



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica

# Avaliação da velocidade de escoamento de fluidos em placas de aço recobertas por HMDSO via PECVD

Gabriel Cardoso Gonçalves

Projeto de Graduação apresentado ao Curso  
de Engenharia Materiais da Escola Politécnica,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como  
parte dos requisitos necessários à obtenção do  
título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

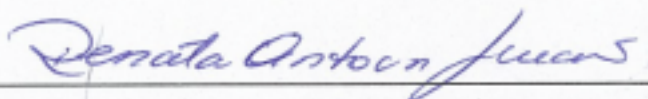
Julho de 2018

AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE ESCOAMENTO DE FLUIDOS EM PLACAS DE  
AÇO RECOBERTAS POR HMDSO VIA PECVD

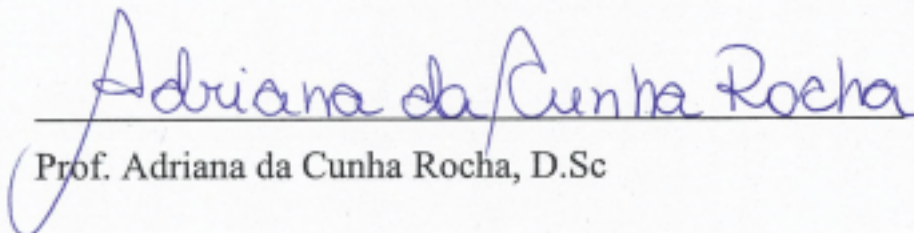
Gabriel Cardoso Gonçalves

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

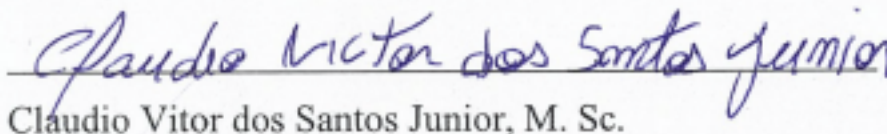
Examinada por:



Prof. Renata Antoun Simão, D.Sc. (Orientadora).



Prof. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc



Claudio Vitor dos Santos Junior, M. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL.

JULHO DE 2018

Gabriel Cardoso Gonçalves

Avaliação da velocidade de escoamento de fluidos em placas de aço recobertas por HMDSO via PECVD/ Gabriel Cardoso Gonçalves – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2018.

XI, 46 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Engenharia de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 45-47.

1. Recobrimento. 2. HMDSO. 3. Escoamento. 4. Velocidade. I Renata Antoun Simão. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III Avaliação da velocidade de escoamento de fluidos em placas de aço recobertas por HMDSO via PECVD

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus por proporcionar todas as conquistas e oportunidades que obtive até hoje em minha vida.

A minha família, especialmente meus pais, Márcia e Gervásio, por todo o apoio e amor que me dão em todos os momentos da vida. Ao longo da minha caminhada, sem eles, seria impossível passar por todas as dificuldades que enfrentei.

Aos meus amigos, de dentro e fora da faculdade, especialmente Gabriel Santos, Caio Castello, Rafael Garcia, Paulo, Antônio, José Roberto, Érica, Olavo, Vitor Vilela dentre tantos outros, pelos momentos de alegria que passamos juntos e todo o apoio que sempre me deram nos momentos que mais precisei. Todas as viagens, bares, churrascos, festas e dias de estudo fizeram a graduação ser muito melhor.

Agradeço muito a todos do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos, especialmente a Renata Simão, Marcia Sader, Claudio Vitor e Heleno Souza por terem me aceito ainda em 2015 como aluno e terem me passado toda experiência que possuem. Com certeza, sem a ajuda de vocês, não seria possível essa formatura.

Agradeço também a Teresinha, por toda ajuda desde 2011. Sem ela, com certeza, não teria sido possível me tornar a pessoa que sou hoje e superar todas as dificuldades pelas quais passei.

Por fim, agradeço a todos da empresa TechnipFMC, que me deram a oportunidade de estagiar e ter minha primeira experiência profissional. Especialmente agradeço a Irineu, Luciane, Anilton, Beatriz, Cristina e Rafaela por todos os aprendizados e oportunidades que me deram.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

AValiação DA VELOCIDADE DE ESCOAMENTO DE FLUIDOS EM PLACAS DE  
AÇO RECOBERTAS POR HMDSO VIA PECVD

Gabriel Cardoso Gonçalves

Julho/2018

Orientadora: Renata Antoun Simão

Curso: Engenharia de Materiais

Há muitos anos, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para melhorar o rendimento de motores e outros componentes mecânicos. Com isso, a utilização de recobrimentos hidrofóbicos depositados por plasma torna-se uma nova estratégia para melhorar troca de calor promovida por equipamentos. Através do revestimento hidrofóbico, torna-se possível um aumento na velocidade de escoamento de um fluido que escoar por um motor ou outro componente. No presente trabalho, avaliações de ângulo de contato estático e dinâmico foram realizados em corpos de prova de aço inoxidável. Os resultados mostraram correlação entre a velocidade / tempo de escorregamento de fluidos nos corpos de prova tratados e não tratados, além das alterações de rugosidade, ângulo de contato e coeficiente de atrito das amostras.

Palavras-chave: Recobrimento, HMDSO, Escoamento, Velocidade.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Material Engineer.

EVALUATION OF FLOW VELOCITY ON HMDSO COATED STEEL PLATES  
THROUGH PECVD

Gabriel Cardoso Gonçalves

July/2018

Advisor: Renata Antoun Simão

Course: Materials Engineering

For many years, several studies have been developed to improve the performance of engines and other mechanical components. Due this factor, the use of plasma deposition of hydrophobic coatings becomes a new strategy to improve the heat exchange promoted by some equipment's. Through the hydrophobic coating, an increase in the flow velocity of a fluid flowing through a motor or other component is possible. In the present work, static and dynamic contact angle evaluations were performed on stainless steel test bodies. The results showed a correlation between the fluid slip velocity / time in the treated and untreated specimens, as well as the changes in roughness, contact angle and coefficient of friction of the samples.

Keywords: coating, HMDSO, flow, velocity.

## Sumário

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVO.....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>3</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                               | <b>4</b>  |
| 3.1      | Trocador de Calor.....   | 4         |
| 3.2      | Plasma .....   | 4         |
| 3.2.1    | Deposição Química a Vapor (CVD) .....                            | 7         |
| 3.2.2    | Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD).....      | 9         |
| 3.3      | HMDSO.....   | 11        |
| 3.4      | Ângulo de Contato .....  | 12        |
| 3.5      | Rugosidade.....  | 19        |
| 3.6      | Relação Rugosidade x Ângulo de Contato Dinâmico (Histerese)..... | 20        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                  | <b>27</b> |
| 4.1      | Materiais.....   | 27        |
| 4.2      | Métodos .....  | 27        |
| 4.2.1    | Preparação dos Corpos de Prova .....                             | 28        |
| 4.2.2    | Deposição.....   | 28        |
| 4.3      | Caracterização.....  | 29        |
| 4.3.1    | Rugosidade.....  | 29        |
| 4.3.2    | Ângulo de Contato Estático.....                                  | 29        |
| 4.3.3    | Ângulo de Contato Dinâmico.....                                  | 30        |
| 4.3.4    | Microscopia de Força Atômica .....                               | 31        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                               | <b>33</b> |
| 5.1      | Rugosidade.....  | 33        |
| 5.2      | Ângulo de Contato Estático.....                                  | 34        |
| 5.3      | Ângulo de Contato Dinâmico.....                                  | 37        |
| 5.4      | Velocidade de Escorregamento no Plano Inclinado .....            | 40        |
| 5.5      | Microscopia de Força Atômica (AFM).....                          | 40        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>   | <b>43</b> |
| <b>7</b> | <b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>                                    | <b>44</b> |
| <b>8</b> | <b>BIBLIOGRAFIA.....</b>   | <b>45</b> |

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Quantidade de Trabalhos a respeito de Plasma e Filmes Finos nos últimos 10 anos. Dados retirados da plataforma Science Direct [1].....  | 1  |
| <b>Figura 2:</b> Reações Químicas possíveis durante o processo de ionização. Traduzida de OHRING,M. 2001 [4]. .....  | 6  |
| <b>Figura 3:</b> Reações químicas possíveis durante a deposição por CVD. Adaptada de GOSWAMI, A., 1996. [6] .....  | 7  |
| <b>Figura 4:</b> Esquema de produção de um filme fino por CVD. Esquema adaptado de OHRING,M.,2001 [4]. .....   | 8  |
| <b>Figura 5:</b> Energias de Ativação para partículas convencionais e com alta energia. A) Partículas Convencionais e A*) Partículas com alta energia. Figura retirada de COTTEL, C.M., SPRAGUE, J.A., SMIDT, F.A.,1994 [9] .....    | 10 |
| <b>Figura 6:</b> Esquema de um Reator de Placas Paralelas. Adaptado de COTTEL, C.M.; SPRAGUE, J.A.; SMIDT, F.A.,1994 [9] .....   | 10 |
| <b>Figura 7:</b> Molécula de HMDSO .....   | 11 |
| <b>Figura 8:</b> Quantidade de trabalhos com tema “HMDSO e Hidrofobicidade” nos últimos 10 anos. Dados retirados da plataforma Science Direct [12]. .....  | 12 |
| <b>Figura 9:</b> Representação dos átomos na estrutura cristalina, sendo as ligações em preto as do seio do material e as em vermelho pontilhado as superficiais insatisfeitas. Adaptada de ADAMIAN R., ALMENDRA. E 2002 [13]. ..... | 13 |
| <b>Figura 10:</b> Representação do ponto trifásico. Retirada de ADAMIAN R.,ALMENDRA. E.,2002. [13]. .....  | 15 |
| <b>Figura 11:</b> Representação do Ângulo de Contato em uma gota, com suas componentes vetoriais relativas as tensões superficiais das fases. Imagem retirada de [15]. .....   | 16 |
| <b>Figura 12:</b> Diagrama de forças relativo as tensões de superfície, utilizado para determinação do Ângulo de Contato Estático. Fonte : Acervo Pessoal.....   | 16 |
| <b>Figura 13:</b> Gota Metaestável formada durante o escorregamento do líquido, com os ângulos de avanço e recuo destacados. Adaptada de GAO L., MCCARTHY T.J. 20016 [17]. .....   | 18 |
| <b>Figura 14:</b> Representação dos Picos e Vales que devem ser analisados para determinação da Rugosidade Média de uma amostra, em conjunto com a Equação para obtenção deste valor. Adaptado de [20]. .....                        | 20 |
| <b>Figura 15:</b> Representação da interação entre a gota e a superfície segundo o Modelo de Wenzel. Figura adaptada de [23]. .....  | 21 |



|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 16:</b> Representação da interação entre a gota e a superfície segundo o Modelo de Cassie-Baxter. Figura adaptada de [23].....   | 22 |
| <b>Figura 17:</b> Faixa de varredura vertical de cada tipo de microscópio, e do olho humano.....   | 23 |
| <b>Figura 18:</b> Relação de interações de força entre a sonda e a amostra. Retirado de OSHIRO E.M.Y. 2015 [25].....   | 24 |
| <b>Figura 19:</b> Esquema de Funcionamento do AFM. Retirada de OSHIRO E.M.Y. 2015 [25]..   | 25 |
| <b>Figura 20:</b> Comportamento das forças em relação a posição do cantilever. Retirada de SANTOS JUNIOR C.V. 2015 [26]. .....   | 26 |
| <b>Figura 21:</b> Fluxograma de representação da metodologia do trabalho e análises feitas durante a pesquisa. Fonte : Acervo Pessoal.....   | 27 |
| <b>Figura 22:</b> Corpos de prova após corte, lixamento e limpeza no ultra-som. Fonte: Acervo Pessoal. ....  | 28 |
| <b>Figura 23:</b> Ângulo de contato do Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas COPPE/UFRJ .....  | 30 |
| <b>Figura 24:</b> Determinação dos ângulos de avanço e recuo da gota, através do software ImageJ. ....   | 31 |
| <b>Figura 25:</b> AFM do Laboratório de Caracterização de Superfícies da COPPE/UFRJ.....   | 31 |
| <b>Figura 26:</b> Modelos 3D pré-impressão 3D e rampa por finalização. A) Modelo 3D indicando as cotas da altura (23,38 cm) e do comprimento (32,31 cm); B) Modelo 3D indicando as cotas da largura externa da rampa (6,2 cm), da largura interna da (5,2 cm) rampa e sua angulação de 55 °; C) Rampa pós impressão..... | 32 |
| <b>Figura 27:</b> Valores de Rugosidade Média das amostras com e sem tratamento. ....  | 33 |
| <b>Figura 28:</b> Ângulo de Contato Médio obtido nas amostras com e sem tratamento com 3 diferentes fluidos. ....  | 34 |
| <b>Figura 29:</b> Gotas durante a medição do ângulo de contato. A.1,B.1 e C.1 são as amostras sem tratamento, medidas com água, diiodometano e glicerol respectivamente e A.2,B.2 e C.2 são as amostras com tratamento, medidas com água, diiodometano e glicerol respectivamente..                                      | 36 |
| <b>Figura 30:</b> Histerese do ângulo de contato da água na amostra tratada x Tempo. ....  | 37 |
| <b>Figura 31:</b> Histerese do ângulo de contato da água na amostra sem tratamento x Tempo.....  | 38 |
| <b>Figura 32:</b> Medição da velocidade de escorregamento de uma gota de diiodometano sobre a superfície do substrato. A) Momento imediatamente anterior a liberação da gota. B) Posição da mesma gota anterior após 0,11s.....  | 39 |
| <b>Figura 33:</b> Relação entre Força de Varredura e Deflexão Lateral na amostra recoberta. ....   | 40 |
| <b>Figura 34:</b> Relação entre Força de Varredura e Deflexão Lateral na amostra não- recoberta.   | 41 |

**Figura 35:** Mapas de Força obtidos no AFM para deflexão lateral das amostras. A) Amostra Tratada. B) Amostra Sem-Tratamento. ....42

## Lista de Tabelas

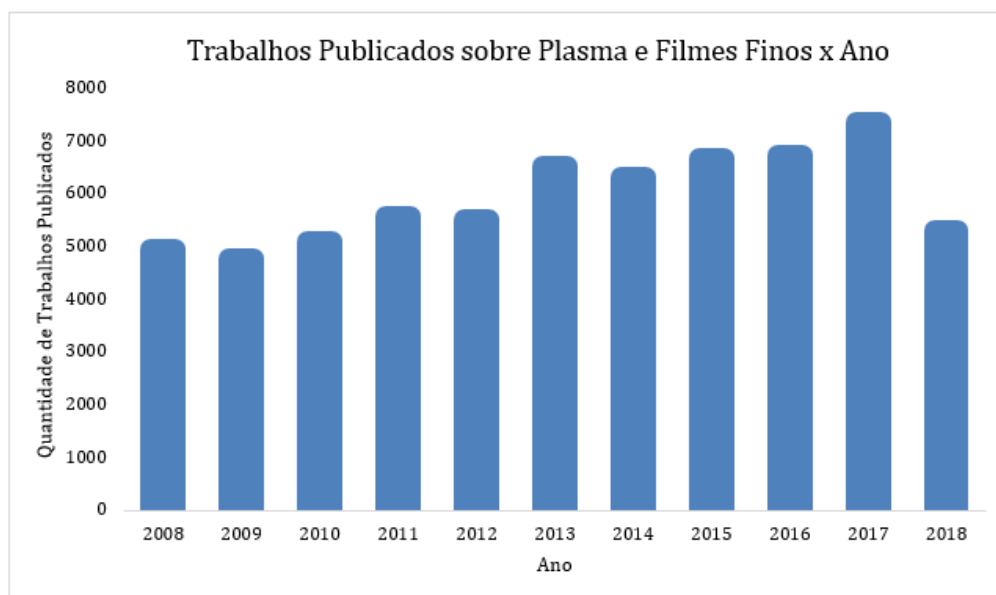
|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1:</b> Faixa de Frequências de Excitação Utilizadas em Plasmas.....   | 5  |
| <b>Tabela 2:</b> Faixas de Pressão utilizadas para produção de plasma.....  | 6  |
| <b>Tabela 3:</b> Valores de Energia Superficial de cada Material em diferentes temperaturas,<br>retirada de ADAMIAN R.,ALMENDRA. E.,2002. [13]. ..... | 13 |
| <b>Tabela 4:</b> Caráter do material em relação a faixa de ângulo de contato estático.....  | 15 |
| <b>Tabela 5:</b> Relação entre o Coeficiente de Espalhamento (S) e o Comportamento adquirido<br>pelo líquido. Dados retirados de [16]. .....          | 17 |
| <b>Tabela 6:</b> Condições de deposição utilizadas para a formação do filme fino.....   | 29 |
| <b>Tabela 7:</b> Propriedades dos fluidos utilizados para os testes.....  | 30 |
| <b>Tabela 8:</b> Resultados obtidos nos ensaios para determinar a rugosidade. ....  | 33 |
| <b>Tabela 9:</b> Resultados obtidos na medida de ângulo de contato estático. ....   | 34 |
| <b>Tabela 10:</b> Velocidade de escorregamento da gota de água sobre as amostras.....   | 37 |
| <b>Tabela 11:</b> Velocidade de escorregamento da gota de diiodometano sobre as amostras. ....  | 38 |
| <b>Tabela 12:</b> Velocidade de escorregamento dos corpos de prova no plano inclinado.....  | 40 |
| <b>Tabela 13:</b> Valores da deflexão lateral x força das amostras com suas respectivas incertezas.<br>.....  | 41 |

# 1 INTRODUÇÃO

Sendo a principal fonte de energia do mundo, o petróleo possui uma vasta indústria que gira a seu redor. Para a exploração do combustível, grande parte das empresas se utilizará de componentes como bombas e motores, os quais possuirão, dentro outros componentes, trocadores de calor.

