

Equipamento Didático para Medida de Ângulo de Contato: Avaliação de Desempenho

Leonardo Frois Hernandez
Universidade de São Paulo, SP – Brasil
lfh@lsi.usp.br

Walter Pichi jr.
Programa de Mestrado em Tecnologia, Centro Paula Souza, SP – Brasil
Jrww01@gmail.com

Roberto da Rocha Lima
Universidade de São Paulo, SP – Brasil
rrlima@if.usp.br

Maria Lúcia Pereira da Silva
Faculdade de Tecnologia de São Paulo e Universidade de São Paulo, SP – Brasil
malu@lsi.usp.br

Resumo – O ângulo de contato de uma gota de líquido sobre um sólido é de extrema importância, tanto na Engenharia como nas ciências básicas, para compreender uma série de fenômenos. O objetivo deste trabalho foi desenvolver protótipo de baixo custo para a medida desse ângulo e avaliar seu desempenho. O protótipo foi construído com a adaptação de sistema óptico com ampliação máxima de 500 vezes. Os ângulos observados foram fotografados e as imagens avaliadas em computador. As amostras analisadas correspondem a filmes finos depositados sobre lâmina de silício. Para permitir comparação, as amostras foram também medidas em equipamento comercial. Os resultados obtidos indicam que o protótipo tem desempenho adequado para medidas tanto de ângulos pequenos, próximos a 0° , e altos, em torno de 90° .

Abstract – Contact angle measurements of a liquid droplet on a solid surface is quite important in many fields, such as engineering, and basic sciences, for understanding several phenomena. Thus, the aim of this work was to produce a low cost prototype for contact angle measurements and also to determine its performance. The prototype was developed by the adaptation of an optical system with maximum amplification of 500 X. the observed angles were photographed and the images were computer analyzed. The evaluated samples were thin films deposited on silicon wafers. Just to allow comparison, samples were also analyzed in a commercial system. Results indicate a reasonable performance not only on small but also on high, such as 90° , contact angles.

Palavras-chave: Ensino em engenharias, ângulo de contato, Equipamento de Medida.

Introdução

Quando dois materiais ou mais entram em contato, o ângulo formado pela interação destes materiais, denominado ângulo de contato, é de extrema importância para compreender uma série de fenômenos. Assim, o conceito de ângulo de contato, bem como sua medida e o respectivo equipamento usado para esse fim, são encontrados em vários conteúdos programáticos e em vários níveis de ensino. Nos cursos de Química, o ângulo de contato pode ser utilizado na compreensão das propriedades físico-químicas das superfícies, avaliação das condições das interfaces e estudos, da tensão superficial, da isoterma de adsorção, etc., além da aplicação de modelos, como por exemplo o modelo de Langmuir para adsorção de um reagente sobre um sólido [1-3]. Interfaces, por sua vez, são fundamentais não só para Engenharias como também para física, a química e a biologia [4]. Nos cursos de Física, especialmente os dedicados às áreas biológicas, é normalmente ensinado em conjunto com outras propriedades mecânicas das superfícies [5-7]. Do mesmo modo, os cursos de Engenharia, em especial na área de Materiais e de Química, não podem prescindir desse conceito. Assim, no XI ENBEQ (*Encontro Brasileiro sobre o Ensino de Engenharia Química*), ocorrido em 2007, um grupo de trabalho discutiu a composição Curricular de curso sobre Fenômenos de Superfície, que deveria ser ministrado à Engenharia Química tanto na graduação como na pós-graduação. Nesse caso, foi relatado conteúdo programático que inclui o conceito de ângulo de contato, como já sendo ensinado na graduação da Universidade Federal de Santa Catarina [8] e situação semelhante pode ser encontrada no ensino de pós-graduação [9]. Por fim, devido à miniaturização, estudo da adsorção e do comportamento de fluidos em pequenas dimensões torna-se altamente dependentes da compreensão da composição da superfície e, neste contexto, o ângulo de contato é igualmente importante [10].

