

ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS A PARTIR DE POLIESTIRENO RECICLADO  
EM SOLUÇÃO: ESTUDO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
DE PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS**

Rafaela Gonçalves  
149917

Orientador: Carlos Pérez Bergmann  
Coorientador: Antonio Shigueaki Takimi

Julho de 2014

## Agradecimentos

Agradeço aos amigos e colegas da graduação pela convivência e parceria, que tornaram mais leves os períodos de histerismo pré-avaliações a cada final de semestre.

Ao LACER e ao professor Bergmann pelo período de Iniciação Científica e por toda a estrutura oferecida à realização deste trabalho.

Ao Antonio Takimi pela orientação, paciência e amizade, desde a Iniciação Científica, sempre compartilhando generosamente seu vasto conhecimento sobre os mais diversos temas, comigo e com os demais colegas com quem convive.

À Lauren Carus, que construiu algumas das imagens utilizadas neste trabalho, e ao Ramaugusto Vieira pelo apoio na elaboração e construção do aparato para o teste de atrito hidrodinâmico.

Aos colegas da Gerdau, pela compreensão e apoio para que eu tivesse o tempo necessário para concluir este trabalho.

Por fim, porém o mais importante, gostaria de agradecer especialmente à minha mãe, Ivone Pradella, que em todas as etapas da minha vida deu todo o suporte que foi possível, se sacrificando e abrindo mão de muitas coisas em sua vida para que eu pudesse seguir em frente em busca dos meus sonhos. Esta vitória também é dela.

## Sumário

Resumo.....	3
1. Introdução .....	4
2. Objetivo Geral .....	7
2.1. Objetivos específicos.....	7
3. Limitações do trabalho.....	8
4. Revisão Bibliográfica .....	9
4.1. Tensões interfaciais entre sólidos, líquidos e gases.....	9
4.1.1. Interações entre superfícies.....	9
4.1.2. Ângulo de Contato .....	10
4.1.3. Histerese do ângulo de contato .....	10
4.1.4. Molhabilidade .....	11
4.1.5. Os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter .....	11
4.2. Superhidrofobicidade e o Efeito Lótus.....	13
4.3. Regulação para Eficiência Energética Naval.....	15
4.3.1. MARPOL - International Convention for the Prevention of Pollution from Ships ....	16
4.4. Lubrificação por ar para redução do atrito hidrodinâmico.....	17
5. Materiais e Métodos .....	19
5.1. Fluxograma.....	19
5.2. Preparação dos substratos.....	20
5.3. Preparação das soluções de poliestireno.....	20
5.4. Produto utilizado como referência .....	20
5.5. Deposição do revestimento de referência.....	21
5.6. Deposição do revestimento de PS .....	21
5.7. Aplicação do silano.....	21
5.8. Análise de Imagens.....	22
5.8.1. Lupa.....	22
5.8.2. Ângulo de contato .....	22
5.8.3. Ângulo de Rolamento.....	22
5.9. Medida de rugosidade .....	22
5.10. Medição da força de atrito hidrodinâmico .....	23
6. Resultados .....	25
6.1. Análise de Imagens.....	25
6.1.1. Lupa .....	25
6.1.2. Ângulo de contato .....	27

6.1.3. Ângulo de rolamento .....	29
6.1.4. Avaliação do atrito hidrodinâmico .....	32
7. Conclusões.....	34
8. Trabalhos futuros .....	35
9. Bibliografia .....	36

## Resumo

A biomimética é a ciência que estuda as estruturas biológicas e suas funções, com o intuito de compreender o comportamento e reproduzir suas características em outros materiais. O efeito Lótus é um bom exemplo disso. A folha de Lótus possui uma superfície que repele a água, fazendo com que as gotas rolem sobre ela, tornando-a auto-limpante. Este comportamento deve-se à morfologia de sua superfície, que combina micro e nanorugosidades que agem sinergicamente, potencializando o efeito da hidrofobicidade. Superfícies superhidrofóbicas tem aplicações tecnológicas diversas, servindo para a produção de superfícies auto-limpantes, anti-corrosão, anti-congelante, anti-wetting, entre outras. Para a indústria naval, revestimentos superhidrofóbicos também impedem a formação de bioincrustação nas superfícies submersas, diminuindo custos com manutenção e também causando menor arrasto hidrodinâmico, economizando combustível. Este trabalho propôs-se a estudar a obtenção de um revestimento superhidrofóbico feito a partir de poliestireno (PS) reciclado, estudar suas propriedades para aplicação tecnológica e testar em escala de laboratório a eficácia na redução da resistência de atrito ao movimento quando aplicado em cascos de navios. Observou-se que é possível produzir revestimentos superhidrofóbicos de forma simples e com baixo custo, e constatou-se uma redução de 25% na força de atrito hidrodinâmico para superfícies revestidas com o revestimento desenvolvido.

**Palavras chave:** superhidrofobicidade, efeito lótus, biomimética.

## 1. Introdução

Não é de hoje que se busca inspiração na natureza para reproduzir propriedades que são tecnologicamente interessantes e úteis ao dia-a-dia. A biomimética é ciência que estuda as estruturas biológicas e suas funções, com o objetivo de reproduzi-las e assim desenvolver ou aperfeiçoar novas soluções de engenharia. O efeito lótus é um bom exemplo de como o homem se inspirou na natureza para compreender e reproduzir uma propriedade importante – a superhidrofobicidade.

As folhas de lótus apresentam a característica peculiar de repelir a água. As gotas do líquido que caem sobre as folhas se mantêm esféricas – não aderem à superfície – e rolam, quando inclinadas, englobando e carregando qualquer possível sujeira que esteja no caminho, conferindo às folhas características auto-limpantes.

Este comportamento surge devido à morfologia da superfície, que apresenta microrugosidades e nanorugosidades interagindo sinergicamente. Segundo Michael Nosonovsky et. al. (Nosonovsky & Bhushan, 2009), para que uma superfície seja superhidrofóbica, duas coisas são necessárias: primeiro, a superfície deve apresentar baixa energia de superfície (ou seja, deve ser inicialmente hidrofóbica) e segundo, a superfície deve ser rugosa.

Quando uma superfície superhidrofóbica é imersa completamente em água, ar fica enclausurado em seus poros, criando pacotes de ar entre a superfície e a água. Isto tem como consequência a diminuição da força de arraste na superfície, possibilitando diminuir o consumo de combustível em embarcações, por exemplo (Rothstein, 2010).

Para se ter uma ideia um navio suezmax, utilizado pela Petrobrás no transporte de petróleo cru, e que tem capacidade de carga de cerca de um milhão de barris de petróleo, gasta em torno de 69 toneladas de óleo combustível por dia (Petrobrás, 2014). Neste contexto, a aplicação de um revestimento superhidrofóbicos nos cascos de navios poderia diminuir os custos com combustível.

Além disso, há a questão das emissões atmosféricas. A MARPOL (abreviação para “*marine pollution*”) – Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios – uma das mais importantes convenções ambientais internacionais, em maio de 2013 aprovou emendas às regulações do anexo VI da convenção MARPOL quanto à regulação para eficiência energética dos navios. Esta resolução torna obrigatório, para todos os navios novos, o cálculo de um índice de eficiência energética do projeto (Energy Efficiency Design Index – EEDI), que deverá obedecer a limites pré-estabelecidos, e também torna obrigatória a existência de um plano de gestão de

eficiência energética (Ship Energy Efficiency Management Plan – SEEMP) para todos os navios. (IMO - International Maritime Organization, 2011)

O índice EEDI não é prescritivo quanto aos meios para se atingir a performance requerida, permitindo à indústria a livre escolha das tecnologias a serem utilizadas no projeto dos navios. Ou seja, desde que o nível de eficiência energética exigido seja atingido, os projetistas e construtores estão livres para utilizar as soluções mais eficientes em termos de custo para entrar em conformidade com a regulamentação.

Tendo tudo isto em vista, este trabalho propõe-se a estudar a obtenção de um revestimento superhidrofóbico feito a partir de poliestireno (PS) reciclado e estudar suas propriedades para aplicação tecnológica.

A tecnologia desenvolvida pode auxiliar, por exemplo, as empresas proprietárias de navio e embarcações a atingir os níveis de redução de CO<sub>2</sub> estipuladas pela IMO (International Maritime Organization) O relatório “Second IMO GHG Study 2009” aponta que a redução do atrito hidrodinâmico é um dos maiores fatores a serem considerados neste quesito, podendo contribuir em até 20% de redução das emissões de carbono pelos navios. Diversos estudos apontam que a camada de deslizamento (interface ar/água) criada por um revestimento superhidrofóbico pode reduzir significativamente o arrasto hidrodinâmico, o que gera uma redução no consumo de combustível da embarcação.

Os revestimentos superhidrofóbicos também impedem que ocorra a formação de bioincrustação nas superfícies submersas, fato este que se traduz em menores custos de manutenção e, no caso de navios, menor arrasto hidrodinâmico e menor consumo de combustível.

Em navios, embarcações e plataformas que operam em regiões sujeitas a formação e acúmulo de gelo, estes revestimentos poderão ser utilizados para se impedir a ocorrência deste fenômeno e por consequência os problemas a eles associados, como o aumento de peso, consumo de combustível e os aspectos de segurança da tripulação.

Além disso, como não há contato direto da água com a superfície, estes revestimentos poderão ser empregados para reduzir os custos de manutenção associados a problemas de corrosão em navios e estruturas offshore, especialmente na exploração das novas fronteiras como o pré-sal, onde as exigências sobre os materiais são extremas e requerem soluções inovadoras como esta.

Também, o aumento de produtividade de plataformas fixas e FPSO (floating, production, storage and offloading) têm demandado um aumento na eficiência dos processos de separação água-

óleo, onde os materiais superhidrofóbicos apresentam um grande potencial de gerar aumento de produtividade nesta operação.

Em resumo, o potencial econômico em termos de redução de custos operacionais e de manutenção que podem ser obtidos através da aplicação da tecnologia desenvolvida neste projeto são enormes.