Buscando aumentar a eficiência dos componentes citados acima, questões foram levantadas de como seria possível aumentar a troca térmica no trocador, o que nos leva motivação deste trabalho, ou seja, um modo de fazer com que haja um aumento da velocidade de escoamento dos fluidos de modo que haja uma maior efetividade na transferência de calor.

Neste contexto há o desenvolvimento da ciência e engenharia de superfícies, uma área fundamental para o aprimoramento das propriedades dos materiais empregados atualmente na indústria. Nos últimos 10 anos, como pode ser observado na Figura 1, percebe-se um crescimento no número de trabalhos relacionados aos temas Filmes Finos e Plasma, dois dos campos de maior destaque relacionados a Engenharia Superficial [1].



**Figura 1:**Quantidade de Trabalhos a respeito de Plasma e Filmes Finos nos últimos 10 anos. Dados retirados da plataforma Science Direct [1].

Com base no avanço desses estudos, novas possibilidades de utilização de plasma tornam-se possíveis, como: proteção contra corrosão, limpeza de superfícies, funcionalização de materiais e hidrofobização de componentes.

Baseado no último fenômeno citado no parágrafo anterior, neste trabalho será avaliada a possibilidade de aumentar a velocidade de escoamento de um fluido sobre uma superfície de aço inoxidável tratada com Hexametildisiloxano (HMDSO) com a técnica de deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD).

Com o objetivo de avaliar os revestimentos desenvolvidos sobre os substratos, foram realizadas análises de Ângulo de Contato estático e dinâmico, Microscopia de Força Atômica (AFM), Rugosidade e Velocidade de Descida em um plano inclinado que possui uma vazão constante de água sobre sua superfície.

## **2 OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo demonstrar que através de um recobrimento de HMDSO via PECVD é possível reduzir a molhabilidade do aço inoxidável em relação a diversos fluidos. A partir de então, buscou-se comprovar que há uma elevação da velocidade de escoamento de um fluido sobre a superfície recoberta.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Trocador de Calor

Pode-se definir um trocador de calor como um equipamento através do qual 2 fluidos escoam, separados por uma barreira, e tem como principal objetivo a retirada de energia térmica de uma corrente para outra. [2]

A utilização desses aparelhos ocorre, de forma destacada, na indústria do petróleo no qual são utilizados principalmente para resfriamento interno de componentes mecânicos de motores de combustão. [2]

Os trocadores de calor, de forma geral, podem ser divididos de acordo com seus processos de transferência de calor ou devido a seu modo de construção. Para a primeira situação, tem-se a divisão baseada na interação entre os fluidos, então pode-se haver os seguintes casos: [3]

>Trocador Direto: neste caso, há uma mistura dos fluidos que compõem o sistema, proporcionando taxas elevadas de transferência. Nesta configuração, ocorre o fenômeno do transporte de massa em associação a troca térmica.

>Trocador Indireto: este tipo de equipamento possui 2 subdivisões, sendo chamado de Transferência Direta (também denominado de Recuperador) aquele no qual os fluidos são separados por uma fronteira e não se misturam em nenhuma etapa, pois percorrem passagens diferentes. [3]

Já o segundo tipo, o de Armazenamento, difere do anterior os líquidos misturam-se, uma vez que percorrer os mesmos caminhos. Nesta situação, há a passagem do fluido quente para aquecimento do sistema e posterior resfriamento através da passagem do líquido frio. [3]

A classificação de acordo com a construção do trocador, por sua vez, indica dois tipos possíveis, tubular ou de placas. A variação desses casos dá-se devido a geometria utilizada no sistema, uma vez que o primeiro se utiliza de tubos para passagem dos fluxos e o segundo adapta sistemas de placas planas. [3]

#### 3.2 Plasma

Definido como o quarto estado da matéria, um plasma é, de forma geral, um gás parcialmente ionizado, que em média é eletricamente neutro e constitui-se simultaneamente de íons e espécies eletricamente carregadas, como: elétrons livres, íons positivos, íons negativos e moléculas. [4,5]

O processo de geração de um plasma autossustentável ocorrerá a partir da utilização de uma fonte de energia, que será responsável pela ionização das espécies que irão compô-lo. Os tipos de fontes utilizadas alternam entre corrente contínua (“DC”) e corrente alternada (“AC”), para o qual a Tabela 1 abaixo indica as frequências de excitação utilizadas para cada situação. Os plasmas que seguem o processo descrito são também chamados de “*glow discharge*”. [5]

**Tabela 1:** Faixa de Frequências de Excitação Utilizadas em Plasmas.

| <b>Faixa de Frequência de Excitação</b> | <b>Situação de Ocorrência</b> |
|---|-------------------------------|
| 100kHz                                  | Final do Espectro             |
| 13,56 MHz                               | Radiofrequência (RF)          |
| 2,45 GHz                                | Região de Microondas          |

A formação de íons em um plasma ocorrerá de duas formas distintas, podendo ser divididas entre reações físicas e químicas. O fenômeno físico se baseia no princípio das colisões (elásticas e inelásticas) e transmissão de energia cinética entre as espécies, ocorre na presença de campos elétricos e magnéticos e resulta em ionização das espécies e multiplicação dos íons presentes. As reações químicas, por sua vez, apresentam uma complexidade muito maior quando comparadas ao caso anterior, visto que, devido a presença de outros gases na atmosfera, há a possibilidade de que múltiplas reações ocorram. A Figura 2 a seguir, retirada de OHRING, M. 2001 [6], exemplifica as várias possibilidades de reações que podem ocorrer durante o processo de ionização de um gás.



| A. Colisões de Elétrons |   |   |
|-------------------------|---|---|
| Tipo                    | Reações Genéricas                       | Exemplo de Reação                           |
| Ionização               | $e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$        | $e^- + O \rightarrow O^+ + 2e^-$            |
|                         | $e^- + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e^-$    | $e^- + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^-$        |
| Recombinação            | $e^- + A^+ \rightarrow A$               | $e^- + O^+ \rightarrow O$                   |
| Ligação                 | $e^- + A \rightarrow A^-$               | $e^- + F \rightarrow F^-$                   |
|                         | $e^- + AB \rightarrow AB^-$             | $e^- + SF_6 \rightarrow SF_6^-$             |
| Excitação               | $e^- + A_2 \rightarrow A_2^* + e^-$     | $e^- + O_2 \rightarrow O_2^* + e^-$         |
|                         | $e^- + AB \rightarrow (AB)^* + e^-$     |   |
| Dissociação             | $e^- + AB \rightarrow A^* + B^* + e^-$  | $e^- + CF_4 \rightarrow CF_3^* + F^* + e^-$ |
| Ionização Dissociativa  | $e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$   | $e^- + CF_4 \rightarrow F + CF_3^+ + 2e^-$  |
| Ligação Dissociativa    | $e^- + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e^-$ | $e^- + N_2 \rightarrow N^+ + N^- + e^-$     |

| B. Colisões Átomos - Íons - Moléculas              |                                       |
|--|---------------------------------------|
| Tipo   | Reações Genéricas                     |
| Transferência de Carga Simétrica                   | $A + A^+ \rightarrow A^+ + A$         |
| Transferência de Carga Assimétrica                 | $A + B^+ \rightarrow A^+ + B$         |
| Metaestável – Neutro ( <i>Penning Ionization</i> ) | $A^* + B \rightarrow B^+ + A + e^-$   |
| Metaestável – Ionização Metaestável                | $A^* + B^+ \rightarrow B + A^+ + e^-$ |

Figura 2: Reações Químicas possíveis durante o processo de ionização. Traduzida de OHRING, M. 2001 [6].

O plasma produzido para este trabalho é denominado como descarga de gás de baixa temperatura, e possui alguns parâmetros fundamentais a serem controlados, dentre os quais a pressão merece destaque. O tipo de fenômeno produzido laboratorialmente necessita de pressões baixas para que seja sustentado, então utilizam-se as faixas de valores da Tabela 2 abaixo para que seja possível a manutenção do plasma. [7]

Tabela 2: Faixas de Pressão utilizadas para produção de plasma.

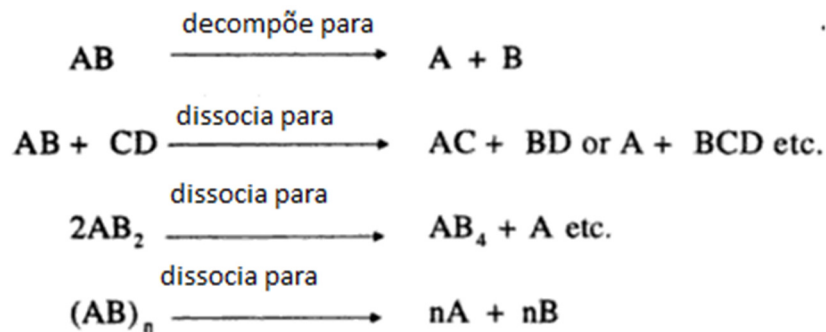
| Tipo de Pressão     | Faixa de Pressão (Torr)                    |
|---------------------|--|
| Pressão Base        | $10^{-5}$                                  |
| Pressão de Trabalho | $5 \times 10^{-3}$ até $50 \times 10^{-3}$ |

Alguns outros parâmetros importantes e que merecem destaque durante o processo de formação do plasma são [8]:

- > Temperatura do Substrato;
- > Pressão parcial das espécies na fase gasosa;
- > Fluxo gasoso (para deposições reativas);
- > Taxa de formação de espécies na fase vapor

### 3.2.1 Deposição Química a Vapor (CVD)

O processo de deposição química a vapor (CVD) consiste em depositar um constituinte sólido em um substrato aquecido através de reações químicas na fase vapor, que ocorrem próximas (ou na própria superfície) do substrato desejado. O depósito se dará devido a reações químicas diversas, nas quais alguns exemplos podem ser observados na figura 3 a seguir, que foi traduzida de GOSWAMI, A., 1996. [9]



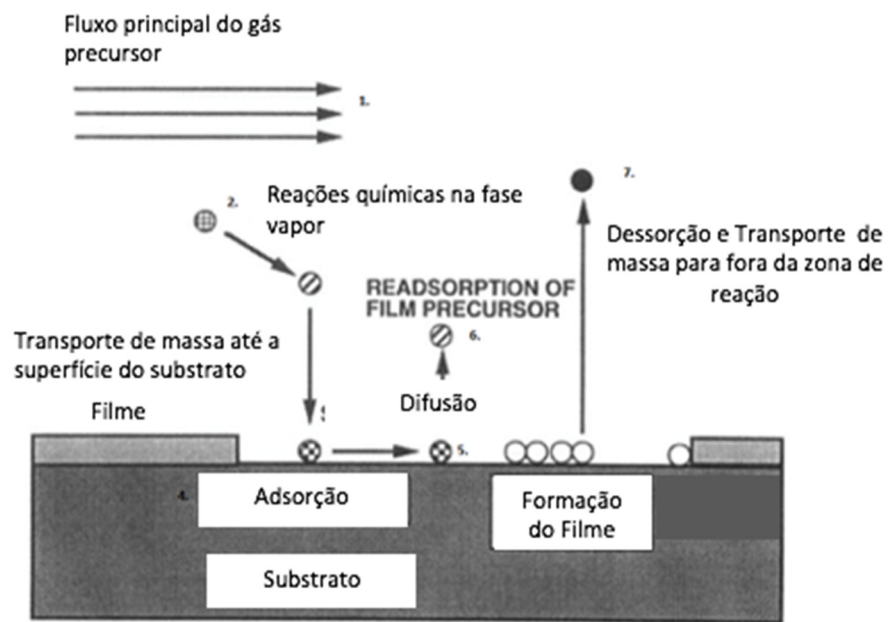
**Figura 3:** Reações químicas possíveis durante a deposição por CVD. Adaptada de GOSWAMI, A., 1996. [9]

A produção de uma deposição por CVD possui como força motriz a termodinâmica, o que faz com que princípios como cinética de reação, transporte de massa e transferência de energia sejam fatores determinantes, influenciando no tempo de deposição, na taxa de depósito, dentre outros fatores. De modo geral, o processo de CVD ocorre com uma série de passos fundamentais, são eles: [6,10]

1. Entrada de gases reativos na câmara de deposição;
2. Ainda na fase vapor, ocorrem reações químicas que produzem novas espécies reativas e subprodutos de reação;

3. Etapa de transporte de massa, no qual os produtos gerados na etapa 2 e o gás reativo inserido são levados até a superfície do substrato;
4. Etapa de adsorção e difusão das espécies para a superfície do substrato;
5. Reações químicas e formação do filme;
6. Etapa de dessorção dos voláteis;
7. Transporte dos produtos voláteis para fora da zona de reação

A partir das etapas listadas acima, é possível representar as fases do processo em um esquema, no qual pode-se visualizar desde a entrada do gás reativo na câmara até a dessorção. Na Figura 4 abaixo, retirada de OHRING, M., 2001, observa-se de forma mais detalhada a formação do filme sobre o substrato, destacando-se os processos de nucleação e crescimento do filme fino (podendo este último ocorrer em ilhas ou de forma contínua).



**Figura 4:** Esquema de produção de um filme fino por CVD. Esquema adaptado de OHRING, M., 2001 [6].

Essa técnica, devido às vantagens que serão citadas a seguir, possui grande destaque comercial, sendo a de principal utilização em indústrias. Dentre os principais pontos positivos do CVD podemos citar: a grande variedade de materiais que podem ser utilizados, a baixa temperatura do processo (quando comparada a outras técnicas) e a possibilidade de deposição em pressões mais elevadas (eliminando a necessidade de alto investimento em sistemas de vácuo).