Os equipamentos para determinação do ângulo de contato variam enormemente, entre outras coisas, de acordo com a amostra sob análise. São exemplos, equipamento desenvolvido para análise do ângulo que bolhas de ar formam com o material sólido que está sofrendo flotação dentro de um líquido [11], ou a medida de molhabilidade de elastômeros sobre gesso, para uso odontológico [12] ou de eletrodos de células a combustível [13]. Em comum, tais equipamentos têm o uso da imagem fotográfica, para registro do ângulo e posterior avaliação. Por outro lado, o tamanho da gota sobre análise pode variar sobremaneira. Assim, no primeiro caso a bolha é formada pelo processo de agitação, no segundo depende de destreza manual enquanto no terceiro há a preocupação de mantê-la entre 2 μL e 4 μL e precisão e exatidão melhor que 1%, para medida de ângulo de recuo e avanço, respectivamente.

Portanto, equipamentos didáticos existem e/ou são propostos continuamente, principalmente para a medida do ângulo que a gota de um líquido forma sobre uma superfície sólida. Esses equipamentos podem ser muito simples ou serem bastante precisos; contudo, o custo de construção ainda não é baixo. Assim, foi objetivo deste trabalho desenvolver protótipo de baixo custo para medida de ângulo de contato e avaliar seu desempenho.

Metodologia

Para a construção do protótipo foi considerado, além do baixo custo, a possibilidade de adaptação de equipamentos convencionais, ou seja, já existentes em laboratórios para ensino das disciplinas básicas. No presente caso, optou-se por microscópio óptico e adaptação mecânica produzida em projeto específico, como será descrito no item Resultados e Discussão. O uso de microscópio óptico permite uma boa visualização da gota produzida e, se necessário for, exposição em microcomputador (aula demonstrativa) ou obtenção de fotografia, para melhoria da precisão da medida. A gota foi obtida com duas seringas distintas: microsseringa, ou seja, seringa de cromatografia, que é adequada à medida em equipamentos comerciais e em seringa descartável para aplicação de insulina; esta última seringa é aqui denominada didática. A microsseringa (Hamilton Co., EUA) tem volume total de 10 μL e precisão de 100 nL enquanto a seringa didática tem volume total de 0,3 mL e precisão de 10 μL . As gotas foram produzidas com água e, eventualmente, compostos orgânicos em larga faixa de polaridade. Quando necessário, a gota foi fotografada usando câmera digital (Sony Co., Modelo DSC-W35) e as figuras do ângulo de contato foram analisadas usando o programa Solid Edge®, versão 11, Siemens, Alemanha.

As amostras para testes do ângulo de contato correspondem a filmes finos depositados sobre silício (<100>, resistividade 10-20 $\Omega\cdot\text{cm}$, tipo P, Silicon Sense, EUA). Estes filmes foram produzidos em equipamento de deposição por plasma adequado para a obtenção de filmes adsorventes [14]. Os reagentes utilizados são compostos orgânicos fluorados (metilnonafluoroisobutiléter – HFE 7100®, 3M, EUA) [15] e organo-silanos (hexametildissilazana - HMDS, Hoechst, EUA e tetraetilortossilicato – TEOS, Merck, EUA) [16,17], todos grau industrial. Estes filmes foram usados por permitir variação no ângulo de contato com água e com compostos orgânicos em larga faixa de polaridade.

A metodologia para determinação do desempenho do protótipo usou, para comparação, equipamento comercial (Ramé Hart, EUA) já utilizado anteriormente com amostras semelhantes às testadas nesse trabalho [18]; ressalte-se, contudo, que em tal equipamento o volume da gota de teste é normalmente utilizado de 4 μL ou 8 μL , para determinar ângulos de avanço e recuo. Também se considerou que a medida, nos dois casos, é manual e, portanto, dependente do operador. Assim, os testes foram feitos com operadores diferentes e injeções diferentes, o que gerou conjuntos de dados distintos, como apresentado na Tabela 1, sempre comparando as condições com equipamento e seringa comercial e o operador 1, condição considerada padrão. Um grupo menor de amostras também foi medida uma segunda vez, mas com intervalo de vários meses em relação à primeira medida. A vantagem dessa abordagem é que permite verificar se o operador não modificou significativamente seu procedimento ao longo do tempo.

Esse trabalho utilizou como condição de contorno os 12 princípios de Engenharia Verde, assim, os reagentes são ambientalmente corretos e utilizados em pequenas quantidades, podendo ser descartados sem qualquer tratamento.

