borracha**. 2012. Monografia – Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, 2012.

ATAE-ALLAH, C. et al. Measurement of surface tension and contact angle using entropic edge detection. **Measurement Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 288–298, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I.; BRUNS, R. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4. ed. Campinas: Bookman, 2010.

BARTHWAL, S.; KIM, Y.; LIM, S. Superhydrophobic and superoleophobic copper plate fabrication using alkaline solution assisted surface oxidation methods. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, v. 13, n. 8, p. 1311–1315, 2012.

BASHFORTH, F.; ADAMS, J. **An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid**. Cambridge: Cambridge University Press, 1883.

- BATENI, A. et al. A high-accuracy polynomial fitting approach to determine contact angles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 219, n. 1–3, p. 215–231, 2003.
- BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.
- BHURKE, A.; ASKELAND, P.; DRZAL, L. Surface Modification of Polycarbonate by Ultraviolet Radiation and Ozone. **The Journal of Adhesion**, v. 83, n. 1, p. 43–66, 2007.
- BHUSHAN, B. **Biomimetics: bioinspired hierarchical-structured surfaces for green science and technology**. 3. ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2018a.
- BHUSHAN, B.; CHAE, Y. Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity. **Ultramicroscopy**, v. 107, n. 10–11, p. 1033–1041, 2007.
- BHUSHAN, B.; MARTIN, S. Substrate-independent superliquiphobic coatings for water, oil, and surfactant repellency: An overview. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 526, p. 90–105, 2018.
- BHUSHAN, B.; MUTHIAH, P. Anti-smudge screening apparatus for electronic touch screens. **Microsystem Technologies**, v. 19, n. 8, p. 1261–1263, 2013.
- BHUSHAN, B.; NOSONOVSKY, M. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1929, p. 4713–4728, 2010.
- BIKERMAN, J. Method of Measuring Contact Angles. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 13, n. 6, p. 443–444, 1941.
- BIKERMAN, J. J. Sliding of drops from surfaces of different roughnesses. **Journal of Colloid Science**, v. 5, n. 4, p. 349–359, 1950.
- BIOLÈ, D.; BERTOLA, V. A goniometric mask to measure contact angles from digital images of liquid drops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 467, p. 149–156, 2015.
- BIOLÈ, D.; WANG, M.; BERTOLA, V. Assessment of direct image processing methods to measure the apparent contact angle of liquid drops. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 76, p. 296–305, 2016.
- BIOLÈ, Davide; BERTOLA, V. The fuzzy interface of a drop. **Computing and Visualization in Science**, v. 17, n. 1, p. 19–32, 2015.
- BOVIK, A. (Org.). **The Essential Guide to Image Processing**. Elsevier, 2009.

BRACCO, G.; HOLST, B. **Surface Science Techniques**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

BROWN, P.; BHUSHAN, B. Bioinspired, roughness-induced, water and oil superphilic and super-phobic coatings prepared by adaptable layer-by-layer technique. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 14030, 2015a.

_____. Designing bioinspired superoleophobic surfaces. **APL Materials**, v. 4, n. 1, p. 015703, 2016a.

_____. Durable, superoleophobic polymer–nanoparticle composite surfaces with re-entrant geometry via solvent-induced phase transformation. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 21048, 2016b.

_____. Durable superoleophobic polypropylene surfaces. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2073, p. 20160193, 2016d.

_____. Liquid-impregnated porous polypropylene surfaces for liquid repellency. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 437–443, 2017a.

_____. Mechanically durable liquid-impregnated honeycomb surfaces. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 6083, 2017b.

_____. Mechanically durable, superoleophobic coatings prepared by layer-by-layer technique for anti-smudge and oil-water separation. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 8701, 2015b.

BROWN, R.; ORR, F.; SCRIVEN, L. Static drop on an inclined plate: Analysis by the finite element method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 73, n. 1, p. 76–87, 1980.

BUSONI, L.; CARLÀ, M.; LANZI, L. Algorithms for fast axisymmetric drop shape analysis measurements by a charge coupled device video camera and simulation procedure for test and evaluation. **Review of Scientific Instruments**, v. 72, n. 6, p. 2784–2791, 2001.

CABEZAS, M; MONTANERO, J.; FERRERA, C. Computational evaluation of the theoretical image fitting analysis—axisymmetric interfaces (TIFA-AI) method of measuring interfacial tension. **Measurement Science and Technology**, v. 18, n. 5, p. 1637–1650, 2007.

CABEZAS, M. Guadalupe et al. Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces without Use of Apex Coordinates. **Langmuir**, v. 22, n. 24, p. 10053–10060, 2006.