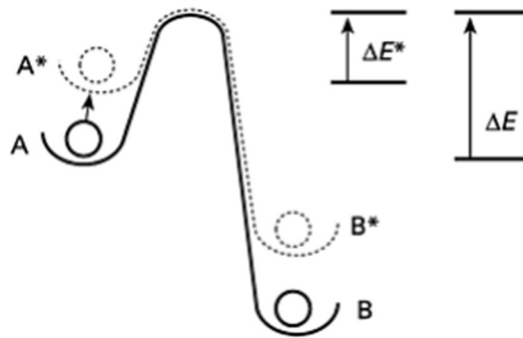
### 3.2.2 Deposição Química a Vapor Assistida por Plasma (PECVD)

Sendo uma derivação da técnica de CVD, o PECVD consiste na utilização de um plasma como agente ativador das reações químicas dos gases precursores que irão ser depositados no substrato. Nesta técnica, em sua grande maioria, fontes RF são utilizadas para excitar os plasmas “*glow-discharge*” gerados no CVD convencional.

A presença do plasma na produção do recobrimento faz com que a técnica de PECVD possua algumas diferenças quando comparada ao CVD citado anteriormente. Os pontos abaixo indicam as principais distinções entre os processos, e as justificativas para suas existências serão fornecidas no momento que o processo de produção do revestimento por PECVD for detalhado. Então, tem-se como pontos de diferenciação:

- > Menor temperatura de deposição;
- > Pressões de deposição mais altas;
- > Maior taxa de deposição, implicando em menor tempo de processo

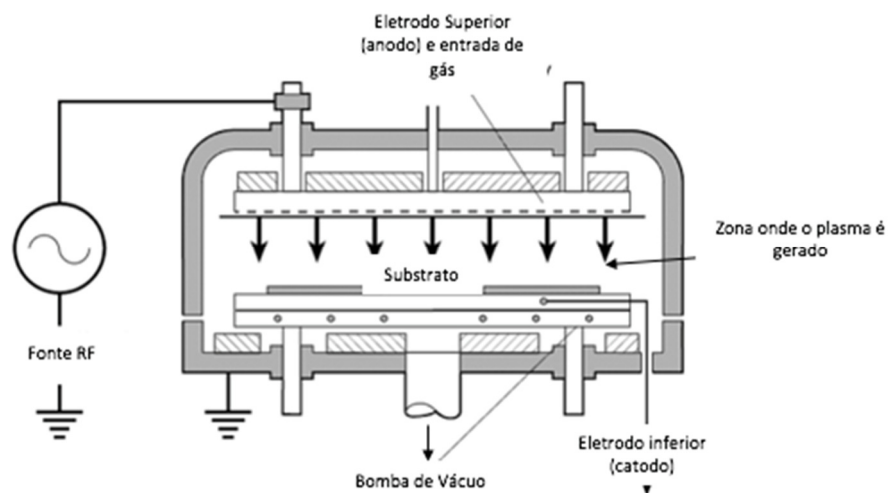
A produção do filme fino por PECVD se iniciará com a introdução dos gases precursores na câmara e sua exposição a campos elétricos variantes com o tempo, o que fará com que uma fração das espécies presentes seja ionizada/excitada (a faixa de frequências normalmente utilizada é a mesma indicada na Tabela 1 deste trabalho). Devido a menor massa, os primeiros a reagir no campo serão os elétrons livres, que serão acelerados e sofrerão colisões elásticas e/ou inelásticas com as moléculas dos gases utilizados. É importante salientar que devido aos elétrons serem muito mais leves do que os outros constituintes dos gases, na grande maioria dos casos, não há perda de energia nas colisões com  $e^-$  livres, sendo essas responsáveis somente por gerar espécies com alta reatividade e multiplicar os elétrons livres. Por fim, devido à grande quantidade de partículas com alta energia que existirão, as reações químicas responsáveis pela deposição do filme irão ocorrer em temperaturas menores e em maiores taxas que as do CVD convencional, uma vez que estas possuem menor energia de ativação e maiores coeficientes de adesão. A Figura 5 a seguir, retirada de COTTEL, C.M., SPRAGUE, J.A., SMIDT, F.A., 1994 [11] representa a diferença de energias de ativação entre as partículas com alta energia e as convencionais. [11]



**Figura 5:** Energias de Ativação para partículas convencionais e com alta energia. A) Partículas Convencionais e A\*) Partículas com alta energia. Figura retirada de COTTEL, C.M., SPRAGUE, J.A., SMIDT, F.A.,1994 [11]

A sequência de processos para produção do PECVD pode ocorrer em diversos tipos de reatores, são eles: indutivo, capacitivo e de microondas. Neste trabalho utilizou-se o segundo modelo, que será detalhado a seguir.

O sistema capacitivo, chamado de Reator de Placas Paralelas ou Reator de Reinberg, consiste de duas placas paralelas posicionadas simetricamente (eletrodos) entre as quais o plasma será formado. Nessa configuração, conhecida como processo direto de PECVD, gases reagentes, subprodutos, substratos e o próprio plasma ocuparão o mesmo espaço. A fonte RF será conectada ao eletrodo superior (ânodo), enquanto o sistema de bombeamento do gás estará conectado a placa inferior (catodo), como pode ser observado na Figura 6, retirada de COTTEL, C.M.; SPRAGUE, J.A.; SMIDT, F.A.,1994 [11].



**Figura 6:** Esquema de um Reator de Placas Paralelas. Adaptado de COTTEL, C.M.; SPRAGUE, J.A.; SMIDT, F.A.,1994 [11]

A configuração de um diodo adotada no reator capacitivo, com as placas paralelas, permite que haja uma deposição mais uniforme e controlada quando comparada ao CVD convencional. Outras vantagens do processo de PECVD estão listadas abaixo.

- > Taxa de deposição mais elevada;
- > Filme mais uniforme;
- > Grande quantidade de substratos que podem ser utilizados;
- > Temperatura de trabalho mais baixa;

### 3.3 HMDSO

Hexametildisiloxano, HMDSO, consiste de um siloxano com fórmula química  $C_6H_{18}OSi_2$  que pode ser encontrada, em temperatura e pressão ambiente, na forma de um líquido incolor altamente volátil. A Figura 7 abaixo representa a molécula de HMDSO.

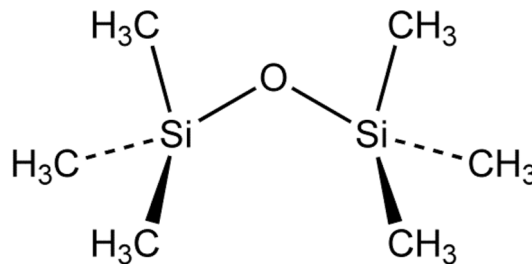
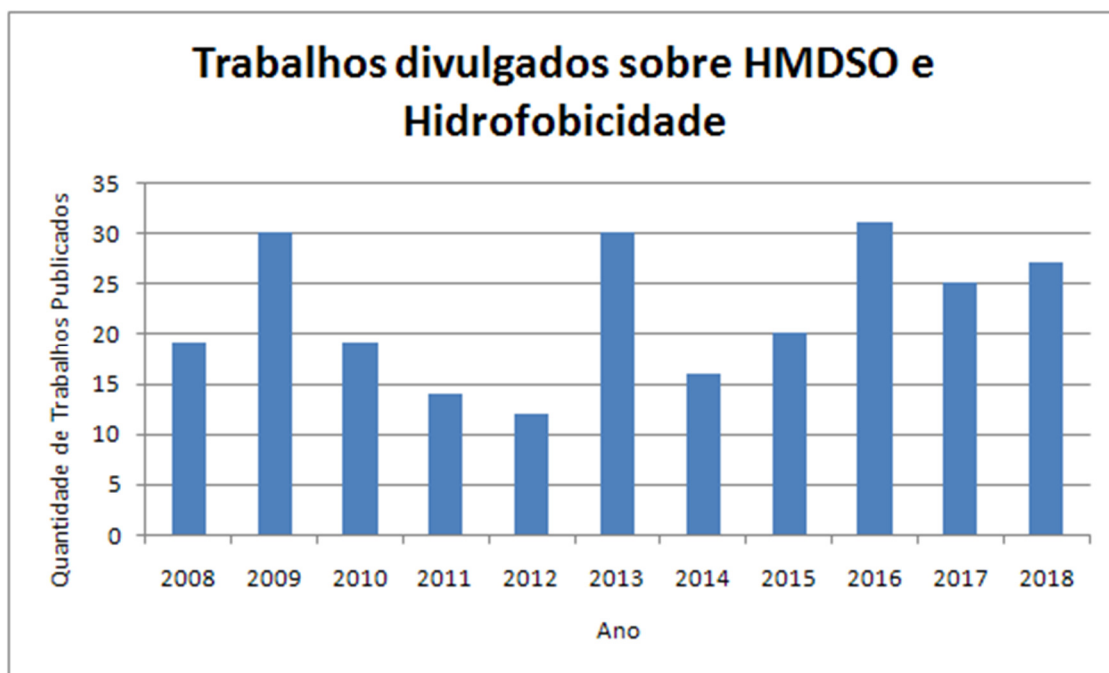


Figura 7: Molécula de HMDSO

Baseado nos conceitos da química orgânica, o Hexametildisiloxano integra o grupo dos compostos organosiliconados, o que faz com que apresente algumas características comuns a moléculas dessa classificação, como: baixa toxicidade, estabilidade química elevada e peso molecular reduzido. De forma específica, o HMDSO possuirá pressão de vapor e relação “Estabilidade Química x Tempo” maior do que outros compostos do grupo. [12,13]

A escolha do HMDSO para esse trabalho deu-se devido à larga utilização que o mesmo possui em conjunto com a técnica de PECVD, possuindo vasta bibliografia comprovando sua efetividade como recobrimento hidrofóbico. A Figura 8 representa a quantidade de trabalhos que possuem como tema “HMDSO e Hidrofobicidade” desde 2008. [14]



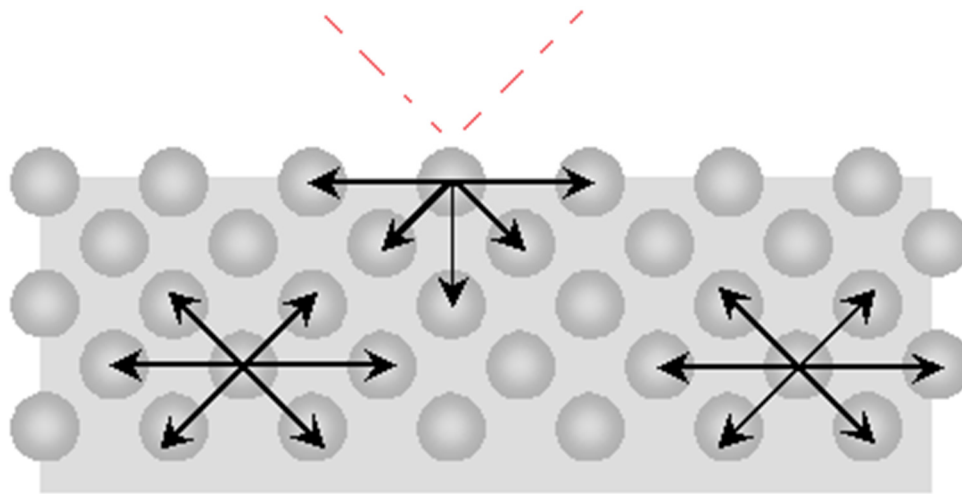
**Figura 8:** Quantidade de trabalhos com tema “HMDSO e Hidrofobicidade” nos últimos 10 anos. Dados retirados da plataforma Science Direct [14].

### 3.4 Ângulo de Contato

#### 3.4.1 Energia de Superfície

Todas as substâncias, independente do estado que estejam, são constituídas por átomos e/ou moléculas ligadas entre si. Esses, por sua vez, organizam-se segundo uma estrutura espacial (no caso de sólidos e líquidos) nas quais teremos dois tipos de átomos, superficiais e do interior do material.

No seio da substância, por terem todas as vizinhanças preenchidas, os átomos estarão totalmente coesos a estrutura, o que não ocorrerá no caso superficial, uma vez que haverá ligações não satisfeitas. Então, conclui-se que no interior há uma energia menor quando comparado aos da superfície. A Figura 9, adaptada de ADAMIAN R., ALMENDRA. E 2002 [15], representa o arranjo dos átomos na estrutura cristalina, onde as ligações satisfeitas são indicadas por linhas cheias em preto e a não satisfeitas são representadas na cor vermelho. [15]



**Figura 9:** Representação dos átomos na estrutura cristalina, sendo as ligações em preto as do seio do material e as em vermelho pontilhado as superficiais insatisfeitas. Adaptada de ADAMIAN R., ALMENDRA. E 2002 [15].

Baseando-se no conceito das ligações satisfeitas e insatisfeitas definido anteriormente, tem-se que na situação de aumento da área superficial de um material (sólido ou líquido) há também o aumento da energia relacionada a superfície. Então, pode-se definir energia de superfície ( $\gamma$ ) como a energia necessária para se criar uma nova unidade de área superficial no material. [15]

Um conceito que deve ser analisado é o de tensão superficial, que irá se opor a energia de superfície, uma vez que é definido como a força contrária a criação de uma nova superfície.

Tanto a tensão superficial quanto a energia de superfície são conceitos que dependem diretamente das ligações entre os átomos constituintes da estrutura, logo essas propriedades serão características de cada material e serão afetadas por fatores como temperatura, como pode ser observado na Tabela 3 a seguir, retirada de ADAMIAN R.,ALMENDRA. E.,2002. [15]

**Tabela 3:** Valores de Energia Superficial de cada Material em diferentes temperaturas, retirada de ADAMIAN R.,ALMENDRA. E.,2002. [15].

| Líquido | Temperatura (°C) | Energia de Superfície (J.m <sup>-2</sup> ) |
|---------|------------------|--|
| Água    | 20               | 0,07275                                    |



|                  |      |        |
|------------------|------|--------|
| Água             | 100  | 0,059  |
| Mercúrio         | 20   | 0,480  |
| Mercúrio         | 25   | 0,484  |
| Álcool Etílico   | 20   | 0,0227 |
| Prata            | 970  | 0,80   |
| Zinco            | 650  | 0,750  |
| Cloreto de Sódio | 910  | 0,105  |
| Ouro             | 1130 | 1,10   |
| Aço              | 1150 | 1,1    |
| Cobre            | 1600 | 1,6    |
| Escória          | 1600 | 1,4    |

No caso de dois ou mais materiais termos a presença de uma interface, o que leva a criação de uma descontinuidade energética, uma vez que as energias superficiais de cada um dos compostos serão distintas. Devido a essa desigualdade, haverá o surgimento de Fenômenos de Interface, dentre os quais pode-se destacar a Molhabilidade.

Pode-se definir molhabilidade como a capacidade que uma fase líquida possui em se espalhar sobre a superfície do sólido a qual faz interface. Esse conceito é baseado diretamente nas análises de energia e tensão superficial, e tem como forma de medição a técnica de ângulo de contato. [16]

### 3.4.2 Ângulo de Contato Estático

Sendo a principal técnica para mensurar o princípio da molhabilidade, o Ângulo de Contato Estático ( $\theta_e$ ) consiste na avaliação do ângulo que se forma entre a fronteira das fases líquidas e sólidas para determinação do caráter hidrofóbico ou hidrofílico do material estudado. No Tabela 4 são indicados a faixa dos ângulos e o caráter adquirido pelo material.