Tabela 1 – Parâmetros considerados no teste do equipamento proposto e conjunto de dados gerados.

Condições de teste nº	Operador	Tipo de seringa	Volume da seringa (µL)	Equipamentos utilizados
1 (padrão)	1	Comercial	8	Comercial
2	2	Comercial	8	Comercial
3	1	Comercial	8	Desenvolvido
4	1	Didática	10	Desenvolvido
5*	1	Didática	10	Desenvolvido

* segunda medida, com intervalo de seis meses em relação à primeira.

Resultados e Discussão

Este item inicia-se com considerações sobre o protótipo construído e, a seguir, sobre o desempenho conseguido.

Protótipo construído

Como parte óptica, o protótipo utilizou um modelo antigo de microscópio da Heerbrugg (M5-21963, Suíça). Esse sistema, cuja foto encontra-se na Figura 1, tem ampliação de 60 até 500 vezes e posicionamento da objetiva normal ao porta-amostra. A vantagem desse conjunto é que a amostra é iluminada externamente e por transmitância, ou seja, a luz incide em um espelho e é espalhada no porta-amostra, que é translúcido e removível, para evitar interferências com a focalização da amostra (ver Figura 1A). A iluminação é natural, mas pode-se utilizar iluminação artificial, apenas mudando a posição do espelho e inserindo-se fonte de luz (ver Figura 1B). Nesta configuração, o sistema não permite avaliação do perfil da gota, como é necessária para a determinação do ângulo de contato.

As mudanças efetuadas consideraram possibilidade de focalização de imagem no espelho utilizado para iluminação externa (ver detalhe na Figura 1B) pela remoção do porta-amostra. Assim, o porta-amostra foi retirado e um conjunto formado por iluminação e apoio para amostra foi adicionado, tornando-se um compartimento para testes da amostra, conforme apresentado na Figura 2. Nesse caso, a iluminação é feita com lanterna, com lâmpada de LED, diâmetro da lente de 15 mm (mini lanterna de 1 led e alta intensidade, com tamanho total de 9,5 cm por 2 cm, Luxeon, Philips Co., EUA), suportada mecanicamente. As vantagens do uso de lanterna e lâmpada de LED são a mobilidade e a intensidade luminosa obtida com pequena dimensão, respectivamente. As distâncias entre iluminação, apoio de amostra e espelho foram determinadas experimentalmente. Também se pode notar que o arranjo é portátil e facilmente desmontável. A Figura 3 apresenta gotas obtidas com o arranjo descrito e filmes a base de HFE®.