- CABEZAS, M. et al. A new method of image processing in the analysis of axisymmetric drop shapes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 255, n. 1–3, p. 193–200, 2005.
- CALLISTER JR., W.; RETHWISCH, D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8ª edição ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CAMPOS, R. et al. Superoleophobic Surfaces through Control of Sprayed-on Stochastic Topography. **Langmuir**, v. 28, n. 25, p. 9834–9841, 2012.
- CAO, L. et al. Super Water- and Oil-Repellent Surfaces on Intrinsically Hydrophilic and Oleophilic Porous Silicon Films. **Langmuir**, v. 24, n. 5, p. 1640–1643, 2008.
- CARLÀ, M.; ORLANDO, A. Implementation of an axisymmetric drop shape apparatus using a Raspberry-Pi single-board computer and a web camera. **European Journal of Physics**, v. 39, n. 4, p. 045008, 2018.
- CASSIE, A. Contact angles. **Discussions of the Faraday Society**, v. 3, n. 9, p. 11, 1948.
- CASSIE, A.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, n. 5, p. 546, 1944.
- CHAMBERS, J. et al. **Graphical Methods for Data Analysis**. Chapman and Hall/CRC, 2018.
- CHEN, H. et al. Surface tension measurement with a smartphone using a pendant drop. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 533, p. 213–217, 2017.
- CHEN, H.; MUROS-COBOS, J.; AMIRFAZLI, A. Contact angle measurement with a smartphone. **Review of Scientific Instruments**, v. 89, n. 3, p. 035117, 2018.
- CHEN, H.; TANG, T.; AMIRFAZLI, A. Effects of surface wettability on fast liquid transfer. **Physics of Fluids**, v. 27, n. 11, 2015.
- CHEN, Y.; HELM, C.; ISRAELACHVILI, J. Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 26, p. 10736–10747, 1991.
- CHENG, P. et al. Automation of axisymmetric drop shape analysis for measurements of interfacial tensions and contact angles. **Colloids and Surfaces**, v. 43, n. 2, p. 151–167, 1990.

- CHINI, S.; AMIRFAZLI, A. A method for measuring contact angle of asymmetric and symmetric drops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 388, n. 1–3, p. 29–37, 2011.
- COLTHUP, N.; DALY, L.; WIBERLEY, S. **Introduction to infrared and Raman Spectroscopy**. 3. ed. Academic Press, 1990.
- CONTRERAS, C. et al. Permanent superhydrophobic polypropylene nanocomposite coatings by a simple one-step dipping process. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 234–240, 2014.
- CROMPTON, T. **Engineering plastics**. Smithers Rapra Technology, 2014.
- CUI, Y. et al. Hierarchical polymeric textures via solvent-induced phase transformation: A single-step production of large-area superhydrophobic surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 394, p. 8–13, 2012.
- DAERR, A.; MOGNE, A. Pendent_Drop: An ImageJ Plugin to Measure the Surface Tension from an Image of a Pendent Drop. **Journal of Open Research Software**, v. 4, p. 1–5, 2016.
- D'AGOSTINO, R. (Org.). **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers: treatment and etching of polymers**. Academic Press, 2012.
- DANKOVICH, T.; GRAY, D. Bactericidal Paper Impregnated with Silver Nanoparticles for Point-of-Use Water Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 5, p. 1992–1998, 2011.
- DARMANIN, T.; GUITTARD, F. Molecular Design of Conductive Polymers To Modulate Superoleophobic Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 22, p. 7928–7933, 2009.
- DAS, A. et al. Superoleophobic and conductive carbon nanofiber/fluoropolymer composite films. **Carbon**, v. 50, n. 3, p. 1346–1354, 2012.
- DAVIM, J. (Org.). **Surface Integrity in Machining**. London: Springer, 2010.
- DAVOUDI, M. et al. Measurement of inflection angle and correlation of shape factor of barrel-shaped droplets on horizontal fibers. **Separation and Purification Technology**, v. 204, p. 127–132, 2018.
- DE GENNES, P. Wetting: statics and dynamics. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, n. 3, p. 827–863, 1985.

- DENG, X. et al. Candle Soot as a Template for a Transparent Robust Superamphiphobic Coating. **Science**, v. 335, n. 6064, p. 67–70, 2012a.
- DEVORE, J. **Probability and Statistics for Engineering and the Sciences**. 8. ed. Cengage, 2016.
- DHAR, J.; PATIL, S. Self-Assembly and Catalytic Activity of Metal Nanoparticles Immobilized in Polymer Membrane Prepared via Layer-by-Layer Approach. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1803–1812, 2012.
- DOMINGOS, E. et al. Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA-11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR). **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 37–41, 2012.
- DORMAND, J.; PRINCE, P. A family of embedded Runge-Kutta formulae. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 6, n. 1, p. 19–26, 1980.
- DORRER, C.; RÜHE, J. Some thoughts on superhydrophobic wetting. **Soft Matter**, v. 5, n. 1, p. 51–61, 2009.
- DRELICH, J. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique. **Surface Innovations**, v. 1, n. 4, p. 248–254, 2013.
- _____. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. **Soft Matter**, v. 7, n. 21, p. 9804, 2011.
- DRELICH, J. Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 1–14, 2019.
- DUSSAN, V.; CHOW, R. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 137, p. 1–29, 1983.
- EBERT, D.; BHUSHAN, B. Transparent, Superhydrophobic, and Wear-Resistant Coatings on Glass and Polymer Substrates Using SiO₂, ZnO, and ITO Nanoparticles. **Langmuir**, v. 28, n. 31, p. 11391–11399, 2012.
- EFIMENKO, K.; WALLACE, W.; GENZER, J. Surface Modification of Sylgard-184 Poly(dimethyl siloxane) Networks by Ultraviolet and Ultraviolet/Ozone Treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 254, n. 2, p. 306–315, 2002.
- ELLINAS, K. et al. Plasma Micro-Nanotextured, Scratch, Water and Hexadecane Resistant, Superhydrophobic, and Superamphiphobic Polymeric Surfaces with Perfluorinated Monolayers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 9, p. 6510–6524, 2014.