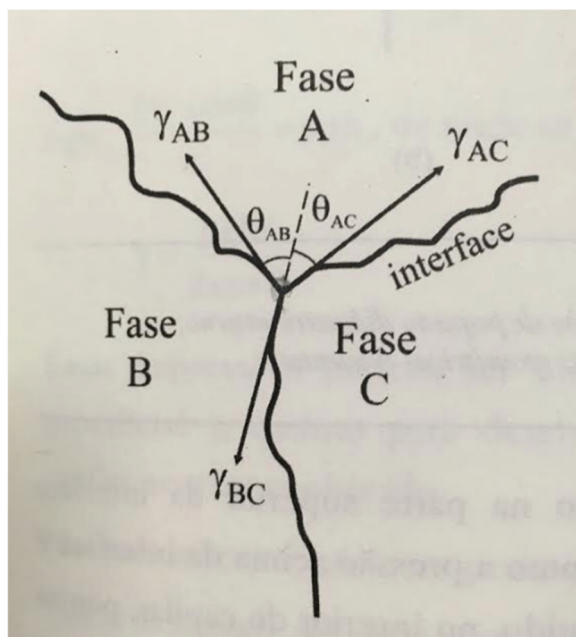
**Tabela 4:** Caráter do material em relação a faixa de ângulo de contato estático.

| Caráter da Amostra | Ângulo de Contato (°) |
|--------------------|-----------------------|
| Hidrofílico        | $\theta < 90$         |
| Hidrofóbico        | $90 < \theta < 140$   |
| Super-Hidrofóbico  | $\theta > 140$        |

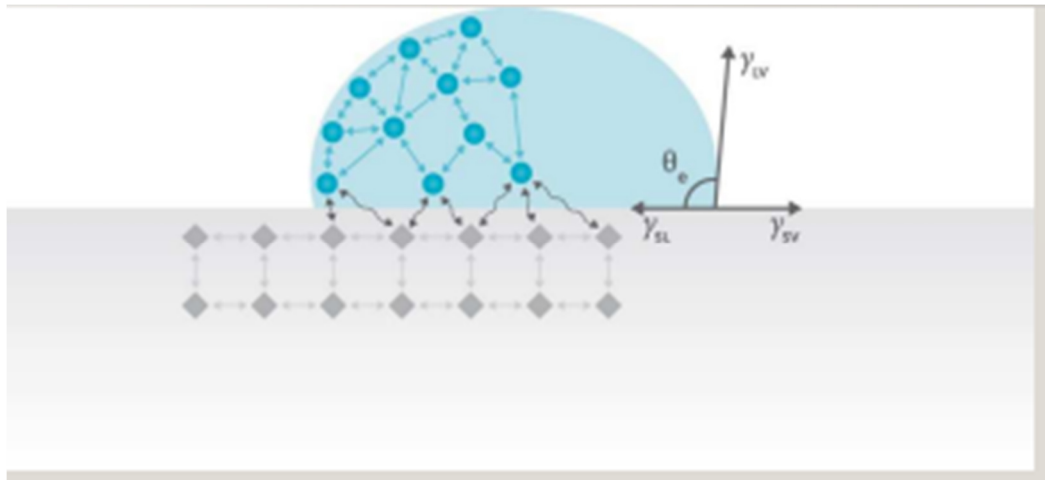
Ao se avaliar o ângulo, algumas características devem ser levadas em consideração, visto que podem impactar diretamente na formação da bolha líquida e no valor de inclinação encontrado. São elas:

- > Impurezas na superfície do material;
- > Temperatura (uma vez que altera as propriedades superficiais);

A determinação do ângulo  $\theta$  dar-se-á com a utilização da Equação de Young, na qual a partir do ponto trifásico (encontro das três fases: ar, líquido e sólido), mediremos as energias de superfície relativas a cada par e verificamos o ângulo relacionado a seu equilíbrio. As Figuras 10 e 11 a seguir representam o ponto trifásico e a determinação das forças a serem analisadas.

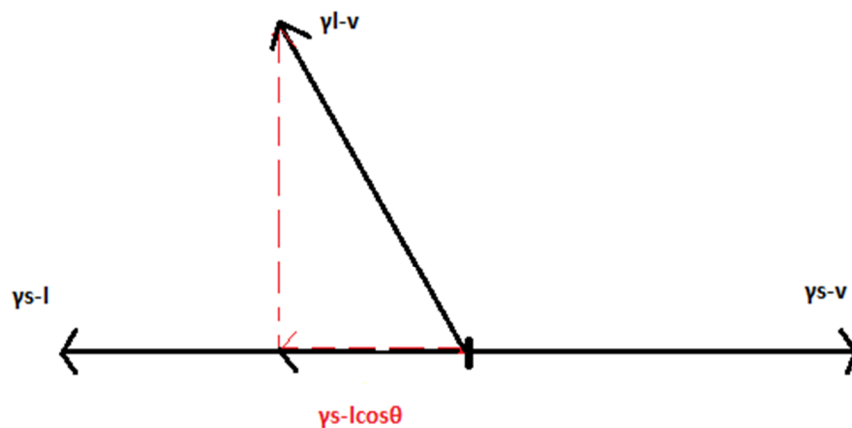


**Figura 10:** Representação do ponto trifásico. Retirada de ADAMIAN R.,ALMENDRA. E.,2002. [15].



**Figura 11:** Representação do Ângulo de Contato em uma gota, com suas componentes vetoriais relativas as tensões superficiais das fases. Imagem retirada de [17].

A obtenção da Equação de Young e por sua vez, o ângulo de contato, se dá através da soma vetorial das tensões superficiais das fases e a consideração que elas estão em equilíbrio. A Figura 12 indica o diagrama das forças presentes no sistema com suas devidas componentes:



**Figura 12:** Diagrama de forças relativo as tensões de superfície, utilizado para determinação do Ângulo de Contato Estático. Fonte : Acervo Pessoal.

Tem-se então o seguinte balanço:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} \longrightarrow \boxed{\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}} \quad (1)$$

no qual:  $\gamma_{sl}$  = tensão interfacial entre as fases sólido - líquido;

$\gamma_{lv}$  = tensão interfacial entre as fases líquido - vapor;

$\gamma_{sv}$  = tensão interfacial entre as fases sólido - vapor;

$\theta$  = ângulo de contato

O Modelo de Young, apesar de ser fundamental para a determinação do ângulo de contato, possui limitações quanto a sua validade. Em situações fora do equilíbrio e para superfícies que não sejam planas e lisas, a equação torna-se imprecisa e a avaliação da molhabilidade passa a ser tomada a partir do Coeficiente de Espalhamento (S), que é obtido segundo a equação abaixo. [18]

$$S = \gamma_{so} (\gamma_{lv} + \gamma_{sl}) \quad (2)$$

na qual:  $\gamma_{so}$  = densidade de energia de uma superfície seca.

A Tabela 5 indica o comportamento do líquido na superfície dependendo do valor do Espalhamento (S).

**Tabela 5:** Relação entre o Coeficiente de Espalhamento (S) e o Comportamento adquirido pelo líquido. Dados retirados de [18].

| <b>Valor do Coeficiente de Espalhamento (S)</b> | <b>Comportamento do Líquido</b>                              |
|---|--|
| S>0   | Líquido se espalha sobre a superfície                        |
| S<0   | O líquido apresentará um ângulo de contato finito e estático |
| S=0   | A superfície é umedecida pelo líquido                        |

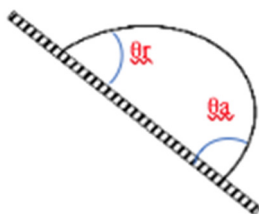
### 3.4.3 Ângulo de Contato Dinâmico

Quando o estudo do ângulo de contato é realizado em um plano com inclinação de 20° ou mais, algumas características que no caso estático não possuem grande relevância tornam-se primordiais para o entendimento dos resultados. Fenômenos como ângulo de avanço ( $\theta_a$  - maior ângulo), ângulo de recuo ( $\theta_r$  - menor ângulo) e histerese ( $\delta\theta$ ) tornam-se fundamentais para a compreensão dos resultados obtidos. [19]

No ângulo de contato realizado em um plano inclinado, há a formação de uma gota metaestável. Durante a descida do líquido no plano, as seguintes características surgem:

- > Alteração da forma da gota, deixando de ser uma esfera;
- > Aumento do ângulo de avanço;
- > Diminuição do ângulo de recuo

A Figura 13 a seguir, adaptada de GAO L., MCCARTHY T.J. 20016 [19] demonstra a forma adquirida pela gota durante o deslizamento e seus respectivos ângulos.



**Figura 13:** Gota Metaestável formada durante o escorregamento do líquido, com os ângulos de avanço e recuo destacados. Adaptada de GAO L., MCCARTHY T.J. 20016 [19].

De forma geral, o processo de histerese do ângulo de contato é quantificado de quatro maneiras distintas. A primeira delas, que é a mais encontrada na literatura, define o fenômeno como a diferença entre os ângulos de avanço e recuo do líquido. Logo a seguinte relação é estabelecida: [20]

$$\delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (3)$$

Uma segunda forma de avaliar  $\delta\theta$  é determinada a partir do cosseno dos ângulos, logo se tem:[20]

$$\cos(\delta\theta) = \cos(\theta_r) - \cos(\theta_a) \quad (4)$$

Extrand, definiu a terceira forma de avaliação do princípio da histerese, na qual a razão entre a diferença ângulos de avanço e recuo pelo valor de  $\theta_a$  determina o valor de histerese.

Tem-se: [20]

$$\delta\theta = (\theta_a - \theta_r)/\theta_a \quad (5)$$

Por fim, a última maneira proposta para avaliação do conceito baseia-se na determinação do ângulo de deslizamento da gota ( $\alpha$ ), que é o valor mínimo para que a gota deslize sem a necessidade de uma força externa. A equação de  $\alpha$  está indicada abaixo, na qual o termo C é um parâmetro empírico que relaciona-se a forma da gota, aceleração da gravidade e a massa específica do líquido utilizado. [20]

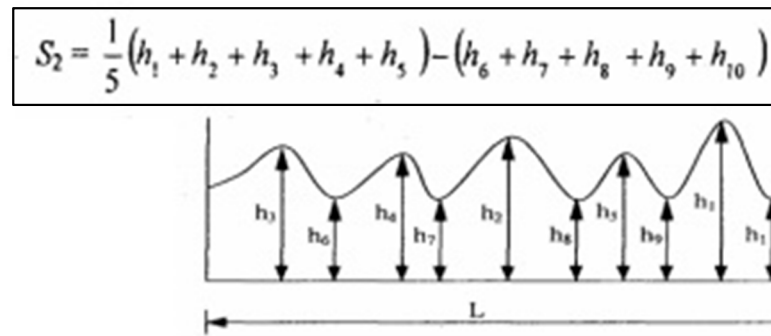
$$\text{sen}\alpha = C\gamma_{lv}(\cos(\theta_a) - \cos(\theta_r)) \quad (6)$$

O princípio da histerese é constantemente avaliado em conjunto a rugosidade, devido a sua relevância no estudo de superfícies hidrofóbicas, como a que foi desenvolvida para esse projeto. A avaliação conjunta desses conceitos será feita mais à frente neste trabalho.

### 3.5 Rugosidade

Pode-se definir rugosidade como a junção das irregularidades e imperfeições mais proximamente espaçadas que constituem uma superfície, e são originadas durante o processo de fabricação e finalização de um material. [21]

Dentre os diversos modos de se avaliar a rugosidade superficial de um material, uma forma muito utilizada dá-se através da avaliação de seu valor médio. Para determinação da Rugosidade Média, são determinados os valores maiores picos e dos vales mais profundos da amostra a partir de uma linha de base, então é estabelecida a diferença entre as médias desses valores, como pode ser observado Figura 14 a seguir. [21]



**Figura 14:** Representação dos Picos e Vales que devem ser analisados para determinação da Rugosidade Média de uma amostra, em conjunto com a Equação para obtenção deste valor. Adaptado de [22].

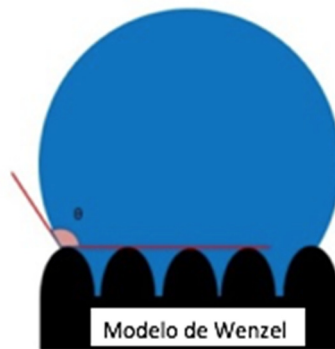
### 3.6 Relação Rugosidade x Ângulo de Contato Dinâmico (Histerese)

A correlação entre Rugosidade e o Ângulo de Contato é um tema muito discutido e divergente. Há, na literatura, resultados que indicam que aumento da rugosidade irá implicar na redução do deslizamento do fluido sobre um substrato assim como há publicações que apontam para o contrário, ou seja, que uma maior rugosidade implica num escorregamento maior, visto que condições mais favoráveis para a formação de gases que auxiliam o deslizamento. [23, 24]

Quando analisada em conjunto a superfícies hidrofóbicas (ou superhidrofóbicas), tema deste trabalho, conceitos fundamentais foram desenvolvidos para melhor descrever o comportamento da angulação da gota em relação ao nível de rugosidade presente na amostra, são eles: Modelo de Wenzel e Modelo de Cassie-Baxter.

#### 3.6.1 Modelo de Wenzel

Definido por Robert N. Wenzel em 1936, esse modelo considera que o fluido penetrará em todas as reentrâncias da amostra, como pode ser visto na Figura 15 a seguir.



**Figura 15:** Representação da interação entre a gota e a superfície segundo o Modelo de Wenzel. Figura adaptada de [25].

Wenzel baseou-se sua teoria em princípios da termodinâmica, a partir da qual considera-se que a energia superficial da superfície ( $\gamma$ ) atua diretamente na molhabilidade de um sólido, e como a rugosidade atua nessa energia implicaria também em mudanças na molhabilidade. [20]

Utilizando como base a Equação de Young, Wenzel desenvolveu um fator de correção que se relacionaria a rugosidade da superfície, e seria introduzido a partir do ângulo de contato. O fator “r” utilizado é a razão entre as áreas total e projetada da gota, matematicamente é descrito como: [20]

$$r = \text{área total} / \text{área projetada}$$

onde: área total = área máxima ocupada pela gota e depositada em uma superfície rugosa;

área projetada = área projetada ocupada pela gota e depositada em uma superfície lisa;

Inserindo “r” na equação de Young tem-se:

$$\cos\theta_a = r \cos\theta \quad (7)$$

No qual,  $\theta_a$  é o ângulo aparente.

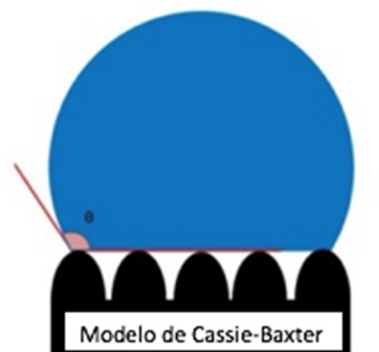
O Modelo definido por Wenzel possui algumas limitações para a análise das superfícies, sendo válido somente para descrever a molhabilidade em superfícies quimicamente



homogêneas, nas quais assume-se que a gota molhará completamente a superfície sobre a qual foi depositada. [26]

### 3.6.2 Modelo de Cassie-Baxter

Buscando explicar situações que o trabalho anterior não se aplicava, Cassie e Baxter publicaram em 1944 um novo modelo, no qual baseavam-se na teoria que a água fica suspensa sobre as reentrâncias de uma superfície rugosa, como pode ser observado na Figura 16. [20]



**Figura 16:** Representação da interação entre a gota e a superfície segundo o Modelo de Cassie-Baxter. Figura adaptada de [25].

No Modelo de Cassie-Baxter, considera-se que o ângulo de contato aparente é influenciado tanto pela superfície sólida sobre a qual a gota repousa tanto quanto sobre os bolsões de ar que estão presentes. Então, ao definir-se a equação referente a este modelo, são utilizados 2 fatores de correção relacionados a rugosidade “f1” e “f2” os quais a soma deve ser igual a 1 (o que representa toda a superfície). [20,26]

Tem-se então a seguinte equação para Cassie-Baxter :

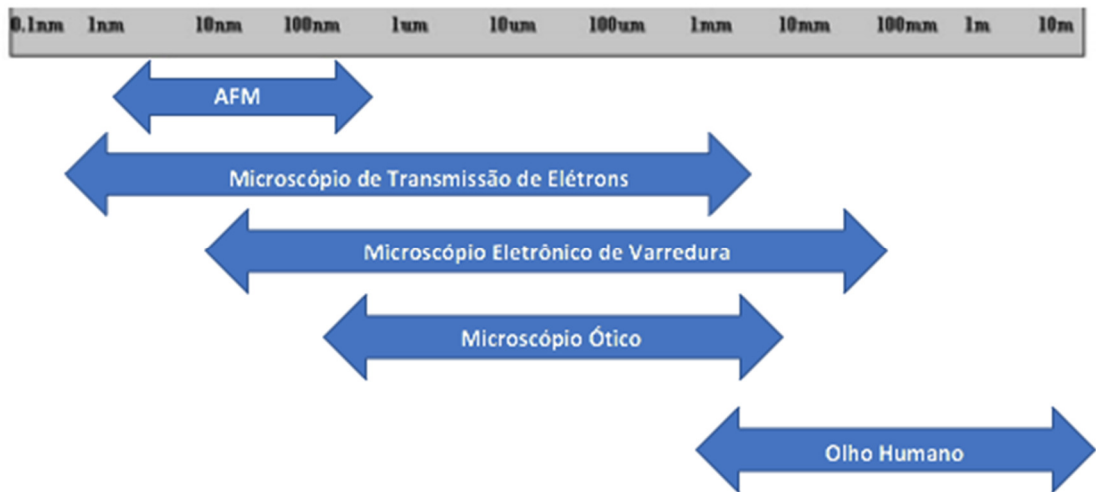
$$\cos\theta_a = f(1 + \cos\theta) - 1 \quad (8)$$

Na qual:  $f$  = é a porção de superfície sobre o qual o líquido está em contato.