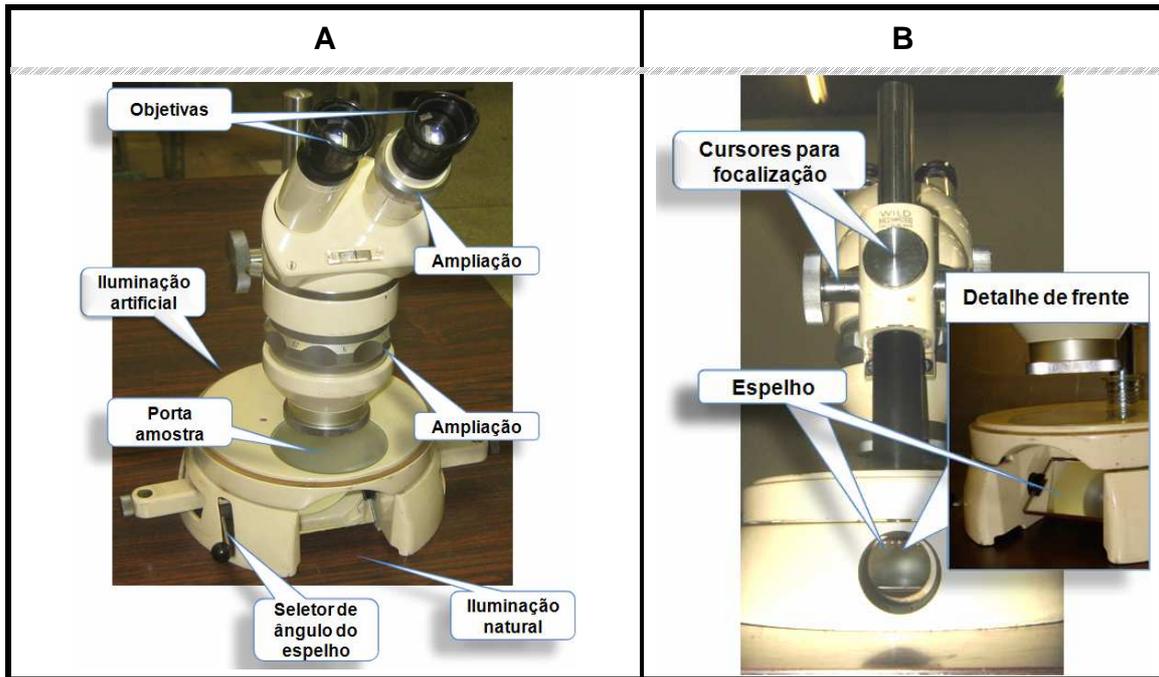


Figura 1 – (A) Foto do microscópio óptico utilizado, (B) porta para iluminação artificial e detalhe do porta-amostra.

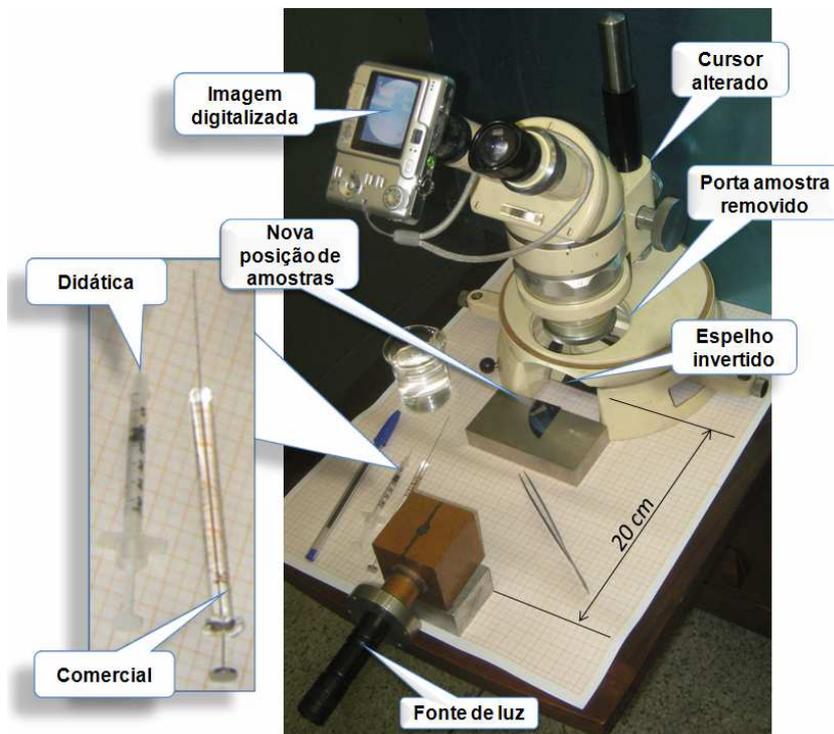


Figura 2 – Foto da modificação do microscópio e novo arranjo para medidas. Detalhe das seringas utilizadas.

Portanto, o conjunto é útil para medida do ângulo da gota com a superfície, como a boa resolução das imagens nas fotos da Figura 3 indica. Além disso, é possível obter imagens tanto com ângulos pequenos como altos, como demonstrado na Figura 3.

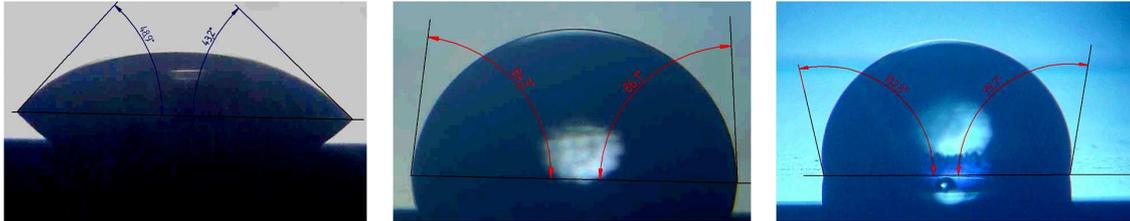


Figura 3 – Gotas obtidas com o arranjo esquematizado na Figura 2 e filmes a base de HFE® (aumento de 120X).