- ELSHARBINI, A.; JACOBI, A. Liquid drops on vertical and inclined surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, n. 2, p. 566–575, 2004.
- ERBIL, H. Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface. **Science**, v. 299, n. 5611, p. 1377–1380, 2003.
- ERBIL, H. Y. et al. Determination of the Receding Contact Angle of Sessile Drops on Polymer Surfaces by Evaporation. **Langmuir**, v. 15, n. 21, p. 7378–7385, 1999.
- _____. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review. **Surface Science Reports**, v. 69, n. 4, p. 325–365, 2014.
- EXTRAND, C. Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands. **Langmuir**, v. 19, n. 9, p. 3793–3796, 2003.
- EXTRAND, C.; KUMAGAI, Y. Liquid Drops on an Inclined Plane: The Relation between Contact Angles, Drop Shape, and Retentive Force. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 170, n. 2, p. 515–521, 1995.
- EXTRAND, C. Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces. **Langmuir**, v. 18, n. 21, p. 7991–7999, 2002.
- EXTRAND, C.; KUMAGAI, Y. An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 191, n. 2, p. 378–383, 1997.
- FAVIER, B.; CHAMAKOS, N.; PAPATHANASIOU, A. A precise goniometer/tensiometer using a low cost single-board computer. **Measurement Science and Technology**, v. 28, n. 12, p. 125302, 2017.
- FENG, L. et al. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 4114–4119, 2008.
- FERRERA, C.; MONTANERO, J.; CABEZAS, M. An analysis of the sensitivity of pendant drops and liquid bridges to measure the interfacial tension. **Measurement Science and Technology**, v. 18, n. 12, p. 3713–3723, 2007.
- FÖRCH, R.; SCHÖNHERR, H.; JENKINS, A. (Org.). **Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology**. Wiley, 2009.
- FORDHAM, S. On the calculation of surface tension from measurements of pendant drops. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 194, n. 1036, p. 1–16, 1948.

- FURMIDGE, C. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. **Journal of Colloid Science**, v. 17, n. 4, p. 309–324, 1962.
- GADELMAWLA, E. et al. Roughness parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133–145, 2002.
- GANESH, V. et al. Robust Superamphiphobic Film from Electrospun TiO₂ Nanostructures. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 5, p. 1527–1532, 2013.
- GASSIN, P. **Interfaces Liquides/Liquides Actives: Apport de l'Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie**. 2013. Université Claude Bernard, Lyon, 2013.
- _____. Mesure de la tension superficielle par la technique de la goutte pendante. **Union des professeurs de physique et de chimie**, v. 108, n. 963, p. 567–574, 2014.
- GHOSH, N.; BAJORIA, A.; VAIDYA, A. Surface Chemical Modification of Poly(dimethylsiloxane)-Based Biomimetic Materials: Oil-Repellent Surfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 11, p. 2636–2644, 2009.
- GIANINO, C. Measurement of surface tension by the dripping from a needle. **Physics Education**, v. 41, n. 5, p. 440–444, 2006.
- GILBERT, M. (Org.). **Brydson's Plastic Materials**. 8. ed. Elsevier, 2017.
- GOMES, H.; AWRUCH, A. Comparison of response surface and neural network with other methods for structural reliability analysis. **Structural Safety**, v. 26, n. 1, p. 49–67, 2004.
- GONZALEZ, R.; WOODS, R. **Digital Image Processing**. 4. ed. New York: Pearson Education, 2018.
- GOOD, R.; STROMBERG, R. (Org.). **Surface and Colloid Science**. Boston, MA: Springer US, 1979.
- GUILIZZONI, M.; SAPIENZA, J. Axisymmetric Drop Shape Analysis using a low-cost home-made setup. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1977, n. 1, p. 012003, 2021.
- HARTLAND, S. (Org.). **Surface and Interfacial Tension: Measurement, Theory, and Applications**. New York: Marcel Dekker, 2004.
- HAYASE, G. et al. Ultralow-Density, Transparent, Superamphiphobic Boehmite Nanofiber Aerogels and Their Alumina Derivatives. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 1, p. 3–5, 2015.

HAYNES, W. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Florida: CRC Press, 2016.

_____. **Handbook of chemistry and physics**. Florida: CRC Press, 2014.

HE, Z. et al. Fabrication of a transparent superamphiphobic coating with improved stability. **Soft Matter**, v. 7, n. 14, p. 6435, 2011.

HENSEL, R. et al. Wetting Resistance at Its Topographical Limit: The Benefit of Mushroom and Serif T Structures. **Langmuir**, v. 29, n. 4, p. 1100–1112, 2013.

HERRERA-ALONSO, M.; MCCARTHY, T.; JIA, X. Nylon Surface Modification: 2. Nylon-Supported Composite Films. **Langmuir**, v. 22, n. 4, p. 1646–1651, 2006.

HOORFAR, M.; NEUMANN, A. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) for the determination of surface tension and contact angle. **The Journal of Adhesion**, v. 80, n. 8, p. 727–743, 2004.

HOORFAR, M.; NEUMANN, A. Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 121, n. 1–3, p. 25–49, 2006.

HOORFAR, M. **Development of a PC version for Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)**. University of Toronto, Toronto, 2001.