## 2. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é investigar as características morfológicas e o desempenho de revestimentos superhidrofóbicos produzidas através de um produto comercial (referência), e mimetizar as principais características deste produto empregando uma solução polimérica formada de poliestireno reciclado e clorofórmio, visando a produção de revestimentos superhidrofóbicos através de um método simples e de baixo custo e avaliar o seu desempenho na redução do arrasto hidrodinâmico, diminuindo o consumo de combustível e aumentando assim sua eficiência energética. Paralelo a isto, também gera-se um aumento do ciclo de vida do PS utilizado na fabricação de copinhos, diminuindo a disposição destes polímeros em aterros.

### 2.1. Objetivos específicos

- Desenvolver conhecimento sobre a morfologia de superfícies superhidrofóbicas produzidas a partir de produto comercial a base de PP;
- A partir dos conhecimentos desenvolvidos, reproduzir superfícies com característica de superhidrofobicidade a partir de solução de PS reciclado;
- Caracterizar a superfície produzida;
- Testar em escala de laboratório eficácia na redução da resistência de atrito ao movimento quando aplicado em cascos de navios, como forma de aumentar sua eficiência energética, diminuindo a quantidade de combustível gasto.

### 3. Limitações do trabalho

- i) A camada de silano utilizada é oriunda de um produto comercial, projetada para um revestimento com topografia similar. A deposição de uma camada de silano de composição conhecida e por um método controlado pode contribuir para a identificação dos fatores que determinam o desempenho dos revestimentos;
- ii) Utilização de substratos de vidro, ao invés de substratos metálicos ou mesmo a superfície pintada de uma placa metálica, para tentar reproduzir as condições reais ao que o revestimento será submetido na prática;
- iii) Análise da topografia dos revestimentos através de rugosímetro convencional, o que pode causar danos a microestrutura dos revestimentos, por apresentarem estruturas delicadas e pouco resistentes (ex. Fibras);
- iv) Medição das forças de atrito hidrodinâmico em condições turbulentas, e em uma velocidade de fluxo constante e abaixo das velocidades normalmente presentes em embarcações convencionais;
- v) O goniômetro utilizado é muito simples e de difícil manuseio;
- vi) Inexistência de métodos padronizados para determinar a adesão deste tipo de revestimento ao substrato, por não se tratar de um filme contínuo.

## 4. Revisão Bibliográfica

### 4.1. Tensões interfaciais entre sólidos, líquidos e gases

#### 4.1.1. Interações entre superfícies

As superfícies dos corpos são regiões de fronteira que apresentam propriedades distintas das do interior do material. Por apresentarem inúmeras ligações incompletas, há um excesso de energia na superfície – esta energia em excesso é chamada energia de superfície ou tensão superficial,  $\gamma$ , e é medida em energia por área.

Na Figura 1 é possível observar que o número de primeiros vizinhos de um átomo no interior de um sólido é maior do que o número de primeiros vizinhos de um átomo na superfície. Este número também é diferente entre o interior do sólido e a interface sólido-líquido ou o interior do sólido e a interface sólido-gás ou entre o interior do líquido e a superfície líquido-gás.

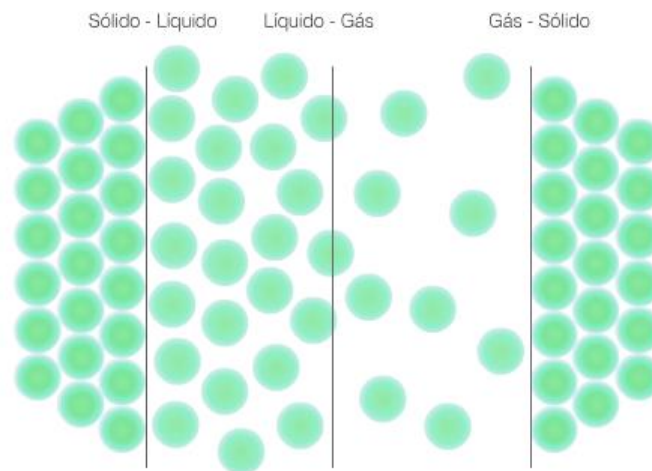


Figura 1 – Variação do número de coordenação dos átomos nas superfícies. Fonte: <http://www.cienciasdosmateriais.org/>

Para minimizar o número de moléculas com interações incompletas, ou seja, minimizar a energia superficial, os líquidos ajustam seu formato a uma esfera, forma que apresenta a menor área superficial possível - Figura 2.

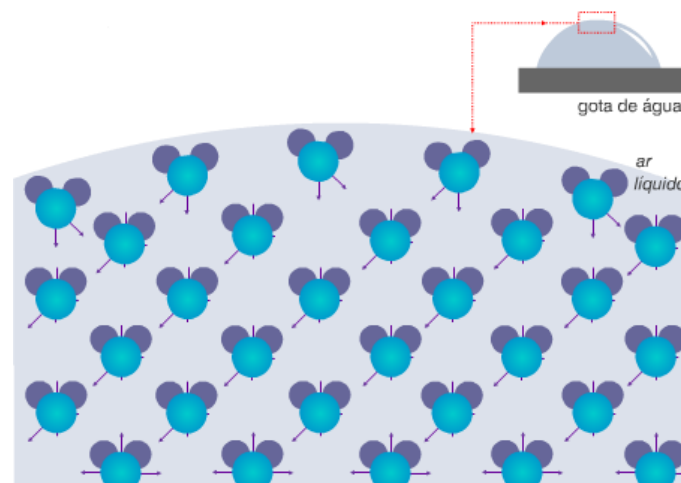


Figura 2 - Processo de encurvamento das superfícies líquidas pelo movimento de átomos da superfície para o interior do líquido. Fonte: <http://www.cienciasdosmateriais.org/>

#### 4.1.2. Ângulo de Contato

Considere-se uma gota d'água em contato com uma superfície sólida. Tem-se, então, 3 interfaces: sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor. A cada uma destas interfaces está relacionada uma tensão superficial –  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  e  $\gamma_{LV}$ .

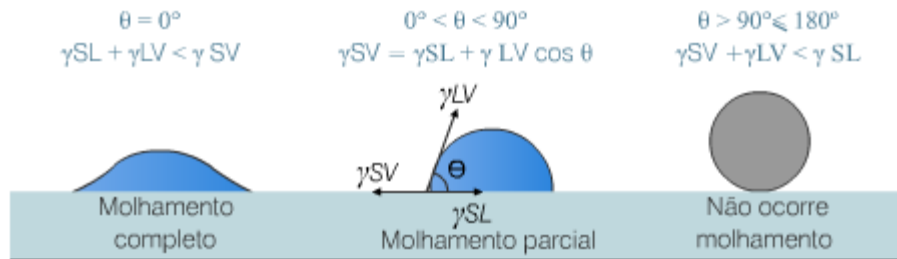


Figura 3 – Molhamento de uma superfície por um líquido. Fonte: adaptado de <http://www.cienciasdosmateriais.org/>

O balanço entre estas três forças interfaciais determina se uma gota depositada em uma superfície sólida irá se espalhar, formando um filme, ou permanecer no formato esférico, como uma gota, definindo assim a extensão da área de contato do líquido com a superfície.

Quando uma gota d'água é disposta sobre uma superfície sólida, as superfícies líquida e sólida entram em equilíbrio de energia a um ângulo característico, denominado ângulo de contato (CA) estático,  $\theta_0$ , dado pela equação de Young (Equação 1)

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Equação 1}$$

$\gamma_{SV}$  e  $\gamma_{SL}$  são as energias de superfície das interfaces sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente, e  $\gamma_{LV}$  é a energia de superfície da interface líquido-vapor.

Quanto maior for  $\theta_0$ , mais esférico é o formato da gota e portanto menor a capacidade de ela molhar a superfície.

A condição para a formação de filme em uma superfície lisa e plana é que, com isso, a energia seja diminuída, i.e.

$$S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + \gamma_{SV} > 0 \quad \text{Equação 2}$$

onde S é definido como poder de espalhamento. Quando uma superfície tem formato complexo, como a junção entre fibras, as gotas vão ser moldadas em formatos não esféricos, conforme elas tentam minimizar sua energia livre de superfície variando as áreas relativas das 3 interfaces, porém mantendo seu volume. O tamanho da gota irá determinar em que grau a energia gravitacional é também um fator controlador. Por exemplo, uma pequena gota de água repousando sobre uma superfície sólida e horizontal irá assumir um formato próximo a uma capa esférica, enquanto uma gota grande irá se espalhar ficando achatada pela gravidade (Shirtcliffe, et al., 2010).

#### 4.1.3. Histerese do ângulo de contato

Este conceito de um único ângulo de contato de equilíbrio é uma visão idealizada e não leva em conta a histerese do ângulo de contato e como a gota chega ao estado de repouso quando avançando ou retrocedendo na superfície. Para superfícies lisas e planas e água, o menor ângulo de contato possível é  $0^\circ$  (ainda que isto possa corresponder a vários valores de S) e o máximo ângulo de contato possível é provavelmente menor do que  $120^\circ$  e pode ser observado em fluoropolímeros, como PTFE (Teflon®). (Shirtcliffe, et al., 2010)

Como já mencionado, uma das características associadas à superfícies superhidrofóbicas é a tendência de as gotas d'água rolaem sobre a superfície muito facilmente. Denomina-se histerese do ângulo de contato como a diferença entre os ângulos de contato de avanço e de recuo de uma gota d'água que esteja se movendo em uma superfície inclinada. (Steigleder, 2010).

Segundo Carey, 1992 a histerese do ângulo de contato nada mais é do que uma consequência da heterogeneidade ou aspereza da superfície.