Desempenho do Protótipo

Os principais resultados obtidos com essa configuração são apresentados na Tabela 2. É importante observar que uma variação de 5° (variação de 5% a 10% em relação ao esperado) na medida não é incomum, mesmo usando equipamento comercial, porque a operação é manual, e, no caso do equipamento comercial, o valor do ângulo é determinado apenas visualmente e durante a medida [18]. Neste contexto, um máximo de 17 amostras, num universo de 44, apresentou valores maiores que 10%; contudo, a metade dessas amostras apresenta desvio menor ou igual a 15% (8 amostras). Portanto 62 % de amostras apresentaram valores semelhantes nos dois equipamentos e, para feitos didáticos, 80% apresentaram bons valores. A escolha de 15% como valor aceitável didaticamente devem-se aos resultados obtidos com o operador 2, isto é pessoa sem treinamento prévio, que será comentado posteriormente.

A maior porcentagem de amostras com valores distintos do comercial em 10% ou mais ocorreu com o operador 2 e equipamento comercial, ou seja, demonstra a dificuldade de um aluno não afeito ao uso de tal equipamento. A segunda maior dispersão (44%) ocorre na condição 5, muito provavelmente porque as amostras guardadas por longos períodos podem sofrer variações de superfície, o que pode alterar significativamente o ângulo. Por fim, as outras duas condições apresentam valores perto da média de 80% de valores adequados (23% na condição 3 e 25% na condição 4). Assim, a utilização de seringas inadequadas provavelmente não é crítico para definir o desempenho da medida.

Tabela 2 – Ângulos de contato obtidos com equipamento comercial, equipamento desenvolvido e respectivas condições de teste de acordo com a Tabela 1

Ângulo de contato (°) Equipamento:		Filmes a base de	Condição de teste	Variação apresentada em relação à condição 1 [padrão] (%)
Comercial	Desenvolvido			
90,5	79,0	HFE	2	14
99,5	80,0	HFE	2	22
112,0	93,0	HFE	2	19
90,5	61,0	HFE	3	39
99,5	95,5	HFE	3	4
112,0	101,3	HFE	3	10
90,5	89,1	HFE	4	1,6
99,5	94,8	HFE	4	5
112,0	96,3	HFE	4	15
56,0	78,0	TEOS	2	33
75,0	74,0	TEOS	2	1,3
78,0	77,0	TEOS	2	1,3
85,8	59,0	TEOS	2	37
97,5	87,0	TEOS	2	11
99,0	89,0	TEOS	2	11
101,5	95,0	TEOS	2	7
103,0	91,0	TEOS	2	12
103,5	72,0	TEOS	2	36
89,5	93,0	TEOS	2	4
56,0	57,0	TEOS	3	1,7
75,0	77,3	TEOS	3	3
78,0	91,7	TEOS	3	16
85,8	85,2	TEOS	3	0,6
97,5	98,4	TEOS	3	0,9
99,0	103,8	TEOS	3	5
101,5	98,3	TEOS	3	3
103,0	100,4	TEOS	3	3
103,5	89,5	TEOS	3	15
89,5	93,8	TEOS	3	5
56,0	62,7	TEOS	4	11
75,0	78,9	TEOS	4	5
78,0	99,3	TEOS	4	24
85,8	79,4	TEOS	4	8
97,5	101,6	TEOS	4	4
99,0	97,2	TEOS	4	1,9
101,5	98,5	TEOS	4	3
103,0	108,2	TEOS	4	5
103,5	97,2	TEOS	4	6
89,5	96,3	TEOS	4	7
88,9	84,6	HMDS	5	5
92,4	86,2	HMDS	5	7
91,2	93,7	HMDS	5	3
92,6	79,1	HMDS	5	16
103,3	91,8	HMDS	5	12