_____. **Development of a third generation of Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)**. University of Toronto, Toronto, 2006.

HSIEH, C. et al. Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 240, n. 1–4, p. 318–326, 2005.

HSIEH, C.; WU, F.; CHEN, W. Super water- and oil-repellencies from silica-based nanocoatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 22, p. 3377–3384, 2009.

_____. Superhydrophobicity and superoleophobicity from hierarchical silica sphere stacking layers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 121, n. 1–2, p. 14–21, 2010.

HUANG, L. et al. Effect of contact angle on water droplet freezing process on a cold flat surface. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 40, p. 74–80, 2012.

HUHTAMÄKI, T. et al. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. **Nature Protocols**, v. 13, n. 7, p. 1521–1538, 2018.

- IM, M. et al. A robust superhydrophobic and superoleophobic surface with inverse-trapezoidal microstructures on a large transparent flexible substrate. **Soft Matter**, v. 6, n. 7, p. 1401, 2010.
- JASSO-GASTINEL, C.; KENNY, J. **Modification of Polymer Properties**. Elsevier, 2017.
- JENNINGS, J.; PALLAS, N. An efficient method for the determination of interfacial tensions from drop profiles. **Langmuir**, v. 4, n. 4, p. 959–967, 1988.
- JIA, X.; HERRERA-ALONSO, M.; MCCARTHY, T. Nylon surface modification. Part 1. Targeting the amide groups for selective introduction of reactive functionalities. **Polymer**, v. 47, n. 14, p. 4916–4924, 2006.
- JIANG, W. et al. Fluorinated Raspberry-like Polymer Particles for Superamphiphobic Coatings. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 4, p. 2629–2638, 2014.
- JIN, H. et al. Superhydrophobic and Superoleophobic Nanocellulose Aerogel Membranes as Bioinspired Cargo Carriers on Water and Oil. **Langmuir**, v. 27, n. 5, p. 1930–1934, 2011.
- JO, H. et al. Superhydrophobic and superoleophobic surfaces using ZnO nano-in-micro hierarchical structures. **Microelectronic Engineering**, v. 116, p. 51–57, 2014.
- JOHNSON, R.; DETTRE, R. Contact Angle Hysteresis I. Study of an Idealized Rough Surface. **Advances in Chemistry**, v. 43, p. 112–135, 1964.
- JOHRI, G. et al. Water Surface Tension in the Temperature Range from 288 K to 304 K. **Physics and Chemistry of Liquids**, v. 17, n. 2, p. 153–159, 1987.
- JUNG, Y.; BHUSHAN, B. Wetting behaviour during evaporation and condensation of water microdroplets on superhydrophobic patterned surfaces. **Journal of Microscopy**, v. 229, n. 1, p. 127–140, 2008.
- JUNG, Y.; BHUSHAN, B. Dynamic Effects of Bouncing Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. **Langmuir**, v. 24, n. 12, p. 6262–6269, 2008.
- _____. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 12, p. 1057–1060, 2007.
- KALANTARIAN, A.; DAVID, R.; NEUMANN, A. Methodology for High Accuracy Contact Angle Measurement. **Langmuir**, v. 25, n. 24, p. 14146–14154, 2009.

- KALANTARIAN, A. **Development of Axisymmetric Drop Shape Analysis - No Apex (ADSA-NA)**. University of Toronto, Toronto, 2011.
- KANDLIKAR, S.; STEINKE, M. Contact Angles of Droplets During Spread and Recoil After Impinging on a Heated Surface. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 79, n. 4, p. 491–498, 2001.
- KANG, S. et al. Robust superomniphobic surfaces with mushroom-like micropillar arrays. **Soft Matter**, v. 8, n. 33, p. 8563, 2012.
- KAWASAKI, K. Study of wettability of polymers by sliding of water drop. **Journal of Colloid Science**, v. 15, n. 5, p. 402–407, 1960.
- KONDURU, V. **Static and dynamic contact angle measurement on rough surfaces using sessile drop profile analysis with application to water management in low temperature fuel cells**. Michigan Technological University, Houghton, 2010.
- KORHONEN, J. et al. Reliable Measurement of the Receding Contact Angle. **Langmuir**, v. 29, n. 12, p. 3858–3863, 2013.
- KRASOVITSKI, B.; MARMUR, A. Drops Down the Hill: Theoretical Study of Limiting Contact Angles and the Hysteresis Range on a Tilted Plate. **Langmuir**, v. 21, n. 9, p. 3881–3885, 2005.
- KUMIKOV, V.; KHOKONOV, K. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals. **Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 3, p. 1346–1350, 1983.
- KWOK, D.; NEUMANN, A. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 81, n. 3, p. 167–249, 1999.
- LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. Superhydrophobic states. **Nature Materials**, v. 2, n. 7, p. 457–460, 2003.
- LAPLACE, P. **Traité de mécanique céleste**. Gauthier Villars, 1805.
- LARKIN, B. Numerical solution of the equation of capillarity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 23, n. 3, p. 305–312, 1967.
- LAW, K.; ZHAO, H. **Surface Wetting**. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- LEE, M. et al. Air Oxidation of Self-Assembled Monolayers on Polycrystalline Gold: The Role of the Gold Substrate. **Langmuir**, v. 14, n. 22, p. 6419–6423, 1998.