#### 4.1.4. Molhabilidade

A molhabilidade é a propriedade que mede a capacidade de um líquido de aderir completamente à superfície onde está depositado, formando um filme. Segundo Shirtcliffe, et al., uma superfície é considerada completamente hidrofílica quando o líquido forma um filme, sobre ela, e o ângulo de contato,  $\theta_0$ , é igual a  $0^\circ$ . Uma superfície completamente hidrofóbica é aquela onde é energeticamente desfavorável que uma gota ocupe parte da superfície, ou seja, tenha contato com a superfície, e isto corresponde a  $\theta_0 = 180^\circ$ . Todas as gotas que tiverem ângulos de contato entre estes dois valores são parcialmente molháveis. (Shirtcliffe, et al., 2010)

Classifica-se as superfícies em 4 categorias, conforme seu ângulo de molhabilidade:



Figura 4- Classificação das superfícies conforme a molhabilidade. Fonte: (Steigleder, 2010)

#### 4.1.5. Os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter

Os princípios básicos da superhidrofobicidade foram primeiro desenhados por Wenzel, em 1936 e por Cassie e Baxter em 1944.

Wenzel sugere que se a interface com o líquido segue os contornos de uma superfície rugosa, então o efeito da rugosidade deve ser o de enfatizar a tendência de molhabilidade intrínseca para cada filme formado ou melhorando o ângulo de contato. O ângulo de contato observado neste tipo de superfície é dado pela equação de Wenzel (Equação 6),

$$\cos\theta_e^W = r\cos\theta_e \quad \text{Equação 3}$$

onde o fator de rugosidade  $r$  é a razão entre a área superficial real e a área superficial de sua projeção horizontal (área superficial aparente), e  $\Theta_e$  é o ângulo de contato de equilíbrio em uma superfície lisa e plana do mesmo material. A contribuição da rugosidade está contida em  $r$  e o efeito da química de superfície em  $\Theta_e$ .

Cassie e Baxter, entretanto, sugerem que pode ser energeticamente favorável para um líquido se manter suspenso nos topos das rugosidades, de forma que a gota repouse sobre uma superfície composta pelos topos sólidos da rugosidade da superfície e pacotes de ar contidos entre estes. O ângulo de contato é dado então pela média ponderada dos cossenos dos ângulos de contato sobre sólido e ar, conforme a equação

$$\cos \theta_e^C = \varphi_s (\cos \theta_e) + (1 - \varphi_s) \cos \theta_X \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $\varphi_s < 1$  é a fração da superfície presente nos topos das protuberâncias da superfície e  $(1 - \varphi_s)$  é a fração que corresponde aos pacotes de ar,  $\theta_X$  é o ângulo de contato no ar, nos espaços entre as protuberância, e assume-se que seja  $180^\circ$ . Isto sempre leva a um aumento no ângulo de contato quando a gota repousa sobre os espaços com ar enclausurado. Entretanto, se estes espaços estiverem previamente preenchidos por água, então  $\theta_X$  é  $0^\circ$  e o ângulo de contato decresce ficando abaixo daquele que teria se a superfície fosse lisa.

As duas equações podem ser combinadas para produzindo uma equação mais geral que atenda à situação em que as áreas em contato com a gota não são lisas.

$$\cos \theta_e^{CW} = \varphi_s r (\cos \theta_e) + \varphi_s - 1 \quad \text{Equação 5}$$

Rugosidade adicional à superfície irá impactar no ângulo de qualquer líquido, com ângulos de contato maiores do que  $90^\circ$  em superfícies lisas sempre aumentando (exceto nos casos que as cavidades da rugosidade já esteja preenchida por líquido) e aqueles que tem ângulo menor do que  $90^\circ$  em superfícies lisas podendo seguir por qualquer direção. Normalmente as superfícies que seguem o regime de total molhabilidade de Wenzel são pegajosas e as gotas d'água tendem a aderir à superfície; aquelas que seguem o regime de Cassie e Baxter são escorregadias e permitem que as gotas rolem mais facilmente do que numa superfície lisa equivalente.

No entanto, é possível obter superfícies pegajosas no regime Cassie e Baxter, usando uma superfície com alta histerese de ângulo de contato intrínseca. A combinação dos estados Cassie e Baxter/Wenzel pode também ter alta histerese já que a área interfacial entre sólido e líquido pode ser ao menos tão larga quanto numa superfície lisa. Por esta razão, a histerese de ângulo de contato não é uma medida do estado de molhabilidade da superfície.

A Figura 5 mostra esquematicamente os estados de molhabilidade de Wenzel (a), Cassie Baxter (b) e a combinação dos dois estados (c).

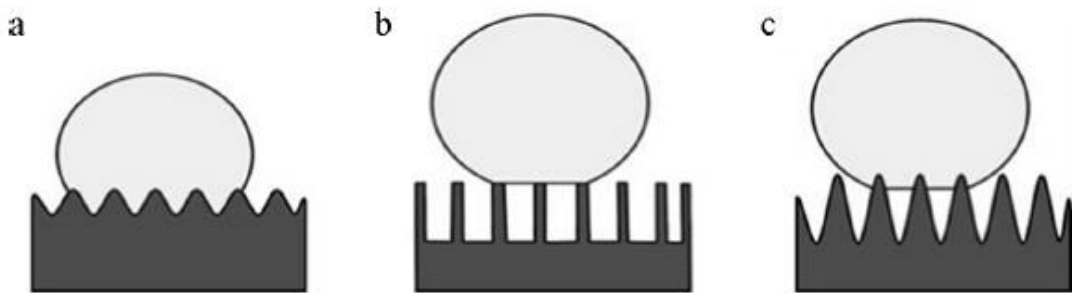


Figura 5- (a) modelo de Wenzel, (b) modelo de Cassie-Baxter e (c) modelo combinado Cassie-Baxter/Wenzel. Fonte: (Shirtcliffe, et al., 2010)

Com mais e mais pesquisadores tendo interesse por este campo, hoje são conhecidos um grande número de métodos para reproduzir as características morfológicas de superfícies superhidrofóbicas, usando tanto meios caros e complexos quanto meios simples e baratos para obter grandes ângulos de contato e baixa histerese. O número de artigos sobre superfícies superhidrofóbicas publicados entre 2006 e 2007 é maior do que o dobro do número total de artigos publicados anteriormente, demonstrando um alto nível de interesse nesta área para diversas formas de uso; desde pesquisa básica até desenvolvimento de aplicações tecnológicas como superfícies auto-limpantes, anti-fog ou anticorrosivas. (Roach, et al., 2008).

#### 4.2. Superhidrofobicidade e o Efeito Lótus

O efeito lótus envolve superhidrofobicidade e propriedade auto-limpante. A superhidrofobicidade é o melhoramento das propriedades hidrofóbicas devido à rugosidade da superfície. Uma superfície inicialmente levemente hidrofóbica, com um ângulo de contato com a água  $\Theta > 90^\circ$ , se torna muito hidrofóbica depois de inseridas rugosidades, e pode apresentar um ângulo de contato de aproximadamente  $180^\circ$ . De acordo com a definição, uma superfície é superhidrofóbica quando apresenta um ângulo de contato com a água  $\Theta > 150^\circ$ . (Nosonovsky & Bhushan, 2009)

As folhas de Lótus sagrada apresentam a característica de repelir as gotas d'água. As gotas rolam sobre a superfície em esferas com ângulo de contato muito maior do que numa superfície lisa de PTFE. Conforme as gotas rolam pela folha, elas englobam e transportam pó e sujeiras da superfície, deixando as folhas limpas; isto ficou conhecido como Efeito Lótus®.

As folhas alcançam este efeito através da criação de uma superfície que seja rugosa e hidrofóbica. A combinação de rugosidade micrométrica (vales e montanhas) e a presença de uma camada de cera em escala nanométrica agem sinergicamente reduzindo a adesão das gotículas d'água na superfície. A baixa energia de superfície proveniente da cera mais o aprisionamento de ar entre as reentrâncias e saliências da superfície geram o efeito da superhidrofobicidade, onde o ângulo de contato com água muito alto e as gotas rolam facilmente, tornando a superfície auto-limpante.

Na Figura 6 observa-se a foto de uma gota sobre a superfície de uma folha de Lótus. A Figura 7 mostra imagens de MEV evidenciando a estrutura de picos e vales recoberta por cera. O ângulo de contato na folha de Lótus chega a  $161^\circ$  (Guo & Liu, 2007).



Figura 6- Imagem de uma gota sobre a superfície da folha de Lótus. Fonte: <http://www.olharnano.com/artigos/4001/63001/O-efeito-L%C3%B3tus>

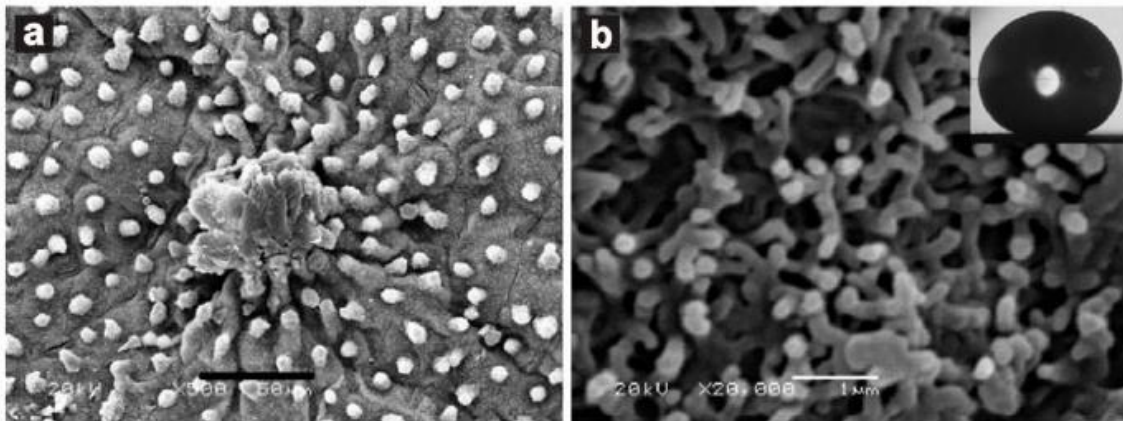


Figura 7- Imagens de MEV da superfície de uma folha de Lótus. Fonte: (Guo & Liu, 2007)

Outra planta aquática que apresenta superhidrofobicidade é a *Salvinia Molesta* (Figura 8), planta nativa do sudeste brasileiro.