A Figura 4 apresenta os valores do ângulo de contato obtido em equipamento desenvolvido em função do ângulo de contato no equipamento comercial. Para melhor visualização, a figura também separa os dados de acordo com as condições de teste e variação máxima esperada. Assim, a Figura 4A apresenta, através de cores distintas, as condições de teste (ver Tabela 1) e, também, através de reta, o valor esperado se não ocorresse diferenças entre equipamento comercial (ângulo de contato esperado) e desenvolvido (ângulo de contato obtido). É possível observar na figura que a condição 2 (operador inexperiente) apresenta valores sistematicamente menores que o esperado e constitui, como já comentado, o maior erro relativo do conjunto de medidas; portanto, considerou-se que em um experimento didático uma variação de 15% seria aceitável uma vez que o comportamento médio das superfícies ainda seria compreendido. A Figura 4B apresenta os mesmos valores, mas indicando com duas retas a região em que ocorre um erro menor ou igual a 5°. É possível observar que a maioria dos resultados mantém-se internamente à região delimitada pelas retas enquanto os externos parecem corresponder a valores com grande dispersão, o que pode ser devido a erros espúrios, por exemplo, uso de gota muito maior que 10 µl.

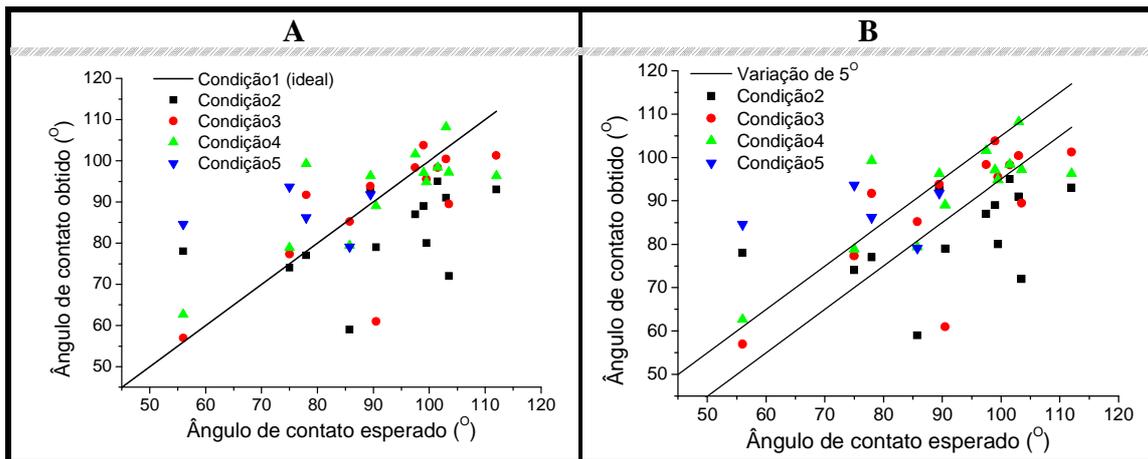


Figura 4 - Valores dos ângulos de contato para equipamento desenvolvido em função de equipamento comercial. As cores distintas definem condições de teste e a reta corresponde a (A) nenhuma variação ou à (B) região onde as variações estão de acordo com o esperado para medidas obtidas manualmente.

Conclusões

Este trabalho propôs-se a criar um protótipo de baixo custo para medida de ângulo de contato. O arranjo construído utiliza sistema óptico sem interferir significativamente na configuração deste, ou seja, o sistema pode ser rapidamente revertido para observação de amostras.

O desempenho obtido é compatível com resultados observados em equipamento comercial, mesmo se o volume da gota for deliberadamente alto. Por fim, o sistema é adequado para a medida tanto de ângulos baixo como altos, próximos a 90°.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro. À Yuri Gerbovic, pelas medidas de ângulos de contato.