LENG, B. et al. Superoleophobic Cotton Textiles. **Langmuir**, v. 25, n. 4, p. 2456–2460, 2009.

LETA, F. et al. **Metrologia por Imagem**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

LI, J. et al. Use of pendent drop technique as a film balance at liquid/liquid interfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 96, n. 3, p. 295–299, 1995.

LI, W.; AMIRFAZLI, A. A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 1, p. 195–201, 2005.

LI, X.; REINHOUDT, D.; CREGO-CALAMA, M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 8, p. 1350, 2007.

LIN, S. et al. An Examination on the Accuracy of Interfacial Tension Measurement from Pendant Drop Profiles. **Langmuir**, v. 11, n. 10, p. 4159–4166, 1995.

_____. Systematic effects of bubble volume on the surface tension measured by pendant bubble profiles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 114, p. 31–39, 1996.

LIU, G. et al. Ultraporous superhydrophobic gas-permeable nano-layers by scalable solvent-free one-step self-assembly. **Nanoscale**, v. 8, n. 11, p. 6085–6093, 2016.

LIU, K. et al. Improving surface-wetting characterization. **Science**, v. 363, n. 6432, p. 1147–1148, 2019.

LIU, M.; WANG, S.; JIANG, L. Bioinspired multiscale surfaces with special wettability. **MRS Bulletin**, v. 38, n. 5, p. 375–382, 2013.

LIU, T.; KIM, C. Turning a surface superrepellent even to completely wetting liquids. **Science**, v. 346, n. 6213, p. 1096–1100, 2014.

MACDOUGALL, G.; OCKRENT, C. Surface energy relations in liquid/solid systems I. The adhesion of liquids to solids and a new method of determining the surface tension of liquids. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 180, n. 981, p. 151–173, 1942.

MACMANUS, L.; WALZAK, M.; MCINTYRE, N. Study of ultraviolet light and ozone surface modification of polypropylene. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, n. 14, p. 2489–2501, 1999.

- MANOUDIS, P. et al. Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 11225–11232, 2008.
- MANOUDIS, P.; KARAPANAGIOTIS, I. Modification of the wettability of polymer surfaces using nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 2, p. 331–338, 2014.
- MARK, H. (Org.). **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. 3. ed. Wiley-Blackwell, 2004.
- MARMUR, A. Contact angle equilibrium: The intrinsic contact angle. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 6, n. 6, p. 689–701, 1992.
- _____. Contact angles and wettability: towards common and accurate terminology. **Surface Innovations**, v. 5, n. 1, p. 3–8, 2017.
- _____. Equilibrium contact angles: theory and measurement. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 116, n. 1–2, p. 55–61, 1996.
- _____. Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. **Soft Matter**, v. 2, n. 1, p. 12–17, 2006.
- _____. Solid-Surface Characterization by Wetting. **Annual Review of Materials Research**, v. 39, n. 1, p. 473–489, 2009.
- _____. Thermodynamic aspects of contact angle hysteresis. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 50, p. 121–141, 1994.
- _____. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? **Langmuir**, v. 19, n. 20, p. 8343–8348, 2003.
- MARMUR, A.; BITTOUN, E. When wenzel and cassie are right: Reconciling local and global considerations. **Langmuir**, v. 25, n. 3, p. 1277–1281, 2009.
- MARTIN, S.; BHUSHAN, B. Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly(dimethylsiloxane) (PDMS) surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 488, p. 118–126, 2017.
- MARTIN, S.; BROWN, P. ; BHUSHAN, B. Fabrication techniques for bioinspired, mechanically-durable, superliquiphobic surfaces for water, oil, and surfactant repellency. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 241, p. 1–23, 2017.
- MATSUMOTO, M.; NISHIMURA, T. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. **ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation**, v. 8, n. 1, p. 3–30, 1998.

MCGREW, J.; LARKIN, B. **Cryogenic Liquid Experiments in Orbit Volume II: Bubble Mechanics, Boiling Heat Transfer, and Propellant Tank Venting in a Zero-Gravity Environment**. Washington, 1966.

MCHALE, G. et al. Evaporation and the Wetting of a Low-Energy Solid Surface. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 11, p. 1964–1967, 1998.

MICHAEL, N.; BHUSHAN, B. Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable. **Microelectronic Engineering**, v. 84, n. 3, p. 382–386, 2007.

MILIONIS, A.; BAYER, I.; LOTH, E. Recent advances in oil-repellent surfaces. **International Materials Reviews**, v. 61, n. 2, p. 101–126, 2016.

MITTAL, K. (Org.). **Contact angle, wettability and adhesion**. Boston: CRC Press, 2006.

MORITA, A.; CARASTAN, D.; DEMARQUETTE, N. Influence of drop volume on surface tension evaluated using the pendant drop method. **Colloid & Polymer Science**, v. 280, n. 9, p. 857–864, 2002.

MULLEN, P.; SEARLE, N. The ultraviolet activation spectrum of polycarbonate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 14, n. 3, p. 765–776, 1970.

MUTHIAH, P. et al. Dual-layered-coated mechanically-durable superomniphobic surfaces with anti-smudge properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p. 227–236, 2013.

MYERS, R.; MONTGOMERY, D.; ANDERSON-COOK, C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016.

NAKANISHI, K.; SOLOMON, P. **Infrared Absorption Spectroscopy**. 2. ed. Holden Day, 1977.