### 3.7 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica, AFM em inglês, é uma técnica que integra a família da Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) e se baseia na utilização de uma ponta fina

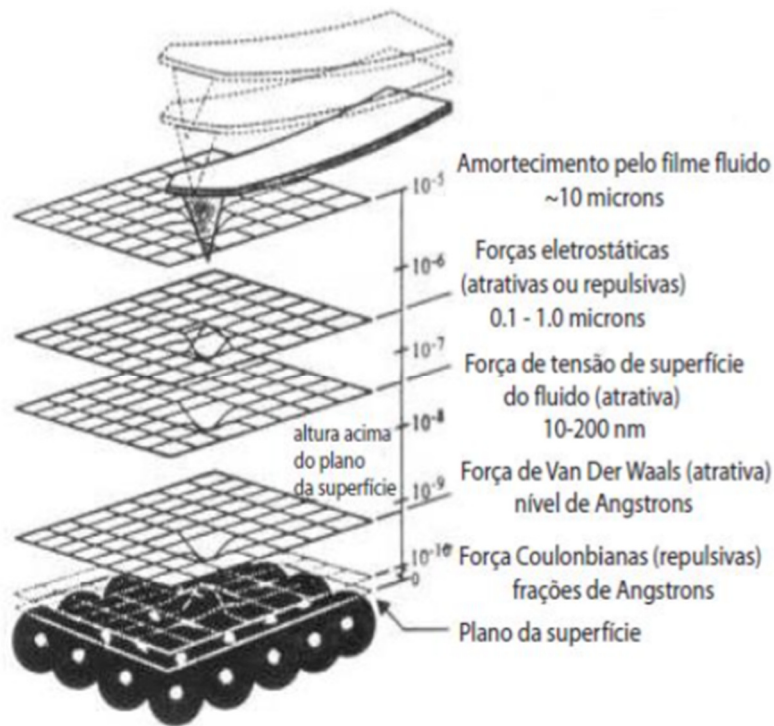
(*cantilever*), para atingir medidas de resolução a nível atômico. A Figura 17 demonstra a faixa de varredura vertical do AFM quando comparada a outras técnicas.



**Figura 17:** Faixa de varredura vertical de cada tipo de microscópio, e do olho humano.

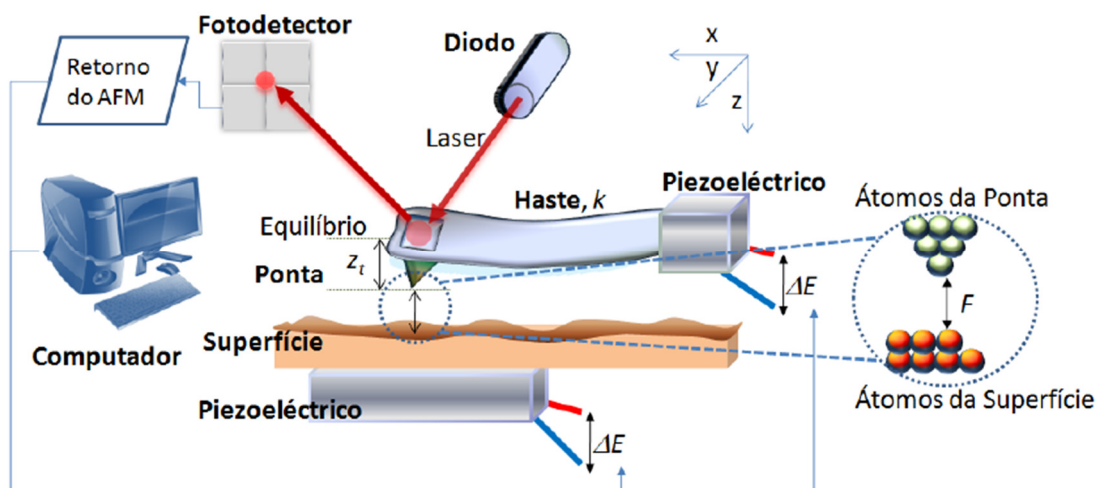
Diferente de outros microscópios, o AFM não se utiliza de um sistema de lentes e luz visível para analisar a amostra, e sim um ponta de silício ou nitreto de silício, que irá varrer a superfície do substrato desejado e retornará informações como: topografia, fase, deflexão lateral, dentre outras que serão citadas mais à frente.

O princípio de funcionamento dessa técnica dá-se, como citado anteriormente, com uma ponta que irá varrer a superfície da amostra, e com isso medir as forças repulsivas e atrativas presentes no sistema. O entendimento da ação das forças de repulsão dar-se-á através do Princípio de Exclusão de Pauli, no qual é explicado que quanto mais próxima as nuvens eletrônicas da ponta e dos átomos que constituem a superfície estiverem maior será a repulsão entre eles. Já a ação atrativa explica-se pela presença diversos fenômenos, como: Forças de Van der Waals, capilaridade, ligações químicas, dentre outros. A Figura 18, retirada de OSHIRO E.M.Y. 2015 [27] representa as forças presentes em relação ao plano do substrato. [27]



**Figura 18:** Relação de interações de força entre a sonda e a amostra. Retirado de OSHIRO E.M.Y. 2015 [27].

No processo de varredura, um laser é disposto de forma a ser focalizado sobre o cantilever. A seguir, a ponta (com uma constante de mola pré-estabelecida) é posicionada em uma alavanca que, quando for submetida a variações de força, atuará como uma mola sensível. Conforme citado no parágrafo anterior, no processo de aproximação da sonda em relação a amostra, forças atrativas e repulsivas atuarão, de modo que a haste tenha sua posição original alterada. Essa deflexão irá ser aferida por um fotodetector, como pode ser observado na Figura 19 a seguir, retirada de OSHIRO E.M.Y. 2015 [27]. [28]



**Figura 19:** Esquema de Funcionamento do AFM. Retirada de OSHIRO E.M.Y. 2015 [27].

A movimentação da haste, dar-se-á através de um sistema de cerâmicas piezoelétricas, que a partir da aplicação de tensões elétricas irá alterar seu tamanho (contraíndo ou expandíndo) permitindo que a ponta movimente-se ao longo dos eixos X, Y e Z mantendo, simultaneamente, uma força constante sobre a amostra. [27]

A técnica de Microscopia de Força Atômica pode ser utilizada em 3 modos distintos, são eles: Contato, Não-Contato e Intermitente.

### 3.7.1 Modo de Contato

Neste modo há o contato físico entre a ponta e o substrato, o que gera a presença de forças repulsivas. Nesta configuração, utilizam-se forças constantes de baixa intensidade (situação de equilíbrio estático).

Nesta análise, são registradas as deflexões da haste e pode-se obter resultados como Topografia e Deflexão Lateral. [27, 28]

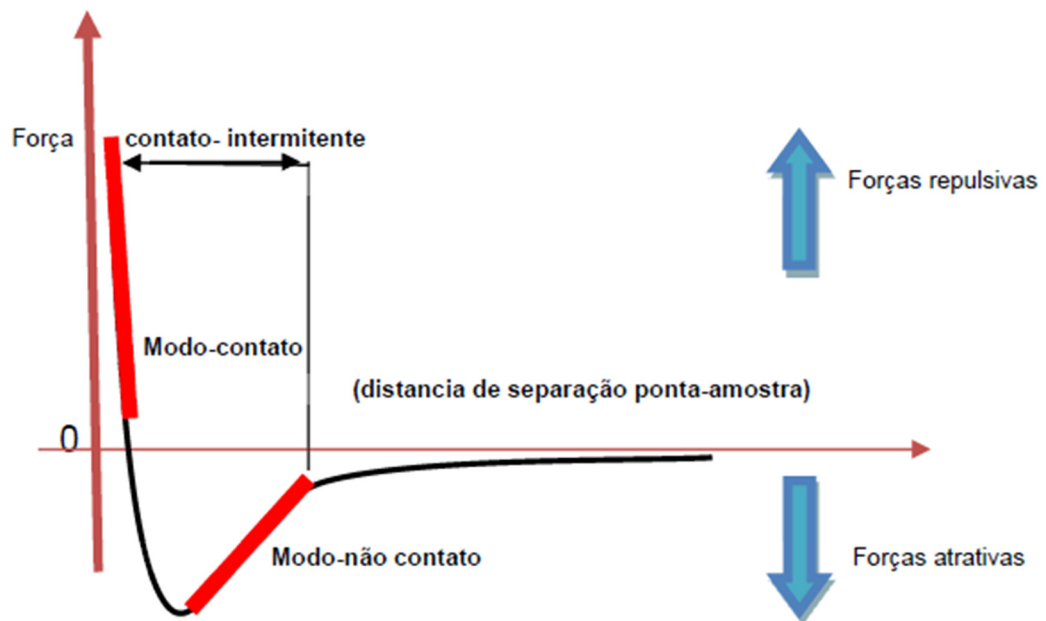
### 3.7.2 Modo de Não-Contato

Neste modo, como indicado pelo próprio nome, não há o contato entre a superfície e a haste. As forças presentes nesta configuração serão predominantemente atrativas, e o movimento da haste será oscilatório e constante, em frequências conhecidas e ligeiramente acima da de ressonância. [27, 28]

Nesta modulação, são adquiridas informações a respeito de alterações de fase e amplitude de onda. [27]

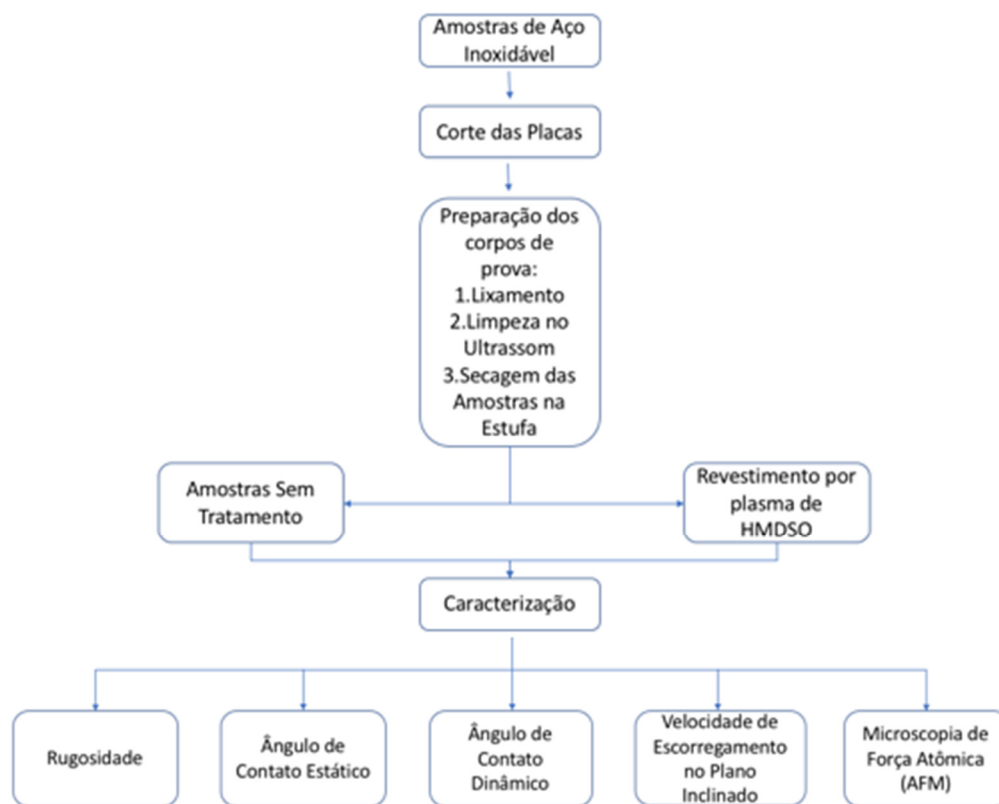
### 3.7.3 Modo de Contato Intermitente

Nesta configuração, há uma alternância na posição do cantilever que ora está mais próximo a superfície ora está afastado. Devido a variação de posição, haverá também um revezamento da predominância das forças presentes. A Figura 20 abaixo, retirada de SANTOS JUNIOR C.V. 2015 [28], demonstra o comportamento das forças em relação a posição do cantilever.



**Figura 20:** Comportamento das forças em relação a posição do cantilever. Retirada de SANTOS JUNIOR C.V. 2015 [28].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS



**Figura 21:** Fluxograma de representação da metodologia do trabalho e análises feitas durante a pesquisa. Fonte : Acervo Pessoal.

### 4.1 Materiais

As amostras de aço inoxidável utilizadas foram fornecidas pelo Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa TechnipFMC. Utilizou-se, para preparação dos corpos de prova, Álcool Etilíco P.A. para retirada de impurezas superficiais e lixas d'água abrasivas (BUEHLER) nas granulometrias 200, 320, 400, 600, 1200 e 2500. Para a deposição do revestimento foi utilizado Hexametildisiloxano (HMDSO - Sigma Aldrich).

### 4.2 Métodos

A avaliação da influência do recobrimento nas propriedades das amostras foi feita através da comparação dos resultados obtidos em 3 amostras sem tratamento e 3 corpos de prova revestidos por HMDSO via PECVD. O fluxograma representado na Figura 21 indica a metodologia utilizada durante o estudo.

#### 4.2.1 Preparação dos Corpos de Prova

As amostras de aço inoxidável foram fornecidas como duas placas de dimensões 5,0cm x 4,5cm x 0,5cm, que foram cortadas em 6 corpos de prova nas medidas 5,0cm x 1,5 cm x 0,5 cm como pode ser observado na Figura 22. A etapa de lixamento das amostras foi realizada com o objetivo de retirar a camada superficial de óxido sobre o substrato, e foi realizada em dois sentidos perpendiculares. Como último passo na preparação geral das amostras, foi feita a limpeza das mesmas por ultrassom, com álcool etílico, por um tempo de 15 minutos e a secagem na estufa a 100 graus por 10 minutos.



**Figura 22:** Corpos de prova após corte, lixamento e limpeza no ultra-som. Fonte: Acervo Pessoal.

#### 4.2.2 Deposição

O processo de deposição do filme foi realizado, em sua totalidade, no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da COPPE/UFRJ.

O reator utilizado para o processo de recobrimento do aço, consiste de um Sistema de Acoplamento Capacitivo (placas paralelas) no qual o ânodo e o catodo possuem, respectivamente, 15 cm e 9 cm de diâmetro. A esse arranjo conectam-se uma fonte RF Advanced Energy com gerador RFX-600 alimentando o anodo, um casador de impedâncias Advanced Energy e uma bomba mecânica para vácuo modelo Edward's 18 Cfm.

As condições utilizadas para formação do filme fino são apresentadas na Tabela 6 abaixo.