Referências

- [1] Shaw, D.J. (1975), *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*, São Paulo: Edgard Blücher.
- [2] Atkins, P.W. (2006), *Physical Chemistry*, Oxford: Oxford Univ. Press. 8th ed.
- [3] Shoemaker, D.P., Garland, C.W. (1981), *Experiments in Physical Chemistry*, New York: McGraw-Hill, 4th ed.
- [4] Rabockai, T. (1979), *Físico-química de superfícies*, Washington: Organização dos Estados Americanos.
- [5] Coelho, L.F.S. (2002), “Uniformidade e Diversidade no Ensino da Física Básica: os Cursos de Física para Biologia, Desenho Industrial e Farmácia, *Rev. Bras. Ensino Fís.*, v. 24, n. 1, Mar.
- [6] Duncan, G (1968), *Physics for biologists*, Oxford: Blackwell Scientific.
- [7] Hughes, D.O., Latham, J.L. (1968), *Physics for chemists and biologists*, London: Butterworths,
- [8] <<http://www.abeq.org.br/enbeq/arquivos/Relatorio%20Final%20GT-2.doc>>, acesso em 28 de junho de 2010.
- [9] Adamson, A.W., Gast, A.P. (1997), *Physical chemistry of surfaces*, New York: Wiley, 6th ed.
- [10] Bruschi, L., Mistura, G. (2009), “Adsorption Within and On Regularly Patterned Substrates”, *J Low Temp Phys*, v. 157, p. 206–220.
- [11] Silva, J.P.P., Veras, M.M., Leite, J.Y.P. (2007), “Determinação de ângulos de contato usando aparato didático”, *II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica*, João Pessoa, Nov, disponível em:
<http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080220_105742_MINE-006.pdf>, acesso em 28 de junho de 2010
- [12] Plese, A., Bombonatti, P.E., Scaranelo, R.M., Bombonatti, R., Bombonatti,

J.F.S. (2003), "Determinação do ângulo de contato dos novos tipos de gessos vazados sobre quatro tipos diferentes de elastômeros", *Rev. Odontológica de Araçatuba*, v. 24, n. 1, p. 18-21, Janeiro/Julho.

- [13] Pires, M., Azevedo, C.M.N., Ramos, C.Z., Canalli, V.M. (2009), "Caracterização de eletrodos de difusão de gás de células a combustível do tipo membrana trocadora de prótons", *Matéria*, v. 14, n. 4, p. 1121-1133.
- [14] Lima, R.R., Carvalho, R.A.M., Carvalho, A.T., Simões, E.W., Silva, M.L.P. (2009), "Adsorbent new materials and composites produced in a single step", *Sensors and Actuators. B: Chemical*, v. 137, p.185-194.
- [15] Lima, R.R., Hernandez, L.F., Carvalho, A.T., Carvalho, R.A.M., Silva, M.L.P. "Corrosion resistant and adsorbent plasma polymerized thin film", *Sensors and Actuators. B: Chemical*, v. 141, p. 349-360.
- [16] Lima, R.R., Carvalho, R.A.M., Silva, L.M., Simões, E.W., Silva, M.L.P. (2009), "Single step process for particles surface modification or thin film composite production". *Sensors and Actuators. B: Chemical*, v. 137, p. 170-179.
- [17] Carvalho, R.A.M., Lima, R.R., Nascimento Filho, A.P., Silva, M.L.P., Demarquette, N.R. (2005), "Plasma polymerized TEOS films for nanochannels formation and sensor development" *Sensors and Actuators B: Chemical, Proceedings of the Tenth International Meeting on Chemical Sensors*, v. 108, i. 1-2, p. 955-963, July.
- [18] Lima, R.R., Carvalho, R.A.M., Nascimento Filho, A.P., Silva, M.L.P., Demarquette, N. R. (2005), "Production and deposition of adsorbent films by plasma polymerization on low cost micromachined non-planar microchannels for preconcentration of organic compound in air" *Sensors and Actuators. B: Chemical*, v. 108, p. 435-444.

Contato

Leonardo Frois Hernandez, doutorando da Escola Politécnica da USP e professor da Universidade Mogi das Cruzes, lfh@lsi.usp.br, fone 11-30919726.

Walter Pichi jr., mestrando no Programa de Mestrado em Tecnologia, Centro Paula Souza, professor da ETEC São Paulo e Universidade Cidade de São Paulo, Jrww01@gmail.com, fone 11-3322-2217.

Roberto da Rocha Lima, doutor em Engenharia e especialista de laboratório do Instituto de Física da USP, rrlima@if.usp.br, fone: 11- 3091-6813

Maria Lúcia Pereira da Silva, doutora em Físico-Química e professora plena da FATEC/SP, no curso de Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos, malu@lsi.usp.br, fone 11-3322-2217.