Figura 8- Imagem da planta *Salvinia Molesta*. Fonte: (University of Connecticut, 2014)



Esta planta apresenta uma estrutura de superfície bastante interessante. É composta por muitos pêlos que contêm em seu topo uma espécie de gaiola, semelhante a um batedor de ovos (Figura 9). O topo da estrutura da gaiola é liso e hidrofílico, sem cristais de cera, já o restante da estrutura é hidrofóbico, recoberto por milhares de cristais de cera. Desta forma, as gotículas ficam presas no topo da estrutura (parte hidrofílica), porém não molham o restante da estrutura, que é hidrofóbica, fazendo com que as gotas fiquem suspensas sobre uma camada de ar e, sob o efeito da gravidade, rolem. (Steigleder, 2010)

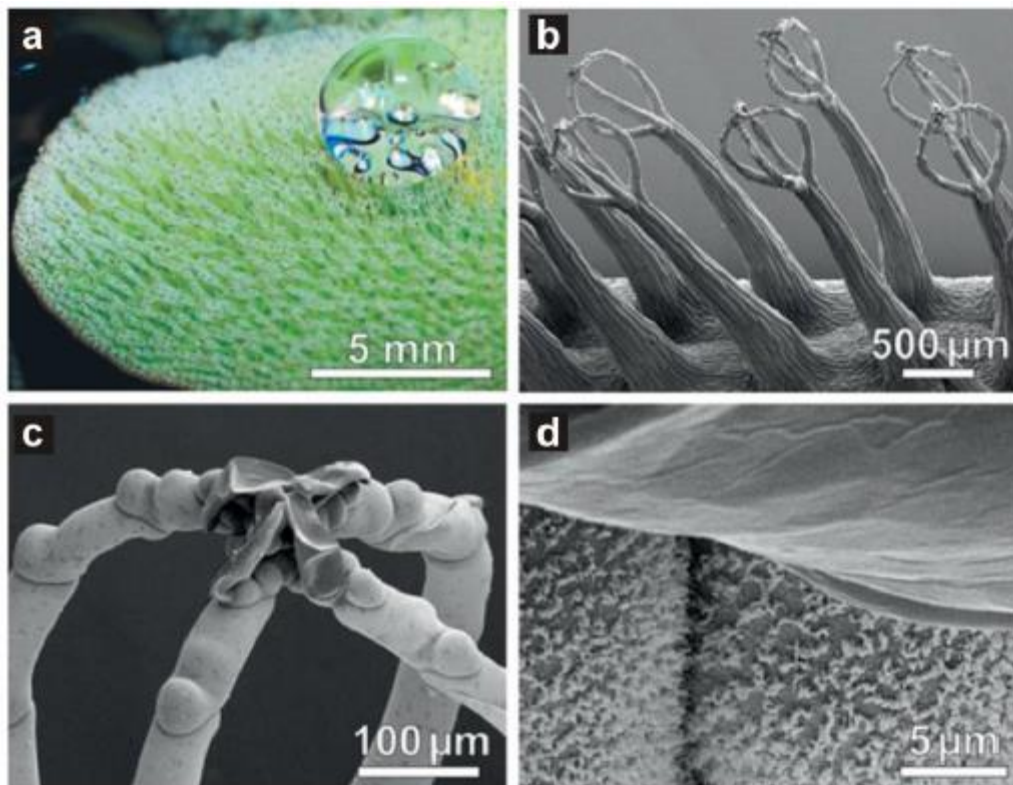


Figura 9- Fotografia e imagens de MEV da estrutura da superfície das folhas da planta *Salvinia Molesta*. (a) gota depositada sobre a superfície da planta; (b) estrutura da ponta das hastes que recobrem a folha; (c) junção dos pelos da haste; (d) aproximação mostrando os cristais de cera que recobrem a estrutura, com exceção da parte superior. Fonte: (Barthlott, et al., 2010)

#### 4.3. Regulação para Eficiência Energética Naval

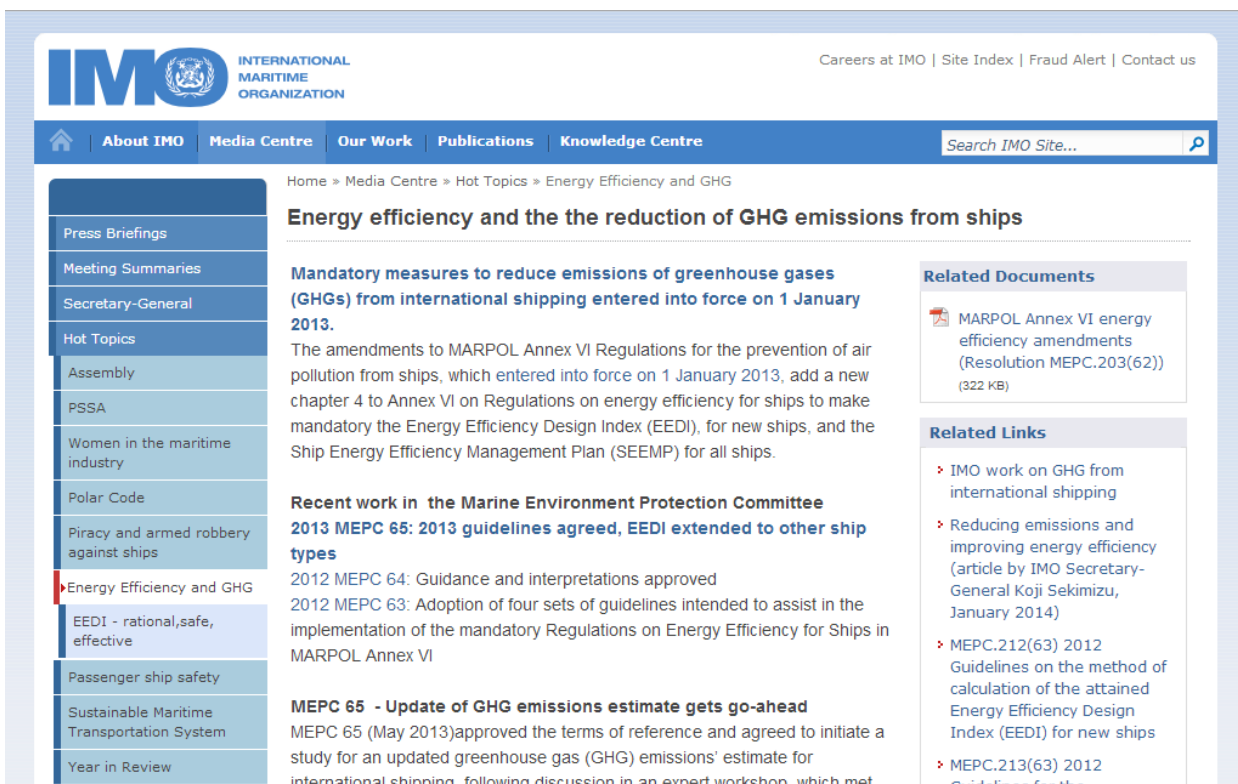
No atual cenário mundial é cada vez maior a preocupação com o meio ambiente, e o tema mudanças climáticas tem ganho grande visibilidade nos últimos anos. Cada vez mais os países têm adotado políticas e ações para a diminuição da emissão dos gases de efeito estufa.

Em julho de 2014, EUA e China, os dois maiores emissores de gases de efeito estufa, anunciaram planos para a redução na emissão de CO<sub>2</sub>, o que foi visto como um grande indicador de avanço para as negociações sobre o clima. (Thomson Reuters, 2014)

Na Figura 10, fica evidente a presente e cada vez maior preocupação também da cadeia marítima com o meio ambiente, promovendo ações para a melhoria da eficiência energética no setor e a diminuição da emissão dos gases de efeito estufa (GHG).

**“Mandatory measures to reduce emissions of greenhouse gases (GHGs) from international shipping entered into force on 1 January 2013.”**

**“2013 MEPC 65: 2013 guidelines agreed, EEDI extended to other ship types.”**



The screenshot shows the IMO website's Media Centre page. The main heading is "Energy efficiency and the the reduction of GHG emissions from ships". The article title is "Mandatory measures to reduce emissions of greenhouse gases (GHGs) from international shipping entered into force on 1 January 2013." The text states that amendments to MARPOL Annex VI Regulations for the prevention of air pollution from ships, which entered into force on 1 January 2013, add a new chapter 4 to Annex VI on Regulations on energy efficiency for ships to make mandatory the Energy Efficiency Design Index (EEDI), for new ships, and the Ship Energy Efficiency Management Plan (SEEMP) for all ships. The article also mentions recent work in the Marine Environment Protection Committee, specifically MEPC 65: 2013 guidelines agreed, EEDI extended to other ship types. It notes that MEPC 64: Guidance and interpretations approved and MEPC 63: Adoption of four sets of guidelines intended to assist in the implementation of the mandatory Regulations on Energy Efficiency for Ships in MARPOL Annex VI. Additionally, it mentions MEPC 65 - Update of GHG emissions estimate gets go-ahead, where MEPC 65 (May 2013) approved the terms of reference and agreed to initiate a study for an updated greenhouse gas (GHG) emissions' estimate for international shipping, following discussion in an expert workshop, which met

Related Documents:

- MARPOL Annex VI energy efficiency amendments (Resolution MEPC.203(62)) (322 KB)

Related Links:

- IMO work on GHG from international shipping
- Reducing emissions and improving energy efficiency (article by IMO Secretary-General Koji Sekimizu, January 2014)
- MEPC.212(63) 2012 Guidelines on the method of calculation of the attained Energy Efficiency Design Index (EEDI) for new ships
- MEPC.213(63) 2012 Guidelines for the

Figura 10- Site da IMO (www.imo.org), evidenciando a preocupação com Eficiência Energética e GHGs.