**Tabela 6:** Condições de deposição utilizadas para a formação do filme fino.

| <b>Parâmetros de Deposição</b> | <b>Valor Utilizado</b>    |
|--------------------------------|---------------------------|
| Pressão de Base                | $2,7 \times 10^{-2}$ mbar |
| Pressão de Trabalho            | $2 \times 10^{-1}$ mbar   |
| Potência Aplicada              | 100 W                     |
| Voltagem                       | 50 V                      |
| Tempo                          | 20 minutos                |

### **4.3 Caracterização**

#### **4.3.1 Rugosidade**

As medidas de rugosidade foram feitas no Perfilômetro DEKTAK IIA, do Laboratório de Caracterização de Superfícies COPPE/UFRJ. Foram tiradas medidas de todas as amostras, antes e após passarem pelo tratamento de plasma.

#### **4.3.2 Ângulo de Contato Estático**

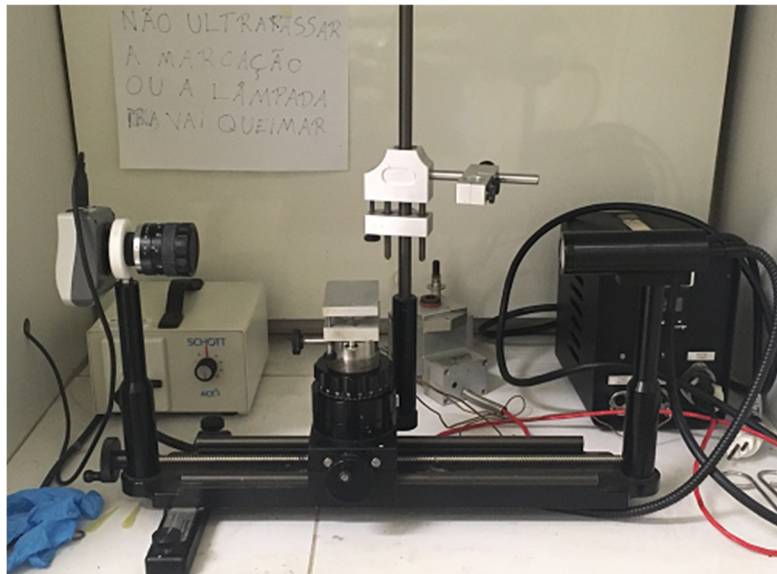
As análises de ângulo de contato foram realizadas no Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas COPPE/UFRJ, foi utilizado o método de gota séssil e um goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00, que pode ser observado na Figura 23.

As medidas foram tomadas a cada 0,2 segundos 100 vezes, totalizando um total de 20 segundos de medição por amostra. Os fluidos usados para medidas foram água, diiodometano e glicerol, que possuem suas características indicadas na Tabela 7.



**Tabela 7:** Propriedades dos fluidos utilizados para os testes.

| Fluido       | Polaridade | Viscosidade em 20 graus (mPa.s) | Fórmula Química                              |
|--------------|------------|---------------------------------|--|
| Água         | Polar      | 1                               | H <sub>2</sub> O                             |
| Diiodometano | Apolar     | 2,8                             | CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>               |
| Glicerol     | Polar      | 1500                            | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> |

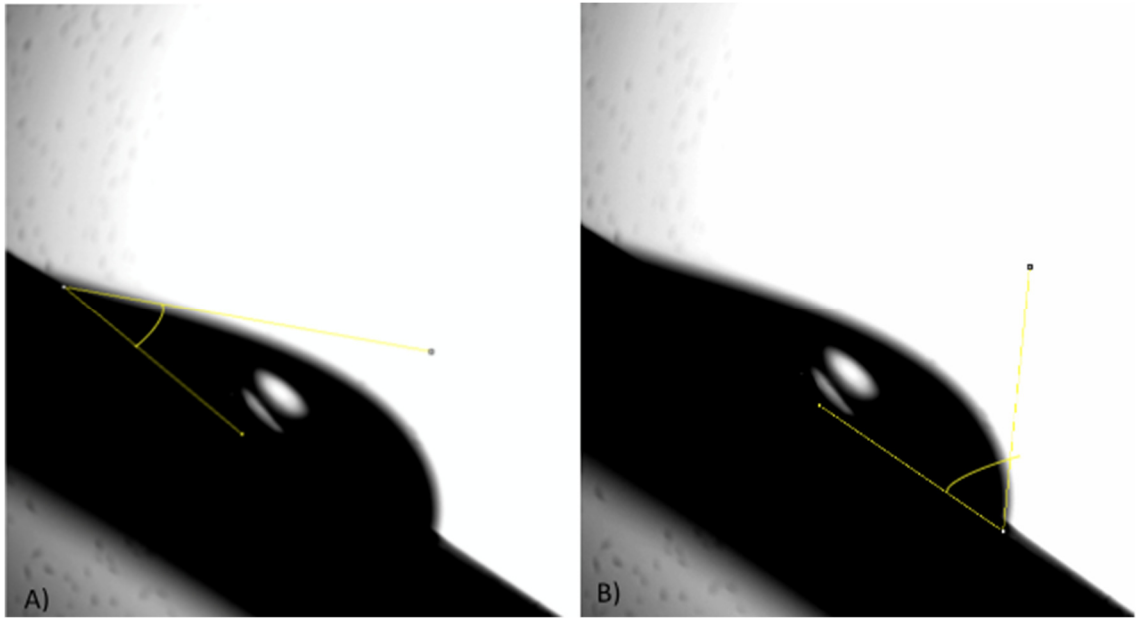


**Figura 23:** Ângulo de contato do Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas COPPE/UFRJ

### 4.3.3 Ângulo de Contato Dinâmico

As avaliações de ângulo de contato dinâmico foram feitas no Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas COPPE/UFRJ, e foram avaliados os ângulos de avanço e recuo da gota ao decorrer do tempo.

Para a quantificação dos ângulos foi utilizado o software de análise de imagens ImageJ, através da função *Measure Angle*, como pode ser observado na Figura 24 abaixo.

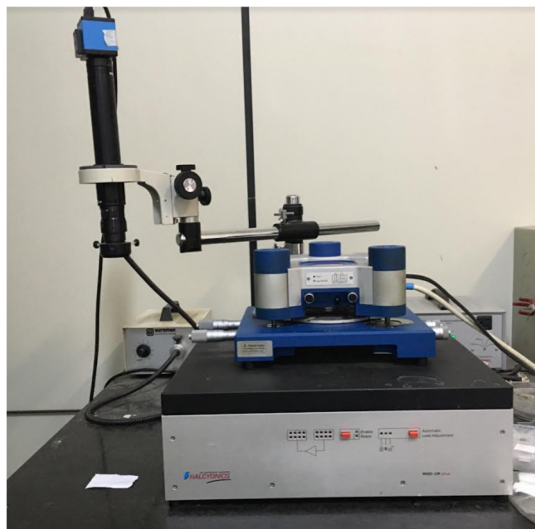


**Figura 24:** Determinação dos ângulos de avanço e recuo da gota, através do software ImageJ.

#### 4.3.4 Microscopia de Força Atômica

As medidas foram tomadas no equipamento JPK Instruments NanoWizard, localizado no Laboratório de Caracterização de Superfícies da COPPE/UFRJ, conforme pode ser observado na Figura 25.

Foram feitas imagens de  $20 \times 20 \mu\text{m}$ , no modo de contato e com aumento gradual de forças de varredura, que variaram de 100 nN até 500 nN, com o objetivo de mapear a deflexão lateral da haste em relação aos substratos com e sem revestimento, e com isso definir qual deles possui maior atrito.



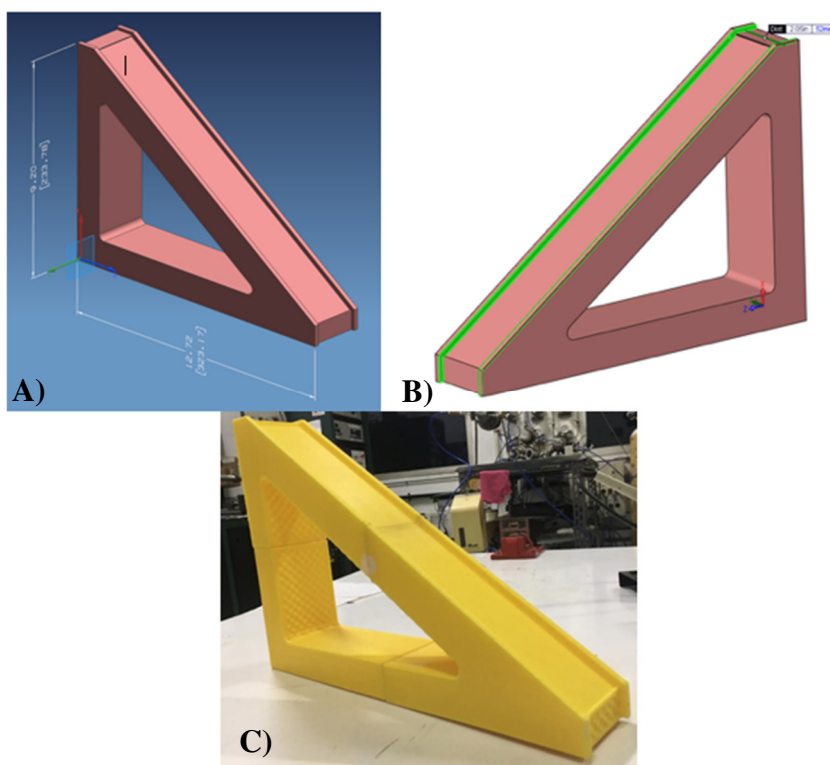
**Figura 25:** AFM do Laboratório de Caracterização de Superfícies da COPPE/UFRJ

#### 4.3.5 Velocidade de Descida em um plano inclinado

O teste foi realizado no Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas da COPPE/UFRJ, através de uma rampa modelada e fabricada (por Impressão 3D) pela equipe de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa TechnipFMC Brasil, que a disponibilizou para os ensaios.

Devido a imperfeições na rampa, utilizou-se somente um pedaço da mesma para avaliar a velocidade de escorregamento, visto que a amostra tinha seu movimento interrompido quando chegava à metade da rampa. Além disso, foi utilizado um fluxo de água constante, de vazão igual a 12,11ml/s, para formação de uma camada fina de água sobre a superfície de deslizamento. A realização deste ensaio deu-se com o objetivo de simular as condições da situação real que motivou esse trabalho, ou seja, fazer com que o substrato recoberto estivesse em contato com um fluxo de água e a partir disso quantificar se haveriam melhoras de desempenho.

A figura 26 abaixo representa os modelos 3D e final da rampa, com suas medidas de comprimento, altura, largura e ângulo de inclinação.



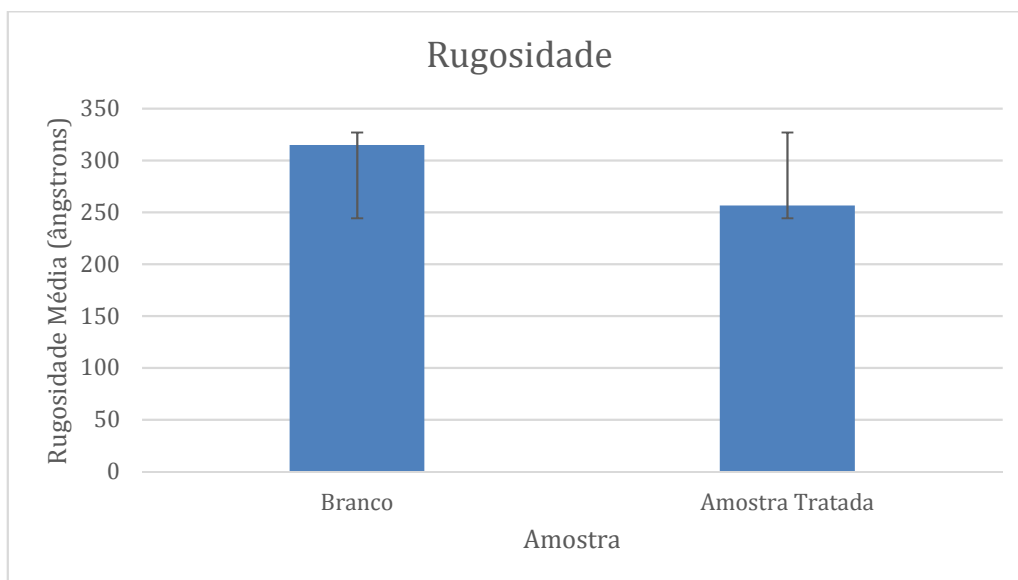
**Figura 26:** Modelos 3D pré-impressão 3D e rampa por finalização. A) Modelo 3D indicando as cotas da altura (23,38 cm) e do comprimento (32,31 cm); B) Modelo 3D indicando as cotas da largura externa da rampa (6,2 cm), da largura interna da (5,2 cm) rampa e sua angulação de 55 °; C) Rampa pós impressão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos testes citados ao longo do trabalho, buscou-se avaliar (de forma qualitativa e quantitativa) o efeito do recobrimento sobre o substrato, e com isso estabelecer comparações que permitissem a obtenção de uma conclusão a respeito da viabilidade e eficiência do processo de *coating*.

### 5.1 Rugosidade

Nas medidas de rugosidade foram obtidos os valores médios da rugosidade das amostras, com e sem tratamento, como pode ser observado na Figura 27 a seguir.



**Figura 27:** Valores de Rugosidade Média das amostras com e sem tratamento.

Para efeito de comparação, verificou-se a diferença numérica e percentual dos valores obtidos nos CPs com e sem revestimento, como pode ser observado na Tabela 8.

**Tabela 8:** Resultados obtidos nos ensaios para determinar a rugosidade.

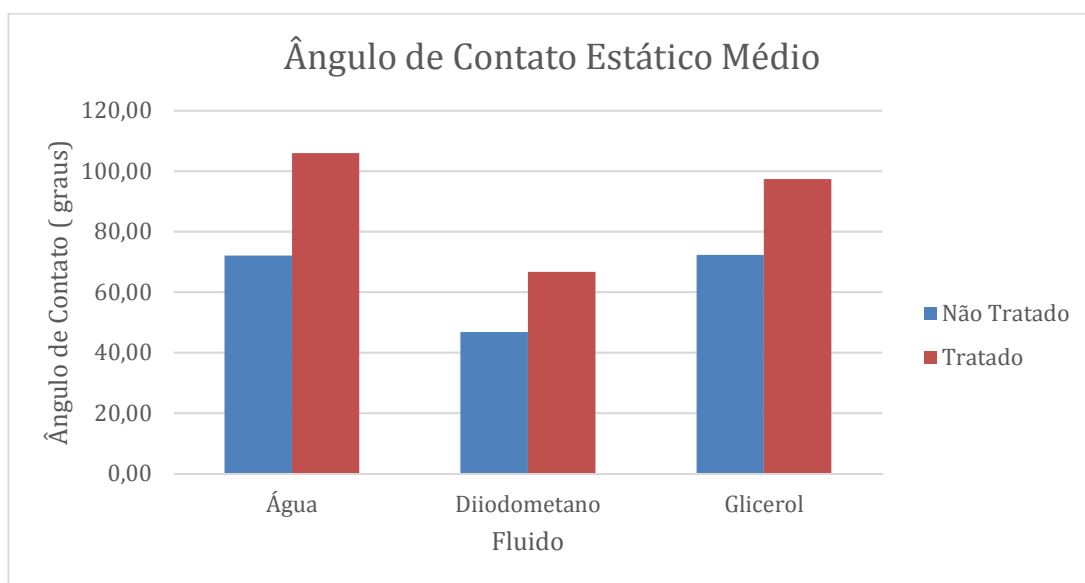
| Amostra             | Rugosidade Média (ângstrons) | Diferença Numérica | Diferença Percentual |
|---------------------|------------------------------|--------------------|----------------------|
| Amostra Não Tratada | 315,00±35,79                 | 58,5               | 18,57%               |
| Amostra Tratada     | 256,50±46,79                 |                    |                      |

Observa-se que a amostra que passou pelo tratamento de plasma apresenta rugosidade menor quando comparada ao substrato não tratado (18,57%), conforme esperado, o que pode ser explicado pela deposição homogênea proporcionada pela técnica de PECVD.