NEMANI, S. et al. Surface Modification of Polymers: Methods and Applications. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 24, p. 1801247, 2018.

NEUMANN, A.; DAVID, R.; ZUO, Y. (Org.). **Applied Surface Thermodynamics**. CRC Press, 2010.

NEUMANN, A.; DAVID, R.; ZUO, Y. (Org.). **Applied Surface Thermodynamics**. 2. ed. CRC Press, 2017a.

_____. (Org.). **Applied Surface Thermodynamics**. 2. ed. CRC Press, 2017b.

NEŽERKA, V.; SOMR, M.; TREJBAL, J. Contact Angle Measurement Tool Based on Image Analysis. **Experimental Techniques**, v. 42, n. 3, p. 271–278, 2018.

NISHIMOTO, S.; BHUSHAN, B. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity. **RSC Adv.**, v. 3, n. 3, p. 671–690, 2013.

NISHINO, T. et al. The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment. **Langmuir**, v. 15, n. 13, p. 4321–4323, 1999.

NISHIZAWA, S.; SHIRATORI, S. Fabrication of semi-transparent superoleophobic thin film by nanoparticle-based nano–microstructures on see-through fabrics. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 19, p. 6613–6618, 2013.

NOSONOVSKY, M. Multiscale Roughness and Stability of Superhydrophobic Biomimetic Interfaces. **Langmuir**, v. 23, n. 6, p. 3157–3161, 2007.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Biologically Inspired Surfaces: Broadening the Scope of Roughness**. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 6, p. 843–855, 2008a.

_____. Biomimetic Superhydrophobic Surfaces: Multiscale Approach. **Nano Letters**, v. 7, n. 9, p. 2633–2637, 2007.

_____. **Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces: Friction, Superhydrophobicity, and Biomimetics**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2008b.

_____. Patterned Nonadhesive Surfaces: Superhydrophobicity and Wetting Regime Transitions. **Langmuir**, v. 24, n. 4, p. 1525–1533, 2008c.

_____. Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. **Microsystem Technologies**, v. 11, n. 7, p. 535–549, 2005.

_____. Roughness-induced superhydrophobicity: a way to design non-adhesive surfaces. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 22, p. 225009, 2008d.

_____. Stochastic model for metastable wetting of roughness-induced superhydrophobic surfaces. **Microsystem Technologies**, v. 12, n. 3, p. 231–237, 2006.

_____. Why re-entrant surface topography is needed for robust oleophobicity. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2073, p. 20160185, 2016.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

OLÁH, A.; HILLBORG, H.; VANCISO, G. Hydrophobic recovery of UV/ozone treated poly(dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification. **Applied Surface Science**, v. 239, n. 3–4, p. 410–423, 2005.

ORELLA, M. et al. High-throughput analysis of contact angle goniometry data using DropPy. **SoftwareX**, v. 14, p. 100665, 2021.

PARK, E. et al. Shedding light on surfaces—using photons to transform and pattern material surfaces. **Soft Matter**, v. 5, n. 1, p. 36–50, 2009.

PARK, H.; HAN, D.; LEE, Y. Effect of a UV/Ozone Treatment on Siloxane-Containing Copolyimides: Surface Modification and Gas Transport Characteristics. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 12, p. 2346–2353, 2003.

PATANKAR, N. Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces. **Langmuir**, v. 20, n. 17, p. 7097–7102, 2004.

PENG, S. et al. Highly Efficient and Large-Scale Fabrication of Superhydrophobic Alumina Surface with Strong Stability Based on Self-Congregated Alumina Nanowires. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 7, p. 4831–4841, 2014.

PEREIRA, A.; D’ALMEIDA, J. Wear behavior of polyamide 11 reinforced with titanate nanotubes. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 36, n. 2, p. 510–534, 2023.

PEREIRA, A.; D’ALMEIDA, J. **ZeDrop**. Disponível em: <<https://github.com/AyrtonAlef/ZeDrop>>. Acesso em: 9 mar. 2024.

PEREIRA, A.; D’ALMEIDA, J. **Acessories for surface self-cleaning test**. Disponível em: <<https://github.com/AyrtonAlef/SelfCleaningAcessories>>. Acesso em: 28 jun. 2024a.

_____. **Contamination device**. Disponível em: <<https://github.com/AyrtonAlef/ContaminationDevice>>. Acesso em: 28 jun. 2024b.

_____. **Multipurpose lab-design CNC**. Disponível em: <<https://github.com/AyrtonAlef/MultipurposeLabDesignCNC>>. Acesso em: 29 jun. 2024c.