A IMO - Organização Marítima Internacional - é a agência especializada das Nações Unidas responsável pela proteção e segurança da navegação e pela prevenção da poluição marinha por navios.” (IMO - The International Maritime Organization, 2014) e segundo pesquisa divulgada pela organização, o setor naval é responsável por 2,7% do total de emissões de CO<sub>2</sub> geradas no mundo.

Em 2013, a organização adotou medidas de eficiência energética obrigatórias, técnicas e operacionais, e promete reduzir significativamente a quantidade de emissões de CO<sub>2</sub> do transporte marítimo internacional.

#### 4.3.1. MARPOL - International Convention for the Prevention of Pollution from Ships

A Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios (MARPOL) é a principal convenção internacional que abrange a prevenção da poluição do meio ambiente marinho por navios, por causas operacionais ou acidentais.

Esta convenção foi adotada no ano de 1973 pela IMO e revisada para incluir novas diretrizes em 1978, devido a uma série de acidentes envolvendo petroleiros entre 1976 e 1977, passando a vigorar em 2 de outubro de 1983. Em 1987, um protocolo foi adotado para emendar a Convenção e adicionou um novo anexo (anexo VI), que entrou em vigor em maio de 2005. A MARPOL tem sido atualizada por emendas conforme o passar dos anos.

A Convenção inclui regulamentos destinados a prevenir e minimizar a poluição proveniente de navios - tanto acidental quanto por operações de rotina - e, atualmente, inclui seis anexos técnicos:

- Anexo I – Regras para a prevenção de poluição por óleo;
- Anexo II – Regras para o controle de poluição por substâncias líquidas nocivas a granel;
- Anexo III – Regras para a prevenção da poluição por substâncias danosas transportadas por mar sob a forma de embalagens;
- Anexo IV – Regras para a prevenção da poluição por esgoto dos navios;
- Anexo V – Regras para a prevenção da poluição por lixo dos navios;
- Anexo VI – Regras para a prevenção da poluição do ar por navios.

Recentemente, foi publicada uma resolução que adiciona um novo capítulo 4 ao anexo VI da convenção, intitulado **Regras sobre Eficiência Energética para Navios**.

Este capítulo apresenta 5 novas regras, entre elas:

- Regra 20 – torna obrigatório o cálculo do Índice de Eficiência Energética de Projeto (EEDI), para todos os navios novos, que devem obedecer à regra EEDI Atingido  $\leq$  EEDI Requerido.
- Regra 22 – torna obrigatória a existência de um Plano de Gestão da Eficiência Energética do Navio (SEEMP) para todos os navios.
- Regra 23 – Promoção de Cooperação Técnica e Transferência de Tecnologia Relativa à Melhoria da Eficiência Energética dos Navios.

Esta última regra torna obrigatória a cooperação entre as administrações e a Organização, além de outros órgãos internacionais, para promover e prover, como adequado, suporte para os Estados, especialmente os Estados em desenvolvimento, que requererem assistência técnica. Também frisa que as administrações de uma parte deverão cooperar ativamente com as administrações da outra parte, no sentido de promover o desenvolvimento, transferência de tecnologia e intercâmbio de informações aos estados que solicitarem assistência técnica. (CCA-IMO, 2014)

Neste cenário, pesquisas por inovações tecnológicas para a melhoria da eficiência energética no setor naval ganharam um grande impulso.

#### 4.4. Lubrificação por ar para redução do atrito hidrodinâmico

Projetar novas formas de reduzir o atrito hidrodinâmico é um assunto de grande interesse em engenharia, para as mais diversas aplicações tais como tubulações, navios e submarinos. Uma tecnologia desenvolvida neste sentido é a lubrificação por ar (Ceccio & Mäkiharju, 2012), onde um filme contínuo de ar ou uma camada de bolhas são criadas na superfície do casco dos navios, através de um complexo sistema de bombeamento de ar comprimido, para tirar vantagem da menor viscosidade e da menor tensão de cisalhamento do ar.

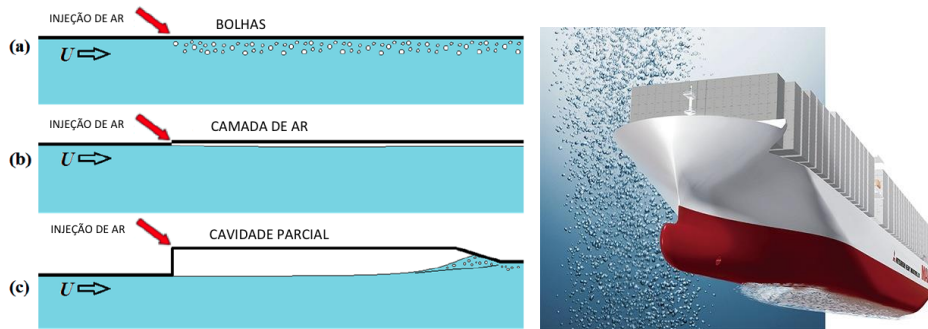


Figura 11- Tecnologias de lubrificação por ar que estão sendo desenvolvidas para aplicações em navios. Fonte: Ceccio & Mäkiharju, 2012.

Entretanto, para um sistema de lubrificação por ar ser viável, a redução de atrito obtida deve gerar uma redução de custos operacionais que justifiquem o alto custo para implementação e operação do sistema de bombeamento e distribuição de ar comprimido no navio em questão, além dos custos de manutenção deste sistema (Ceccio & Mäkiharju, 2012).

Recentemente, o estudo de animais e plantas que possuem superfícies superhidrofóbica mostra que estes possuem a propriedade de reterem uma fina camada de ar em suas superfícies quando imersas em água, chamada de efeito plastron, e isto chamou a atenção dos engenheiros como uma alternativa simples e barata para se obter a lubrificação por ar. A magnitude da redução do atrito hidrodinâmico é função direta do tamanho das cavidades de ar retidas pela superfícies superhidrofóbicas na interface água/sólido; aumentando-se a fração de ar aprisionado ou aumentando o espaçamento entre os picos, maior é a redução do atrito (Martell, et al., 2010).

Um bom exemplo deste comportamento pode ser encontrado na planta aquática *Salvinia molesta*, que possui a superfície de suas folhas recobertas por uma um complexo sistema de pilares hidrofóbicos, que está servindo como um modelo para a criação de revestimentos com excelentes propriedades lubrificantes quando submersos em água, devido a grande quantidade de ar retido em sua estrutura (Barthlott, et al., 2010).

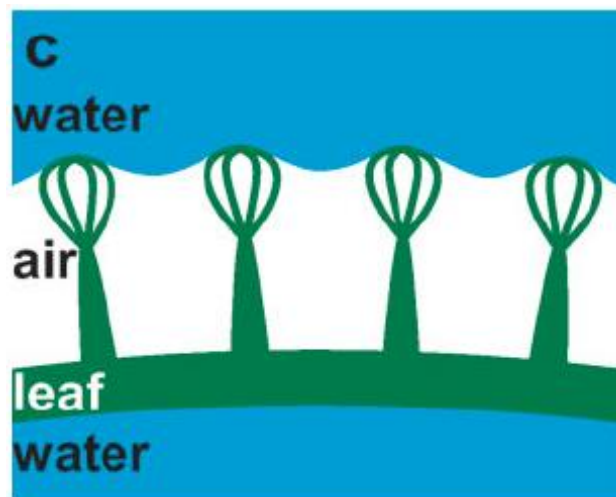
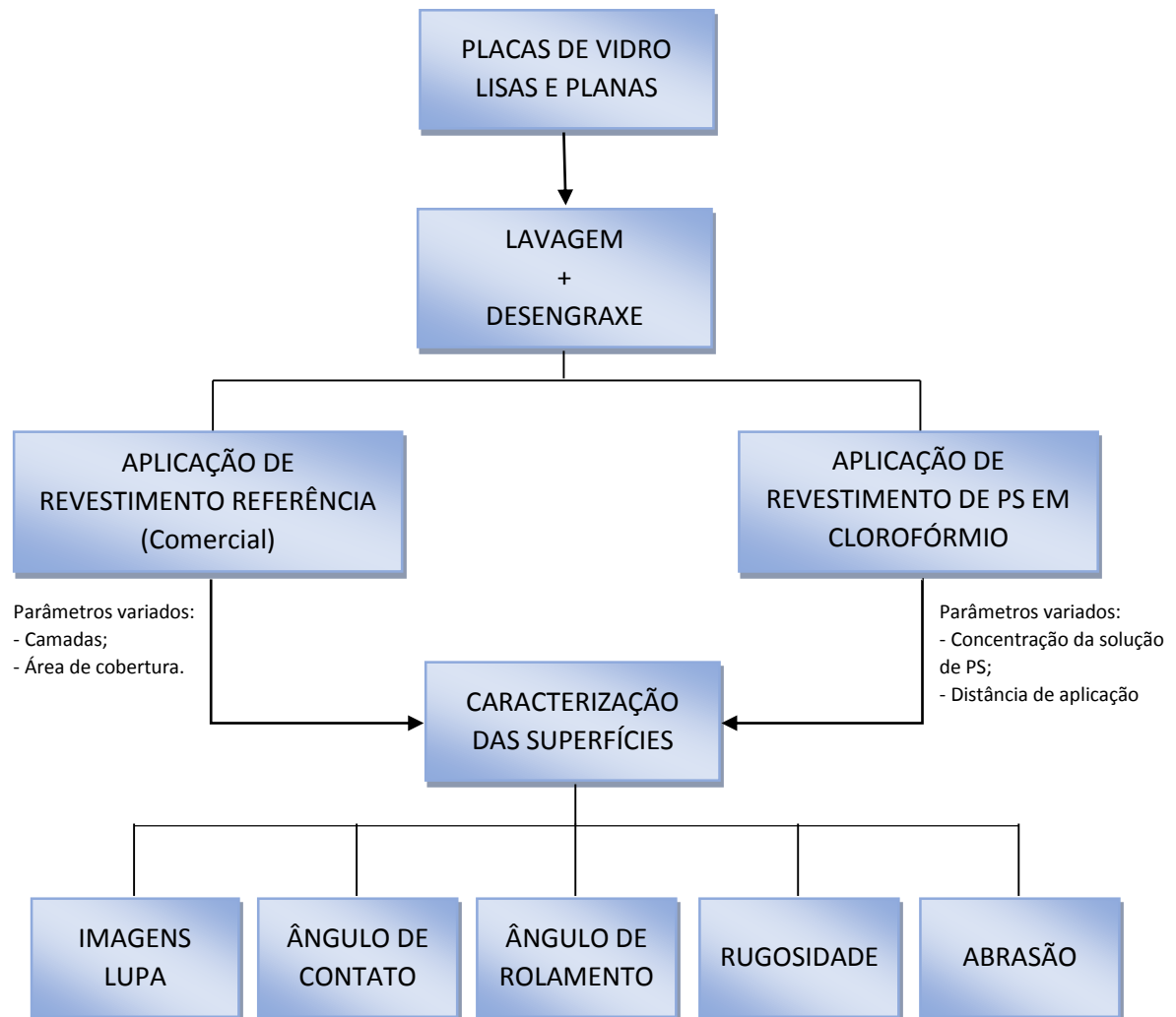


Figura 12- Retenção de um filme de ar em uma folha de *Salvinia molesta*. Fonte: Barthlott, et al., 2010.