Resultados parecidos foram obtidos por Choudhury A.J. et al 2011 [29], no qual pode-se observar que para voltagens de até 100 V a taxa de deposição dos elétrons não é suficiente para fazer com que os choques dos íons com a superfície danifiquem a mesma, proporcionando a criação de filmes com superfícies mais homogêneas.

## 5.2 Ângulo de Contato Estático

O gráfico abaixo, representado na Figura 28, indica o do ângulo de contato obtido para as amostras com e sem tratamento, quando medido em relação a água, diiodometano e Glicerol.



**Figura 28:** Ângulo de Contato Médio obtido nas amostras com e sem tratamento com 3 diferentes fluidos.

Como pode-se observar na imagem, as amostras tratadas apresentam um ângulo muito maior quando comparadas aos CP's originais, evidenciando o aumento no caráter hidrofóbico adquirido após recobrimento com HMDSO.

A Tabela 9 abaixo resume os resultados médios obtidos e quantifica a diferença dos mesmos.

**Tabela 9:** Resultados obtidos na medida de ângulo de contato estático.

| Amostra                                  | Fluidos      |              |             |
|--|--------------|--------------|-------------|
|  | Água         | Diiodometano | Glicerol    |
| Ângulo de Contato -> Amostra Não Tratada | 72,03°± 3,08 | 46,83°±1,50  | 59,43°±4,32 |
| Ângulo de Contato -> Amostra Tratada     | 105,89°±2,06 | 66,72°±2,31  | 97,34°±1,02 |
| Diferença                                | 33,86°       | 19,89°       | 37,91°      |
| Diferença Percentual                     | 47,00%       | 29,81%       | 38,94%      |

O valor do ângulo de contato obtido para água (por volta de 100 °) condiz com o esperado pela literatura, porém apresentou um resultado expressivo quando analisado em conjunto as condições de deposição empregadas.

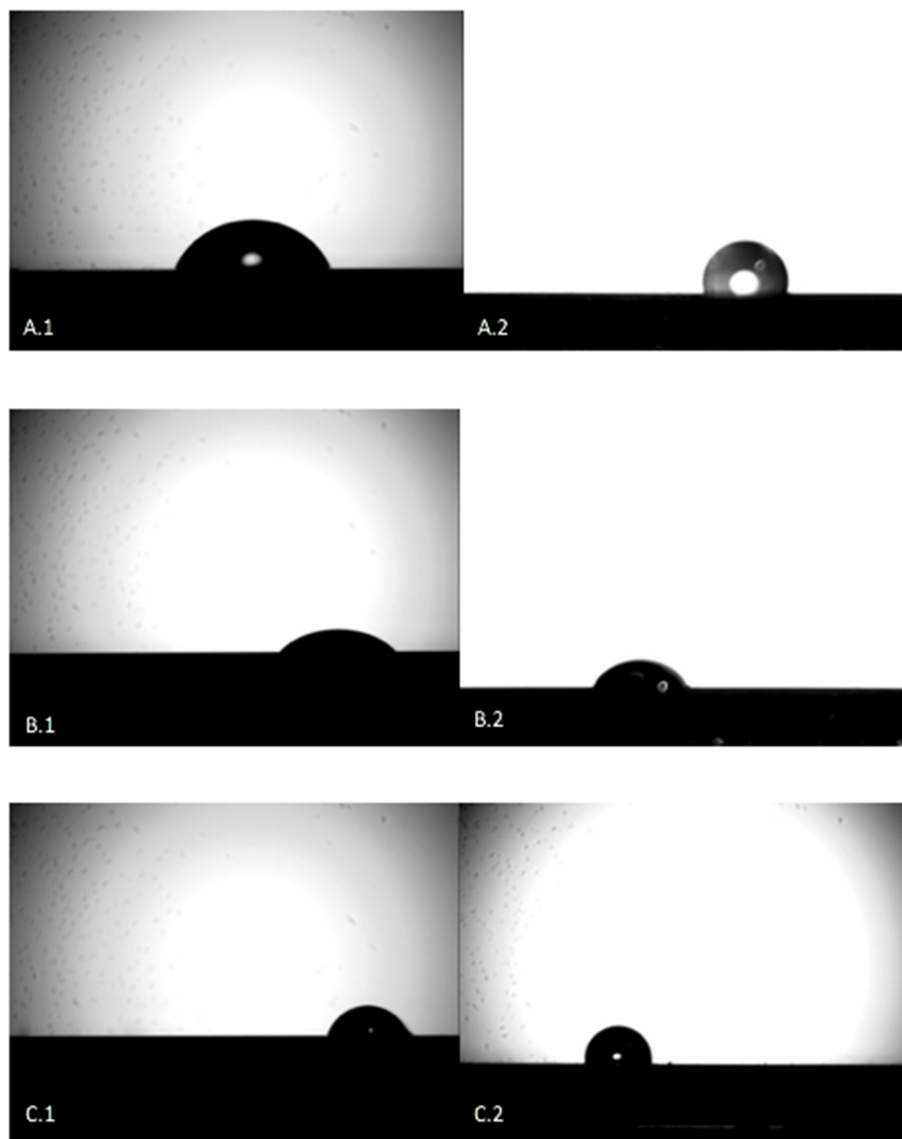
Comparando-se o valor médio obtido com o filme produzido por Choudhury A.J. et al 2011 [29], no qual foram utilizados argônio e oxigênio além do HMDSO para a produção do filme por PECVD, observa-se que para a mesma voltagem usada neste trabalho (50 V) o ângulo obtido foi por volta de 95°, o que indica um melhor comportamento hidrofóbico para o filme produzido para esta obra.

O diiodometano, assim como a água, apresentou ângulos maiores para a amostra tratada, porém não suficientes para classificar a amostra como de “baixa molhabilidade”. Quando comparado ao resultado obtido por FIETO .B.M. 2013 [7], que utilizou-se de carbono junto do HMDSO e tensões muito mais elevadas, observa-se que o ângulo obtido foi maior, o que indica novamente que o a tratamento via PECVD extremamente efetivo.

O glicerol apresentou o mesmo comportamento dos outros líquidos, tendo um aumento do seu caráter hidrofóbico. Diferente do diiodometano, o aumento do ângulo para este fluido representou uma alteração em sua classificação quanto a molhabilidade, visto que, com 97,34° em média passa a ser considerada uma superfície que molha pouco a superfície.

Ao analisarmos os 3 resultados em conjunto, percebe-se claramente uma efetividade maior do tratamento para os fluidos polares (água e glicerol), o que pode ser explicado pelas forças intramoleculares, adesivas e coesivas, presentes nos líquidos. Quanto maior a componente adesiva menor tende a ser a molhabilidade e maior o ângulo de contato, exatamente o comportamento observado nos resultados, uma vez que a água e o glicerol apresentem forças coesivas maiores.

A Figura 29 demonstra a alteração na forma das gotas pós o tratamento.



**Figura 29:** Gotas durante a medição do ângulo de contato. A.1,B.1 e C.1 são as amostras sem tratamento, medidas com água, diiodometano e glicerol respectivamente e A.2,B.2 e C.2 são as amostras com tratamento, medidas com água, diiodometano e glicerol respectivamente

### 5.3 Ângulo de Contato Dinâmico

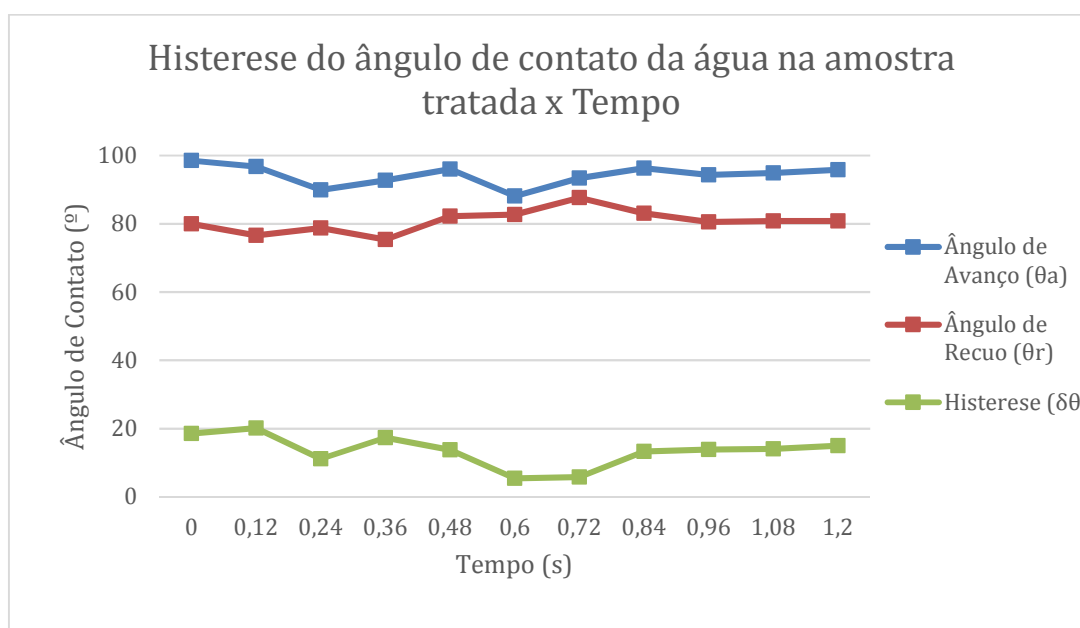
O principal resultado obtido nesta avaliação ocorreu na utilização da água, visto que há maior literatura disponível para comparação, além disso, o comportamento durante a descida do fluido permite que o mesmo seja quantificado de forma precisa. A Tabela 10 indica os resultados obtidos em relação a velocidade de descida da gota sobre os substratos com e sem tratamento.

**Tabela 10:** Velocidade de escorregamento da gota de água sobre as amostras.

| Amostra        | Velocidade de escorregamento da gota (mm/s) | Diferença | Diferença Percentual |
|----------------|---|-----------|----------------------|
| Sem-Tratamento | 1,20  | 0,66      | 55,00%               |
| Tratada        | 1,86  |           |                      |

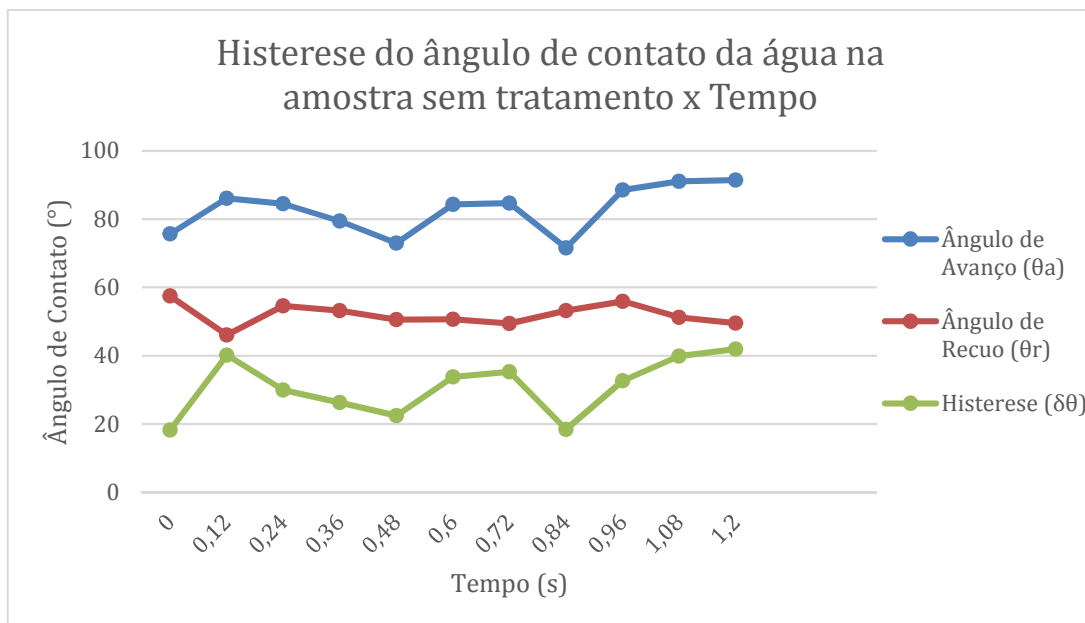
Como pode ser observado pelos valores acima, a velocidade na amostra com filme de HMDSO é mais elevada quando comparada ao substrato original. Essa tendência era a esperada, visto a menor interação entre líquido e substrato (indicada pelo aumento do ângulo de contato).

O comportamento da histerese do ângulo de contato para água também foi verificado, como pode ser analisado nos gráficos indicados nas Figuras 30 e 31.



**Figura 30:** Histerese do ângulo de contato da água na amostra tratada x Tempo.





**Figura 31:** Histerese do ângulo de contato da água na amostra sem tratamento x Tempo.

Conforme pode ser observado nos gráficos acima, há um aumento nos ângulos de avanço e recuo quando se comparam as amostras. Os resultados observados no corpo de prova recoberto são similares aos descritos por GRIMOLDI E. et al.,2009 [30] que ao investigar o processo de crescimentos de filmes de HMDSO em diferentes tipos de substratos encontrou ângulos dinâmicos que variavam em torno de  $100^\circ$  para a situação de avanço e de  $80^\circ$  para o de recuo.

Esses resultados corroboram a expectativa inicial de que a superfície recoberta proporciona menores interações entre o líquido e o substrato, além de aumentar a velocidade de escoamento da fase líquida.

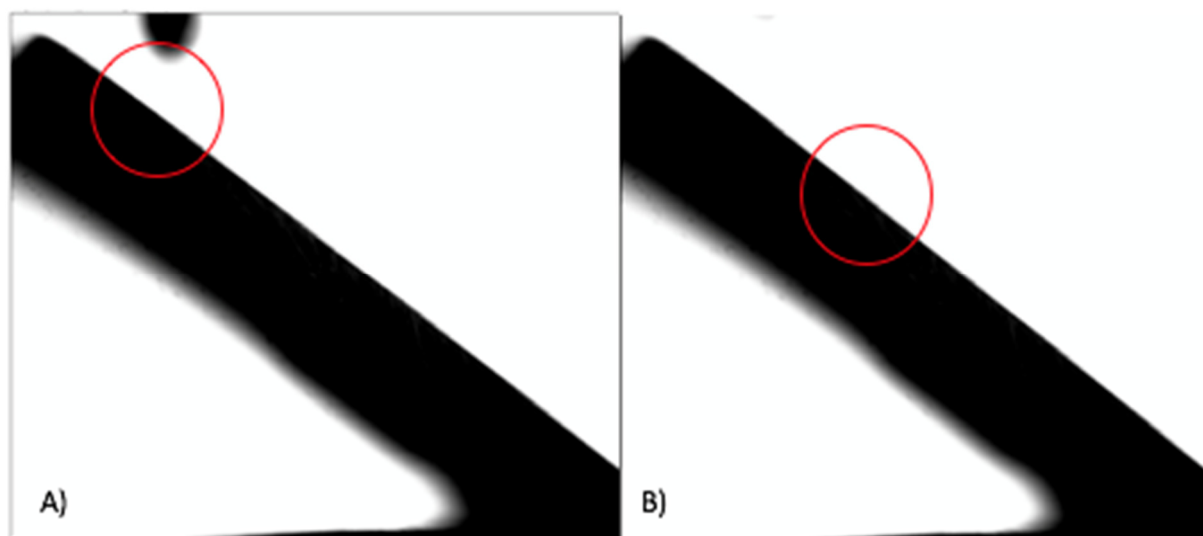
No caso do diiodometano, como pode ser observado na Tabela 11, há um aumento drástico na velocidade de escorregamento da gota.