_____. **UVO Chamber**. Disponível em: <<https://github.com/AyrtonAlef/UVOChamber>>. Acesso em: 28 jun. 2024d.

- PIERCE, E.; CARMONA, F.; AMIRFAZLI, A. Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 323, n. 1–3, p. 73–82, 2008.
- PINCHOVER, Y.; RUBINSTEIN, J. **An Introduction to Partial Differential Equations**. Cambridge University Press, 2005.
- QIAN, B.; SHEN, Z. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates. **Langmuir**, v. 21, n. 20, p. 9007–9009, 2005.
- QU, M. et al. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-Immersion Process. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 4, p. 593–596, 2007.
- QUÉRÉ, D. Non-sticking drops. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 11, p. 2495–2532, 2005.
- _____. Wetting and Roughness. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, n. 1, p. 71–99, 2008.
- KUMAR, R.; MOGENSEN, K.; BØGGILD, P. Simple Approach to Superamphiphobic Overhanging Silicon Nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 7, p. 2936–2940, 2010.
- RAKITOV, R.; GORB, S. Brochosomal coats turn leafhopper (Insecta, Hemiptera, Cicadellidae) integument to superhydrophobic state. **Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 280, n. 1752, p. 20122391, 2013.
- DEL RÍO, O.; NEUMANN, A. Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 2, p. 136–147, 1997.
- RODRIGUES, M.; IEMMA, A. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Campinas, SP: Cárita Editora, 2014.
- ROE, D. et al. Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 61, n. 4, p. 869–876, 2008.
- ROSIDIAN, A.; LIU, Y.; CLAUS, R. Ionic Self-Assembly of Ultrahard ZrO₂/Polymer Nanocomposite Thin Films. **Advanced Materials**, v. 10, n. 14, p. 1087–1091, 1998.

- ROTENBERG, Y.; BORUVKA, L.; NEUMANN, A. Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1, p. 169–183, 1983.
- _____. The shape of nonaxisymmetric drops on inclined planar surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 102, n. 2, p. 424–434, 1984.
- SAAD, S.; NEUMANN, A. Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA): An Outline. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 238, p. 62–87, 2016.
- _____. Laplacian drop shapes and effect of random perturbations on accuracy of surface tension measurement for different drop constellations. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 622–638, 2015.
- SANDBERG, A. **saveobjmesh**. Disponível em: <<http://www.aleph.se/Nada/Ray/matlabobj.html#4>>. Acesso em: 27 jan. 2024.
- SHAMPINE, L.; REICHEL, M. The MATLAB ODE Suite. **SIAM Journal on Scientific Computing**, v. 18, n. 1, p. 1–22, 1997.
- SHEEN, Y. et al. New approach to fabricate an extremely super-amphiphobic surface based on fluorinated silica nanoparticles. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 46, n. 18, p. 1984–1990, 2008.
- SHIRTCLIFFE, N. et al. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 161, n. 1–2, p. 124–138, 2010.
- SKINNER, F.; ROTENBERG, Y.; NEUMANN, A. Contact angle measurements from the contact diameter of sessile drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 130, n. 1, p. 25–34, 1989.
- SKOGRUD, S.; JEON, S. **Grbl**. Disponível em: <<https://github.com/gnea/grbl/wiki>>. Acesso em: 29 jun. 2024.
- SMALLWOOD, R.; HOLCOMBE, W.; WALKER, D. Development and validation of computational models of cellular interaction. **The Histochemical Journal**, v. 35, n. 7, p. 659–665, 2004.
- SMITH, B. Infrared Spectroscopy of Polymers, XI: Introduction to Organic Nitrogen Polymers. **Spectroscopy**, p. 14–18, 2023.
- SOBOLEV, S. **Partial Differential Equations of Mathematical Physics**. Elsevier, 1964.
- SOKOLOWSKI, J.; BANKS, C. (Org.). **Principles of Modeling and Simulation**. Wiley, 2009.

SOMASUNDARAN, P. (Org.). **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**. 3. ed. CRC Press, 2015.

SONG, B.; SPRINGER, J. Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing 1. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 184, n. 1, p. 64–76, dez. 1996a.

_____. Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing 2. Experimental. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 184, n. 1, p. 77–91, 1996b.

SONG, J. et al. Fabrication of superoleophobic surfaces on Al substrates. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 46, p. 14783, 2013.

SPITZMÜLLER, L. et al. Dissolution control and stability improvement of silica nanoparticles in aqueous media. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 25, n. 3, p. 40, 2023.

SRINIVASAN, S.; MCKINLEY, G.; COHEN, R. Assessing the Accuracy of Contact Angle Measurements for Sessile Drops on Liquid-Repellent Surfaces. **Langmuir**, v. 27, n. 22, p. 13582–13589, 2011.

STACY, R. **Contact Angle Measurement Technique for Rough Surfaces**. Michigan Technological University, Houghton, Michigan, 2009.

STALDER, A. et al. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 286, n. 1–3, p. 92–103, 2006.

STALDER, A. et al. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 364, n. 1–3, p. 72–81, 2010.

STEELE, A.; BAYER, I.; LOTH, E. Inherently Superoleophobic Nanocomposite Coatings by Spray Atomization. **Nano Letters**, v. 9, n. 1, p. 501–505, 2009.

SUCIU, C.; GOTO, H. Interconnection between the contact angle (adhesion) hysteresis, slippage on a nanorough solid wall and phononic friction. **Tribology International**, v. 43, n. 5–6, p. 1091–1098, 2010.

TIAN, H. et al. Numerical Characterization of Electrohydrodynamic Micro- or Nanopatterning Processes Based on a Phase-Field Formulation of Liquid Dielectrophoresis. **Langmuir**, v. 29, n. 15, p. 4703–4714, 2013.