## 5. Materiais e Métodos

### 5.1. Fluxograma



## 5.2. Preparação dos substratos

Os substratos utilizados para a confecção das amostras foram placas de vidro sodo-cálcico, com dimensões 5 x 5 x 0,2 cm.

Para garantir uma superfície livre de sujidades e óleo, visando evitar prejuízos à adesão do revestimento, as placas foram previamente desengraxadas com detergente e água e posteriormente submetidas a banho de acetona, em equipamento de ultrassom, por 10 minutos. Após, foram secas ao ar com auxílio de algodão.

## 5.3. Preparação das soluções de poliestireno

Para a preparação das soluções de poliestireno foram utilizados copos plásticos de PS, todos do mesmo lote de fabricação, garantindo então homogeneidade de composição. O PS foi dissolvido em Clorofórmio P.A., nas proporções 1%wt, 2%wt, 3%wt, 4%wt e 5%wt, conforme a Tabela 1.

Amostra	Concentração
1PS	1% wt
2PS	2% wt
3PS	3% wt
4PS	4% wt
5PS	5% wt

Tabela 1- Identificação das soluções de poliestireno.

## 5.4. Produto utilizado como referência

Como referência para o estudo da morfologia de superfícies superhidrofóbicas construídas a partir de polímeros, foi utilizado um produto disponível comercialmente chamado NeverWet, desenvolvido pela Ross Technologies - Figura 13.



Figura 13- Revestimento comercial utilizado como referência para estudo. Fonte: (Rust-Oleum, 2014)

NeverWet é um produto que promete tornar qualquer superfície superhidrofóbica em duas etapas. Primeiro, aplica-se o Base Coat, que consiste em uma solução de polipropileno (PP) 5%wt, conforme informações disponíveis na embalagem. O segundo é um Top Coat, uma solução composta por diversos silanos.

Após correta aplicação e secagem do revestimento, o produto promete atingir ângulos de contato de 165°.

### 5.5. Deposição do revestimento de referência

A deposição do revestimento de referência foi realizada conforme as instruções do fabricante. Após desengraxar e secar os substratos de vidro, foram aplicados jatos contínuos e longos do spray Base Coat, que consiste em uma solução de PP, 5%wt. Variou-se a quantidade de passes do spray sobre o substrato, de forma a investigar a influência de diferentes morfologias de superfície (percentual de área revestida, altura e distância entre picos).

A Tabela 2 descreve a variação de passes utilizada.

Amostra	Passes
A	3 passes
B	5 passes
C	10 passes
D	10 passes, 2x

Tabela 2- Identificação das amostras revestidas com o revestimento de referência.

### 5.6. Deposição do revestimento de PS

A deposição do revestimento de poliestireno foi realizada utilizando uma pistola de pintura tipo aerógrafo. Foram aplicados revestimentos com diferentes concentrações de PS, e para cada concentração variou-se a distância de aplicação – 15cm, 20cm e 30cm. Manteve-se o mesmo número de passes em todas as aplicações e a pressão utilizada na pistola de pintura foi mantida constante, no valor de 1bar.

A Tabela 3 identifica as amostras conforme a concentração e a distância de aplicação do revestimento.

Amostra	Descrição
1PS15	1%wt PS, aplicado a 15cm de distância
1PS20	1%wt PS, aplicado a 20cm de distância
1PS30	1%wt PS, aplicado a 30cm de distância
2PS15	2%wt PS, aplicado a 15cm de distância
2PS20	2%wt PS, aplicado a 20cm de distância
2PS30	2%wt PS, aplicado a 30cm de distância
3PS15	3%wt PS, aplicado a 15cm de distância
3PS20	3%wt PS, aplicado a 20cm de distância
3PS30	3%wt PS, aplicado a 30cm de distância
4PS15	4%wt PS, aplicado a 15cm de distância
4PS20	4%wt PS, aplicado a 20cm de distância
4PS30	4%wt PS, aplicado a 30cm de distância
5PS15	5%wt PS, aplicado a 15cm de distância
5PS20	5%wt PS, aplicado a 20cm de distância
5PS30	5%wt PS, aplicado a 30cm de distância

Tabela 3- Identificação das amostras revestidas com o revestimento de PS.

### 5.7. Aplicação do silano

Após a secagem de todas as amostras, foi aplicada sobre elas uma camada uniforme de silano comercial (silicones + dimetilsiloxanos) (Rust-Oleum, 2014)

## 5.8. Análise de Imagens

### 5.8.1. Lupa

Para a caracterização da morfologia das superfícies foram feitas imagens das amostras em um microscópio Olympus SZ61. As imagens foram posteriormente tratadas e analisadas utilizando o software Image J, ferramenta Analyse Particles.

### 5.8.2. Ângulo de contato

O ângulo de contato das amostras foi determinada através do método da gota sésil, utilizando um goniômetro Labometric, modelo LB-DX. Utilizando o software Image J e o plugin drop\_analysis, método LB-ADSA (Stalder, et al., 2010), se determinou o ângulo de contato das gotas depositadas sobre os diferentes revestimentos avaliados neste trabalho. O ângulo de contato também foi avaliado após os revestimentos serem submetidos a uma abrasão superficial, para se verificar a influência do desgaste nesta propriedade.

### 5.8.3. Ângulo de Rolamento

O ângulo de rolamento das gotas sobre os revestimentos superhidrofóbicos foi medido através de um goniômetro simples, empregando gotas de 10 $\mu$ l de água deionizada. Os valores mostrados representam a média aritmética obtidos nos ensaios realizados em triplicata.

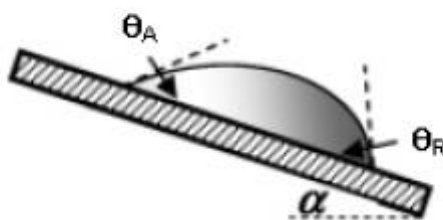


Figura 14- Imagem esquemática mostrando os ângulos de avanço e retração da gota e também o ângulo de rolamento. Fonte: (Burkarter, 2010)

Os ângulos de rolamento também foram medidos após a abrasão superficial dos revestimentos, para se avaliar qualitativamente os danos provocados ao revestimento neste processo.

## 5.9. Medida de rugosidade

A rugosidade dos revestimentos foi medida através de um rugosímetro digital com registrador gráfico Mitutoyo Surf test modelo SJ-400.





Figura 15- Rugosímetro Mitutoyo Surf Test SJ-400. Fonte: <http://www.mitutoyo.com>.

#### 5.10. Medição da força de atrito hidrodinâmico

Para se avaliar a capacidade de redução do atrito hidrodinâmico provocado pelo revestimento superhidrofóbico, a força de arrasto foi medida em um pequeno barco medindo 0,3m de comprimento e 0,12m de largura, com fundo plano e feito em resina melaminica, colocado em um canal de fluxo medindo 1,80 x 0,2 x 0,2 m. A água foi mantida em circulação através de um sistema de bombeamento em circuito fechado, com uma vazão de aproximadamente 0.3 L/s. A profundidade do canal foi mantida a 0,03m, resultando em uma velocidade de fluxo de aproximadamente 0,05m/s.

O barco foi mantido estático no interior do canal através de um fio de nylon preso a um sistema de medição de força, composto por uma balança semi-analítica e um sistema de roldanas e alavancas, para transformar o movimento linear horizontal do barco em um movimento linear vertical. Uma representação esquemática deste aparato pode ser vista na Figura 16 abaixo.

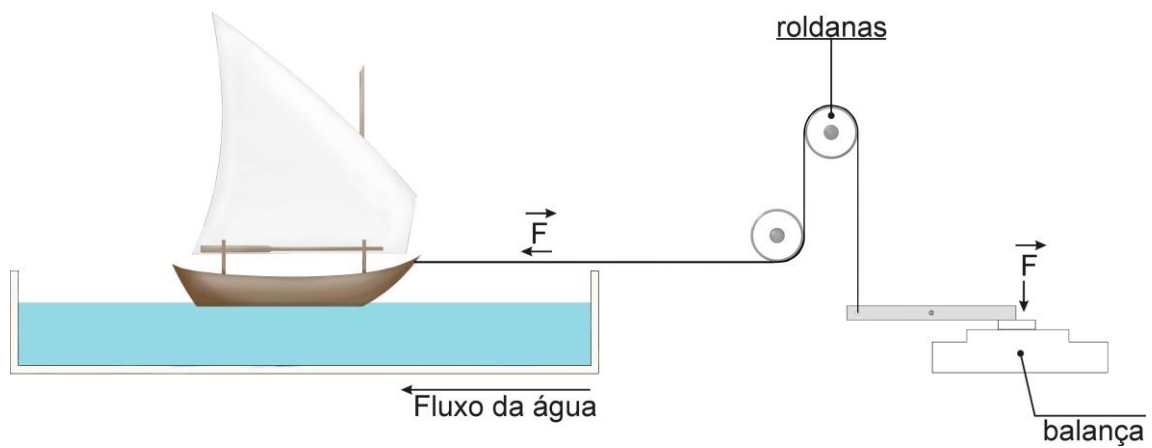


Figura 16- Representação esquemática do aparato para medição da força de atrito hidrodinâmico.