**Tabela 11:** Velocidade de escorregamento da gota de diiodometano sobre as amostras.

| Amostra        | Velocidade de escorregamento da gota (mm/s) | Diferença          | Diferença Percentual |
|----------------|---|--------------------|----------------------|
| Sem-Tratamento | $8,91 \pm 1,37$                             | $7,53 \times 10^2$ | 8452%                |
| Tratada        | $7,62 \times 10^2$                          |                    |                      |

Apesar de não poder ser considerada como uma amostra com baixa molhabilidade, o efeito do recobrimento demonstra uma efetividade extremamente positiva quando comparadas as amostras. O aumento de velocidade é tão drástico, que impossibilita a determinação da histerese dos ângulos, uma vez que os equipamentos que disponíveis para este trabalho não eram suficientemente velozes para determinar todo o deslizamento da gota.

A Figura 32 abaixo, representa o único ponto no qual conseguiu-se observar a posição da gota na amostra, e que foi utilizado para determinação da velocidade pós tratamento.



**Figura 32:** Medição da velocidade de escorregamento de uma gota de diiodometano sobre a superfície do substrato. A) Momento imediatamente anterior a liberação da gota. B) Posição da mesma gota anterior após 0,11s.

A última avaliação foi feita com o Glicerol, porém em ambas as amostras a gota não se moveu no plano, mesmo tendo sido utilizado o volume disponível na pipeta. Esse resultado indica que mesmo com a um aumento percentual considerável, a interação superfície do substrato com a gota ainda é grande o suficiente para impedir que ela deslize o que para ocorrer necessitaria de um volume muito maior quando comparado aos outros fluidos.

Um ponto que deve ser levado em consideração para este fluido é a sua elevada viscosidade, como pode ser observado na Tabela 7 desta obra, o que dificulta a movimentação do líquido.

## 5.4 Velocidade de Escorregamento no Plano Inclinado

Neste teste, avaliou-se a velocidade com que os corpos de prova descem na superfície do plano inclinado, o qual contém uma fina lâmina de água. Os resultados obtidos são observados na Tabela 12.

**Tabela 12:** Velocidade de escorregamento dos corpos de prova no plano inclinado.

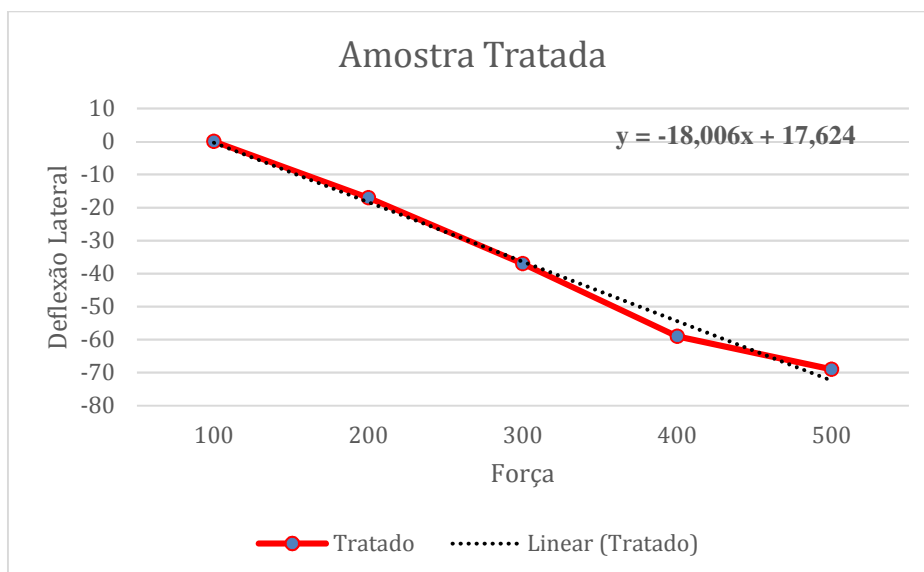
| Amostra        | Velocidade de escorregamento do corpo (mm/s) | Diferença | Diferença Percentual |
|----------------|--|-----------|----------------------|
| Sem-Tratamento | 262,12±0,19                                  | 191,43    | 73,03%               |
| Tratada        | 453,54±0,03                                  |           |                      |

Como pode ser observado, o substrato tratado possuiu uma velocidade expressivamente maior quando comparada a amostra inicial, o que era esperado, uma vez que os ensaios anteriores já indicavam a menor interação do corpo recoberto com a água.

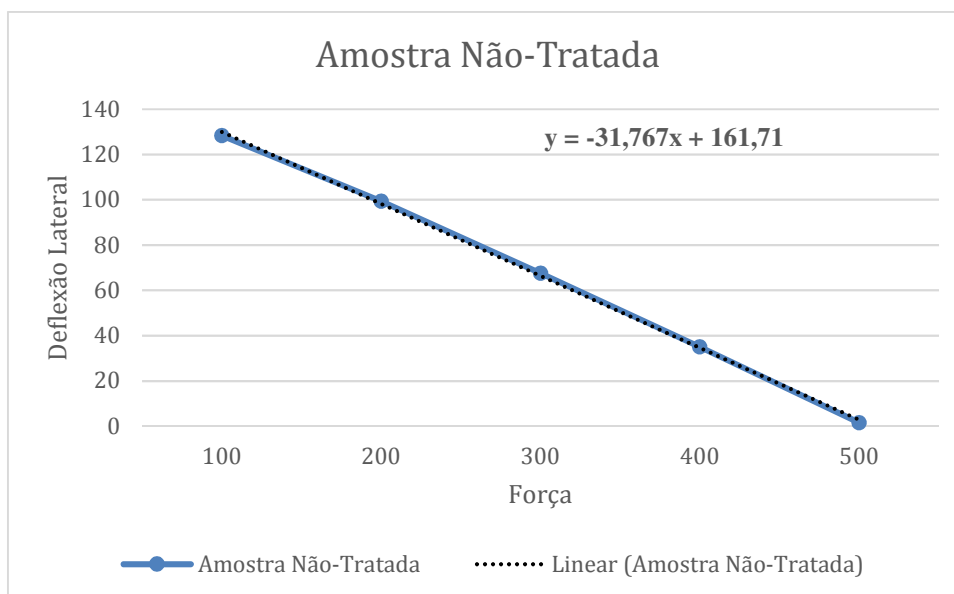
Esses resultados, explicam-se também pela redução da molhabilidade do corpo revestido, o que proporciona uma interação menor entre o conjunto aço – água, e por consequência permite o aumento da velocidade de escorregamento.

## 5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os resultados obtidos na análise de AFM, podem ser verificados nas Figuras 33 e 34 e na Tabela 13 a seguir.



**Figura 33:** Relação entre Força de Varredura e Deflexão Lateral na amostra recoberta.



**Figura 34:** Relação entre Força de Varredura e Deflexão Lateral na amostra não- recoberta.

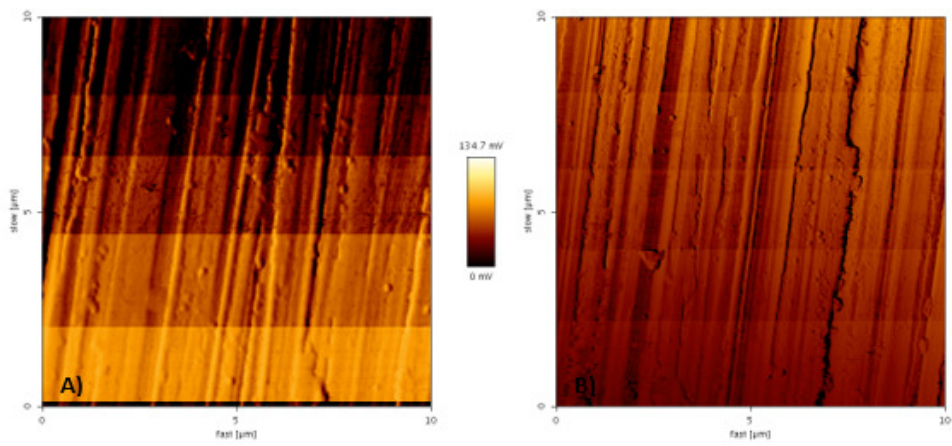
**Tabela 13:** Valores da deflexão lateral x força das amostras com suas respectivas incertezas.

| Força (nN) | Amostra     |           |
|------------|-------------|-----------|
|            | Não-Tratada | Tratada   |
| 100        | 128,3 ± 18  | -0,03 ± 6 |
| 200        | 99,4 ± 16   | -17 ± 7,8 |
| 300        | 67,6 ± 20   | -37 ± 11  |
| 400        | 35,13 ± 25  | -59 ± 13  |
| 500        | 1,60 ± 28   | -69 ± 15  |

Os valores observados indicam que a amostra revestida proporciona uma menor interação entre a ponta do AFM e a superfície do substrato, indicando um menor atrito desse CP.

Conforme analisado através das equações das retas de tendência presentes nos gráficos, o coeficiente angular é menor, em módulo, no substrato pós tratamento por plasma corroborando os resultados anteriores, principalmente os relacionados a rugosidade, e confirmando a teoria inicial que o filme de HMDSO proporcionaria uma menor interação com a superfície da amostra.

A Figura 35 abaixo, representa os mapas de forças obtidos no AFM para ambos os substratos.



**Figura 35:** Mapas de Força obtidos no AFM para deflexão lateral das amostras. A) Amostra Tratada. B) Amostra Sem-Tratamento.

## 6 CONCLUSÕES

De posse dos resultados citados anteriormente pode-se chegar às seguintes conclusões:

- O revestimento foi depositado homogeneamente no corpo de prova, visto que a rugosidade foi menor do que na amostra sem tratamento;
- O ângulo de contato das amostras recobertas apresentou aumento considerável quando comparado aos CPs sem tratamento, comprovando o caráter hidrofóbico conferido pelo filme de HMDSO;
- O percentual de aumento da velocidade de escorregamento da gota de água sobre a amostra tratada representa uma elevação muito considerável no teste de velocidade de escorregamento da amostra;
- O diiodometano, único fluido apolar analisado, demonstrou maior aumento percentual quando avaliada a velocidade de escorregamento da gota sobre a amostra;
- Apesar do aumento substancial do ângulo de contato, o glicerol permaneceu incapaz de deslizar no ângulo estabelecido.
- O AFM comprovou, através da análise do coeficiente de atrito, que a amostra com tratamento proporciona menor impedimento para a movimentação de um corpo.

## **7 TRABALHOS FUTUROS**

Com base nos resultados obtidos no trabalho apresentado, avaliam-se os seguintes estudos como necessários:

- Avaliação do comportamento do recobrimento em altas temperaturas;
- Avaliação da viabilidade do recobrimento em peças de tamanho elevado;
- Influência da presença de partículas contidas nos fluidos no desempenho do revestimento;
- Avaliação da produção do recobrimento através de técnicas mais velozes de aplicação, como spray.

## 8 BIBLIOGRAFIA

[1] Disponível em:

[https://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleListURL&\\_method=list&\\_ArticleListID=-1261341883&\\_sort=r&\\_st=5&md5=d352a0b2367533998abe0199281ae448&searchtype=a](https://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=-1261341883&_sort=r&_st=5&md5=d352a0b2367533998abe0199281ae448&searchtype=a).

Acesso em: 08/06/2018 às 17:04h.

[2] PICKARD W.F., ABRAHAM-SHRAUNER.; “*Simplified models of the symmetric single-pass parallel-plate counterflow heat exchanger: a tutorial*”, Royal Society Open Science, St. Louis, Estados Unidos,2018.

[3] Disponível em:

[http://www.ufjf.br/washington\\_irrazabal/files/2014/05/Aula-23\\_Trocadores-de-Calor.pdf](http://www.ufjf.br/washington_irrazabal/files/2014/05/Aula-23_Trocadores-de-Calor.pdf).

Acesso em 09/07/2018 as 18:23h.

[4] BITTENCOURT, J.AN.; “*Fundamentals of Plasma Physics*”, 3 ed., Springer-Verlag, Nova York, Estados Unidos,2004.

[5] ROSSNAGEL S. M., CUOMO J. J., WESTWOOD W. D, “*Handbook of Plasma Processing Technology*”, 1 ed., Noyes Publications, Nova Jersey, Estados Unidos., 1990.

[6] OHRING,M.; “*Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*”;2 ed.,Elsevier Science,2001.

[7] FIETO, B.M.; “*Caracterização de Nanoestruturas de Carbono Depositadas sobre Filmes a base de HMDSO*”; Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

[8] PIERSON,HO.; “*Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*”; 2 ed, Noyes Publications/William Andrew Pub., Norwich, Nova Iorque, 1999.

[9] GOSWAMI, A.; “*Thin Film Fundamentals*”; 1 ed, New Age International (P) Ltd., Nova Delhi, Índia, 1996.

[10] BUNSHAH, R.F.; “*Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*”; 2 ed, Noyes Publications, Nova Jersey, Estados Unidos., 1994.



[11] COTTEL, C.M.; SPRAGUE, J.A.; SMIDT, F.A.; “*ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering*”; 9 ed, ASM International. Handbook Committee, Ohio, Estados Unidos., 1994.

[12] Disponível em :

[www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=16245265](http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=16245265) acessado em 18/06/2018 às 17:12h.

[13] LI, J. et al.; “*Deposition of organosilicone thin film from hexamethyldisiloxane (HMDSO) with 50 kHz/33 MHz dual-frequency atmospheric-pressure plasma jet*”; Plasma Science and Technology, Rep. da China, v.19, n.4, Abril 2017

[14] ] Disponível em :

<https://www.sciencedirect.com/search/advanced?qs=HMDSO%20hydrophobicity&show=25&sortBy=relevance> acessado em 25/06/2018 às 18:17h.

[15] ADAMIAN R., ALMENDRA. E.; “*Físico-Química: Uma Aplicação aos Materiais*”; 1 ed, Editora da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

[16] NETZ P.A., ORTEGA G.G.; “*Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*”; 1 ed, Artmed Editora; Porto Alegre, 2008.

[17] EVANGELISTA T.F.S.; “*Dinâmica de molhabilidade e avaliação microbiana em têxteis extraídos da UTI do HU/Univas/Ebserh*”; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, Bahia, 2016.

[18] Disponível em :

<http://qa.ff.up.pt/fa2016/pdf/fa-t14.pdf> acessado em 20/06/2018 as 18:20h.

[19] GAO L., MCCARTHY T.J.; “Contact Angle Hysteresis Explained”, Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, v. 22(14), p.6234-7, 2006.

[20] BURKARTER E.; “*Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

[21] SOUSA S.D.I.; “*Estudo das Superfícies Técnicas*”, 1ed, Editora Nobel, São Paulo, 1980.

[22] Disponível em :

[http://www.brainkart.com/article/Surface-Finish-Measurement\\_5850/](http://www.brainkart.com/article/Surface-Finish-Measurement_5850/) acessado em 23/06/2018 as 17:03h.

[23] COTTIN-BIZONNE C. et al.; “*Low-friction flows of liquid at nanopatterned interfaces*”, Nature Materials, v.2, p.237–240, 2003.

[24] JASIKOVA D., KOTEK M.; “*The estimation of dynamic contact angle of ultra-hydrophobic surfaces using inclined surface and impinging droplet methods*”, EPJ Web of Conferences, v.67, 02049, 2014

[25] Disponível em:

[http://www.ir.hiof.no/~liw/lw\\_no2ice.htm](http://www.ir.hiof.no/~liw/lw_no2ice.htm) acessado em 23/06/2018 às 21:43h.

[26] SOARES J.B.; “*Estudo e caracterização de revestimentos superhidrofóbicos para aletas de trocadores de calor de ar condicionado*”, Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

[27] OSHIRO E.M.Y.; “*Caracterização Magnética de aços HP com diferentes estados de envelhecimento*”; Projeto de Graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

[28] SANTOS JUNIOR C.V.; “*Estudo da imobilização da albumina em substratos de nitreto de silício via espectroscopia de força*”; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

[29] CHOUDHURYA A.J. et al. “*RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metalsurfaces: correlation between discharge parameters and film properties*”, Applied Surface Science, v.257(20), p.8469-8477, 2011.

[30] GRIMOLDI E. et al.; “*AFM and contact angle investigation of growth and structure of pp-HMDSO thin films*”, The European Physical Journal D, v.54, p.165-172, 2009.