- TON-THAT, C. et al. Surface characterisation of ultraviolet-ozone treated PET using atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. **Surface Science**, v. 433–435, p. 278–282, 1999.
- TRAN, T. Van et al. Improved stability of a supported liquid membrane process via hydrophobic modification of PVDF support by plasma activation and chemical vapor deposition. **Separation and Purification Technology**, v. 277, p. 119615, 2021.
- ULMAN, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 4, p. 1533–1554, 1996.
- VAHABI, H. et al. Free-Standing, Flexible, Superomniphobic Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 34, p. 21962–21967, 2016.
- VALLVERDÚ, J. What are Simulations? An Epistemological Approach. **Procedia Technology**, v. 13, p. 6–15, 2014.
- VARGAFTIK, N.; VOLKOV, B.; VOLJAK, L. International Tables of the Surface Tension of Water. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 12, n. 3, p. 817–820, 1983.
- VIG, J. UV/ozone cleaning of surfaces. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 3, n. 3, p. 1027–1034, 1985.
- WALZAK, M. et al. UV and ozone treatment of polypropylene and poly(ethylene terephthalate). **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 9, n. 9, p. 1229–1248, 1995.
- WANG, D. et al. Engineering a Titanium Surface with Controllable Oleophobicity and Switchable Oil Adhesion. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9938–9944, 2010.
- WANG, D. et al. Design of robust superhydrophobic surfaces. **Nature**, v. 582, n. 7810, p. 55–59, 2020.
- WANG, H.; XUE, Y.; LIN, T. One-step vapour-phase formation of patternable, electrically conductive, superamphiphobic coatings on fibrous materials. **Soft Matter**, v. 7, n. 18, p. 8158, 2011.
- WANG, T. et al. Designing Re-Entrant Geometry: Construction of a Superamphiphobic Surface with Large-Sized Particles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 43, p. 49155–49164, 2020.

- WANG, Y.; BHUSHAN, B. Wear-Resistant and Antismudge Superoleophobic Coating on Polyethylene Terephthalate Substrate Using SiO₂ Nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 743–755, 2015.
- WENZEL, R. Resistant of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936a.
- _____. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936b.
- _____. Surface Roughness and Contact Angle. **The Journal of Physical and Colloid Chemistry**, v. 53, n. 9, p. 1466–1467, 1949.
- WHITEHOUSE, D. **Handbook of Surface and Nanometrology**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- WILHELMY, L. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. **Annalen der Physik**, v. 195, n. 6, p. 177–217, 1863.
- WILLIAMS, D. et al. Contact angle measurements using cellphone cameras to implement the Bikerman method. **Galvanotechnik**, v. 102, n. 8, p. 1718–1725, 2011.
- WILLIAMS, D.; KUHN, A.; AMANN, M. Computerised Measurement of Contact Angles. **Galvanotechnik**, v. 101, n. 11, p. 2502–2512, 2010.
- WINDER, W. **Universal G-Code Sender**. Disponível em: <http://winder.github.io/ugs_website/>. Acesso em: 29 jun. 2024.
- WOODCRAFT, M. **3D Printed Pan & Tilt Goniometer**. Disponível em: <<https://www.instructables.com/3D-Printed-Pan-Tilt-Goniometer/>>. Acesso em: 28 jun. 2024.
- XU, Z. N. An algorithm for selecting the most accurate protocol for contact angle measurement by drop shape analysis. **Review of Scientific Instruments**, v. 85, n. 12, 2014.
- XU, Z.; WANG, S. A highly accurate dynamic contact angle algorithm for drops on inclined surface based on ellipse-fitting. **Review of Scientific Instruments**, v. 86, n. 2, 2015.
- XU, Z. A Static Contact Angle Algorithm for Silicone Rubber Aging Experiments. **IEEE Transactions on Power Delivery**, v. 28, n. 1, p. 491–498, 2013.

XU, Z. An inclined plane based dynamic contact angle algorithm and its validity in application of hydrophobicity measurement for insulating materials. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 20, n. 5, p. 1832–1835, 2013.

_____. Static contact angle algorithm selection for superhydrophobic surface hydrophobicity detection. **Micro & Nano Letters**, v. 9, n. 1, p. 6–10, 2014.

XU, Z.; LÜ, F. A static contact angle algorithm and its application to hydrophobicity measurement in silicone rubber corona aging test. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 20, n. 5, p. 1820–1831, 2013.

YANG, M.; LIN, S. A method for correcting the contact angle from the $\theta/2$ method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1–3, p. 199–210, 2003.

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

YU, J. et al. HF-assisted one-step synthesis of pompon-like/chip-like FeSe 2 particles and their superamphiphobic/antireflective property. **RSC Adv.**, v. 4, n. 46, p. 24163–24169, 2014.

ZHANG, M.; ZHANG, T.; CUI, T. Wettability Conversion from Superoleophobic to Superhydrophilic on Titania/Single-Walled Carbon Nanotube Composite Coatings. **Langmuir**, v. 27, n. 15, p. 9295–9301, 2011.

ZHAO, H.; LAW, K.; SAMBHY, V. Fabrication, Surface Properties, and Origin of Superoleophobicity for a Model Textured Surface. **Langmuir**, v. 27, n. 10, p. 5927–5935, 2011.

ZHAO, K. et al. Superamphiphobic CaLi-based bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 4, p. 225–227, 2009.

ZHU, X. et al. Designing transparent superamphiphobic coatings directed by carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 421, p. 141–145, 2014.

ZIMMERMANN, J. et al. Patterned superfunctional surfaces based on a silicone nanofilament coating. **Soft Matter**, v. 4, n. 3, p. 450, 2008.