## 6. Resultados

### 6.1. Análise de Imagens

#### 6.1.1. Lupa

##### 6.1.1.1. Referência (NeverWet)

As imagens da Figura 17 mostram, em aumento de 20x, as características da cobertura do revestimento sobre a placa de vidro. As imagens estão ordenadas em ordem crescente de camadas aplicadas.

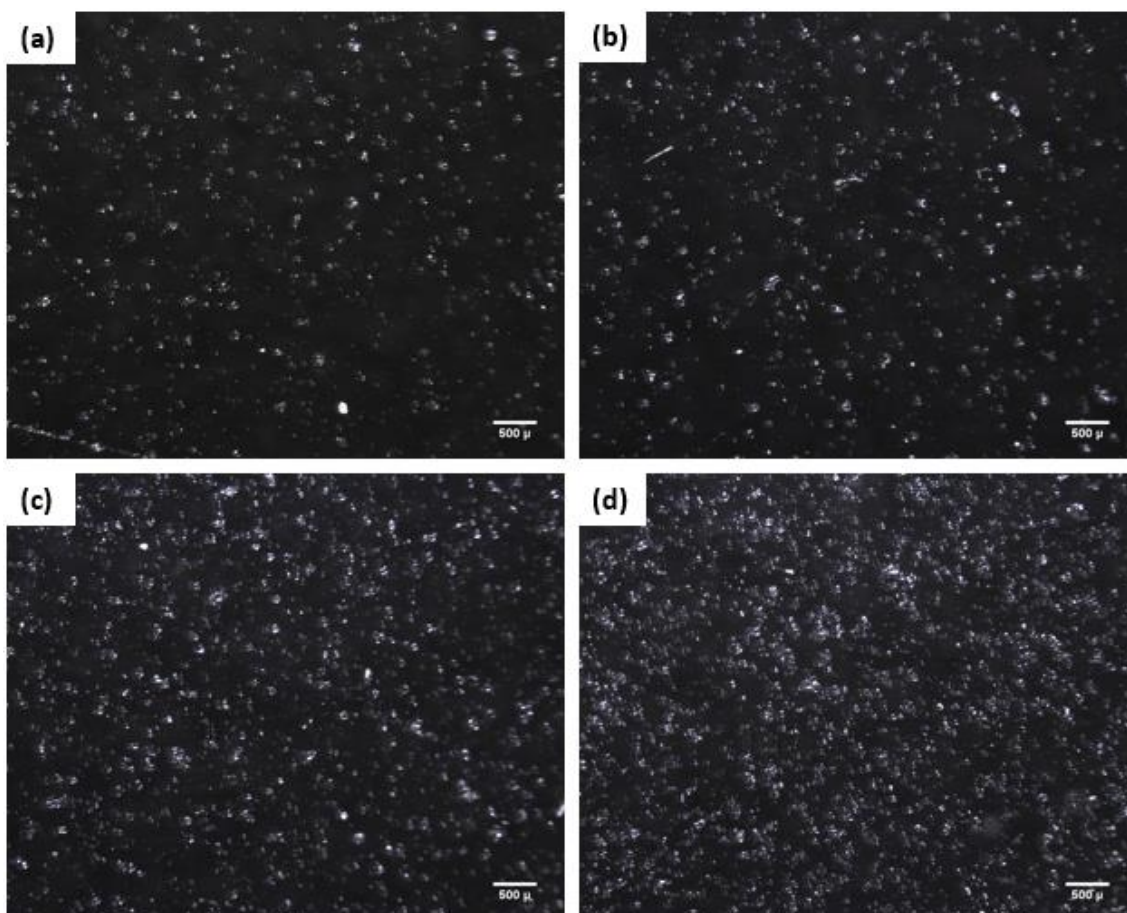


Figura 17- Imagens com aumento de 20x das amostras revestidas com o base coat de referência, em ordem crescente de camadas aplicadas.

Vê-se que as Partículas de PP atingem a superfície assumem formato de esferas achatadas. Não há formação de fibras.

### 6.1.1.2. Revestimento de PS

Observando as imagens feitas dos lotes de amostras revestidas com PS, vê-se que as soluções de mais baixa concentração tendem a se espalhar quando atingem a superfície do substrato de vidro, formando um filme com menor rugosidade e mais contínuo. A partir de 3%wt, começa-se a formar fibras.

A Figura 18 mostra imagens dos lotes 3, 4 e 5%wt, com distâncias de aplicação de 15, 20 e 30cm, respectivamente.

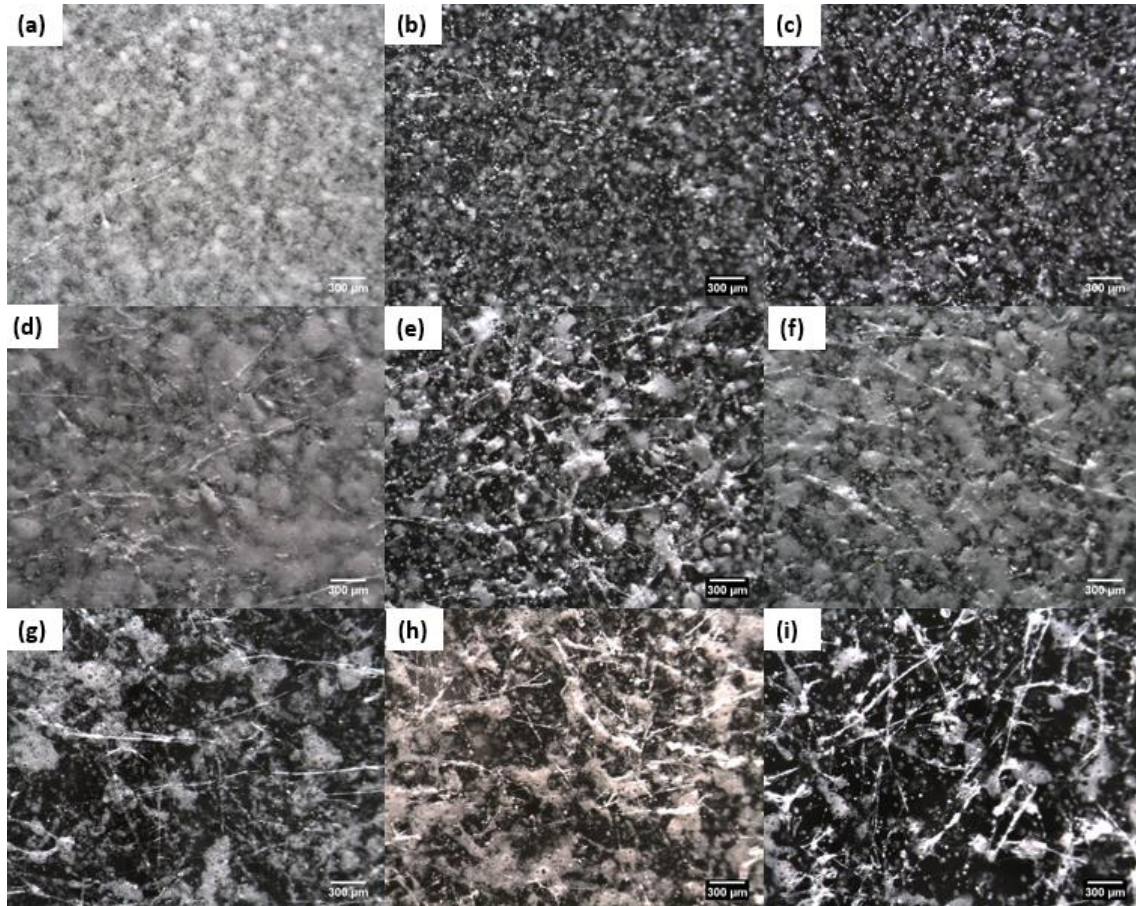


Figura 18- Imagens das amostras revestidas com 3% wt (a), (b) e (c); 4%wt (d), (e) e (f) e 5%wt (g), (h) e (i). A primeira coluna refere-se à distância de aplicação de 15cm, a segunda coluna 20cm e a terceira coluna 30cm. Aumento de 40x.

Observa-se um aumento da formação de fibras conforme aumentam a concentração da solução e a distância de aplicação.

## 6.1.2. Ângulo de contato

### 6.1.2.1. Referência (NeverWet)

Foram medidos os ângulos de contato com a água das amostras revestidas com o NeverWet (referência) e das amostras revestidas com as soluções de PS.

A Figura 19 mostra os resultados obtidos para o NeverWet.

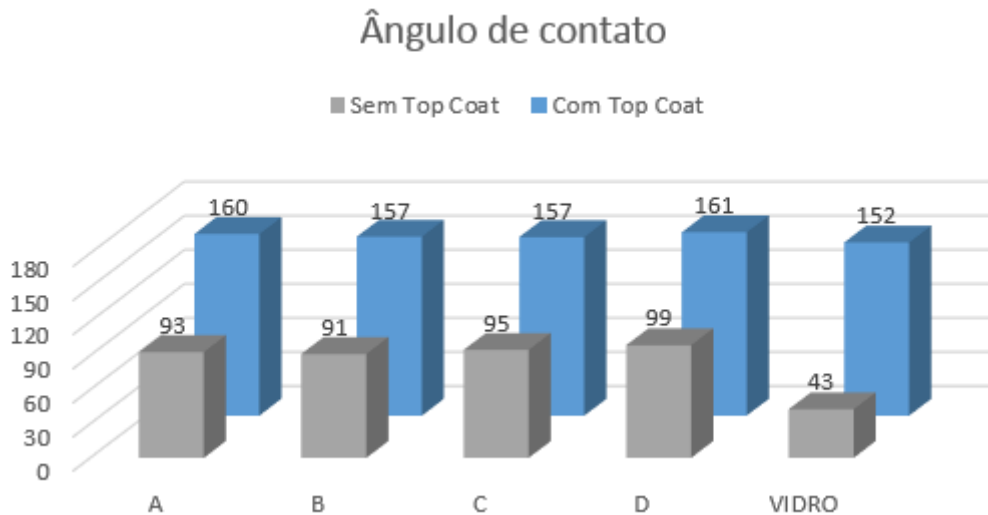


Figura 19- Ângulos de contato medidos para as amostras de referência.

Nota-se um padrão nos resultados, observando aumento do ângulo de contato com o aumento da cobertura da superfície pelo PP.

Também observa-se que o vidro tratado só com o Top Coat já apresenta um ângulo de contato de 152°, muito semelhante às amostras que contêm o revestimento de base. Porém esta camada é muito frágil e, após passar-se a parte macia de uma esponja sobre esta superfície, seu ângulo de contato cai drasticamente de 152° para 43°.

### 6.1.2.2. Revestimento de PS

Os resultados do teste de ângulo de contato nas diferentes amostras antes da deposição da camada de silano mostram que todos os revestimentos apresentam ângulos de contato superiores a 87°, que é o ângulo de contato da água sobre o poliestireno - Figura 20. O aumento do ângulo de contato ocorre devido ao efeito da rugosidade, reduzindo a área de contato do líquido sobre a superfície, como mostrada na Equação 5.

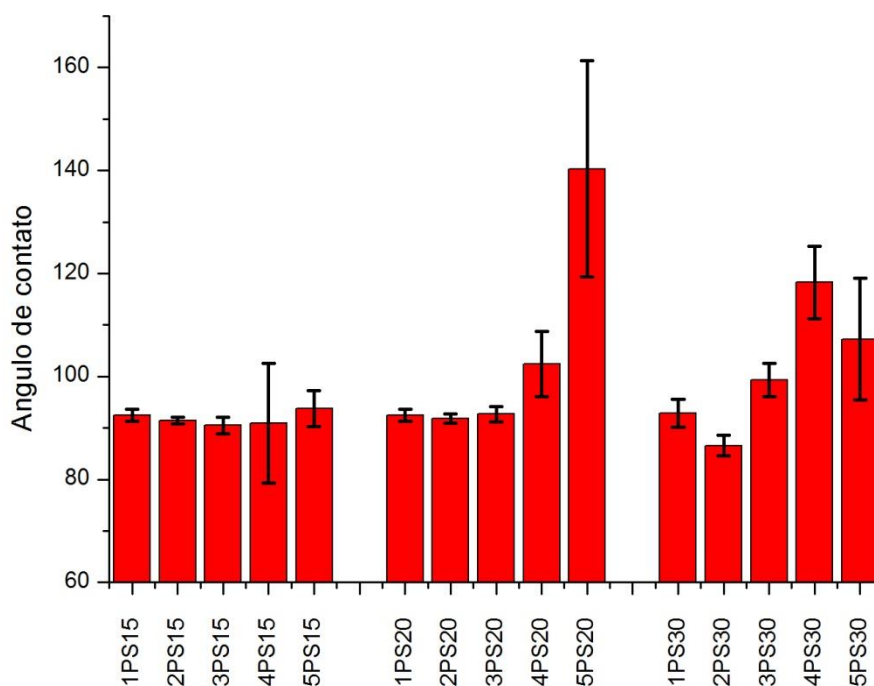


Figura 20- Ângulo de contato em função da distância de deposição dos revestimentos e da concentração das soluções de PS, antes da deposição do silano.

A Figura 21 apresenta os resultados do teste de ângulo de contato para as amostras após a deposição da camada de silano, e mostram que todos os revestimentos apresentam ângulos de contato superiores a 150°, que é o limite inferior para ser considerado superhidrofóbico. Entretanto, a aplicação da camada de silano sobre a placa de vidro lisa também produz ângulos de contato superiores a 150°, o que demonstra que o elevado ângulo de contato é devido à presença da camada de silano, que possui baixíssima tensão superficial. Entretanto, a rugosidade proporcionada pelo revestimento de PS reciclado, em conjunto com a camada de silano, geram ângulos de contato muito elevados tornando o revestimento superhidrofóbico.

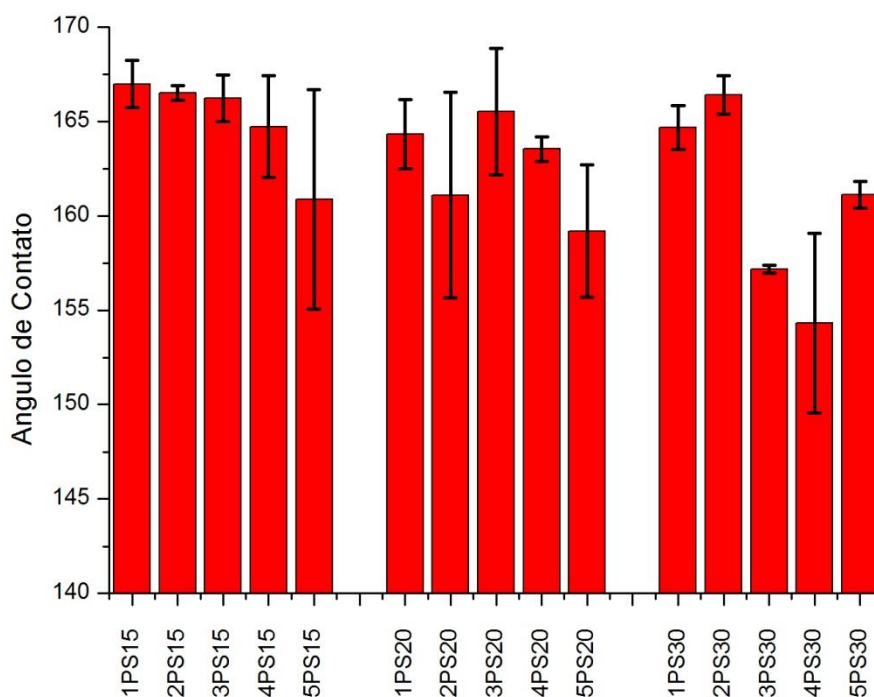


Figura 21- Ângulo de contato em função da distância de deposição dos revestimentos e da concentração das soluções de PS, após a deposição com silano

Analisando os resultados mostrados na Figura 21 acima, se observa uma grande dispersão de valores em algumas amostras, que podem ser atribuídas a heterogeneidade dos revestimentos causada pelo processo de aplicação manual dos revestimentos. Este comportamento é facilmente observado quando se analisam várias gotas depositadas em diferentes regiões da mesma amostra, apresentando resultados distintos.

### 6.1.3. Ângulo de rolamento

#### 6.1.3.1. Ângulo de contato e rolamento após abrasão

Os cristais de cera epicuticular que recobrem a superfície das folhas superhidrofóbicas na natureza são extremamente frágeis, podendo ser facilmente danificadas por ação mecânica (Barthlott e Ninhus, 1997)). Comportamento similar é encontrado no silano utilizado neste trabalho, que é facilmente removido da superfície.

Para testar este comportamento, uma espuma de poliuretano (utilizada em limpeza doméstica) foi atritada contra a superfície das amostras, para provocar um dano mecânico na camada de silano, e os resultados estão mostrados nas Figuras 22 e 23 abaixo.

### Rugosidade Rz x Ângulo de contato

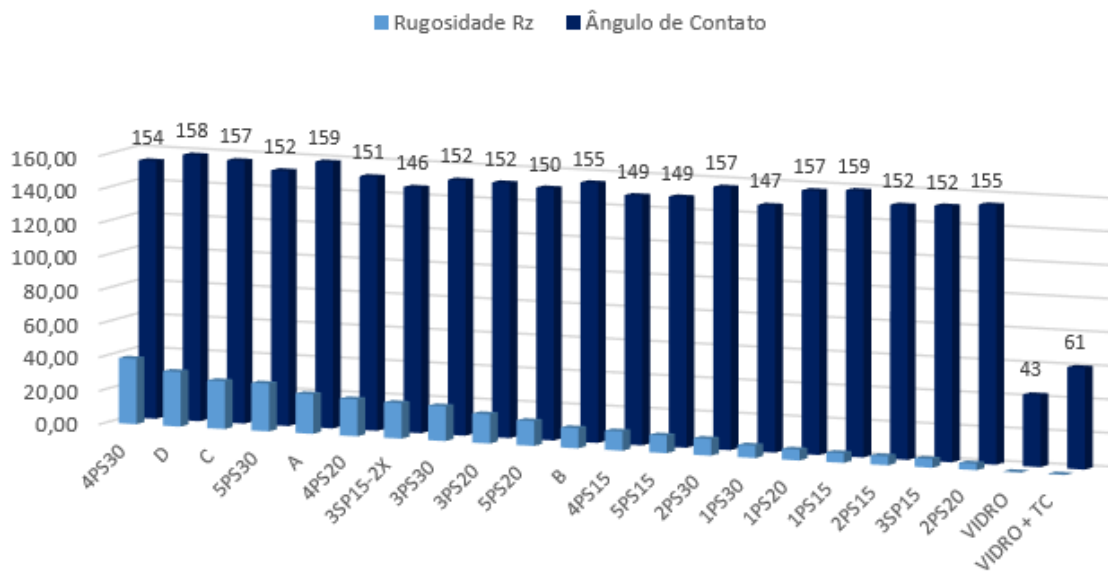


Figura 22- Rugosidade Rz x Ângulo de contato após abrasão.

### Rugosidade Rz x Ângulo de rolamento

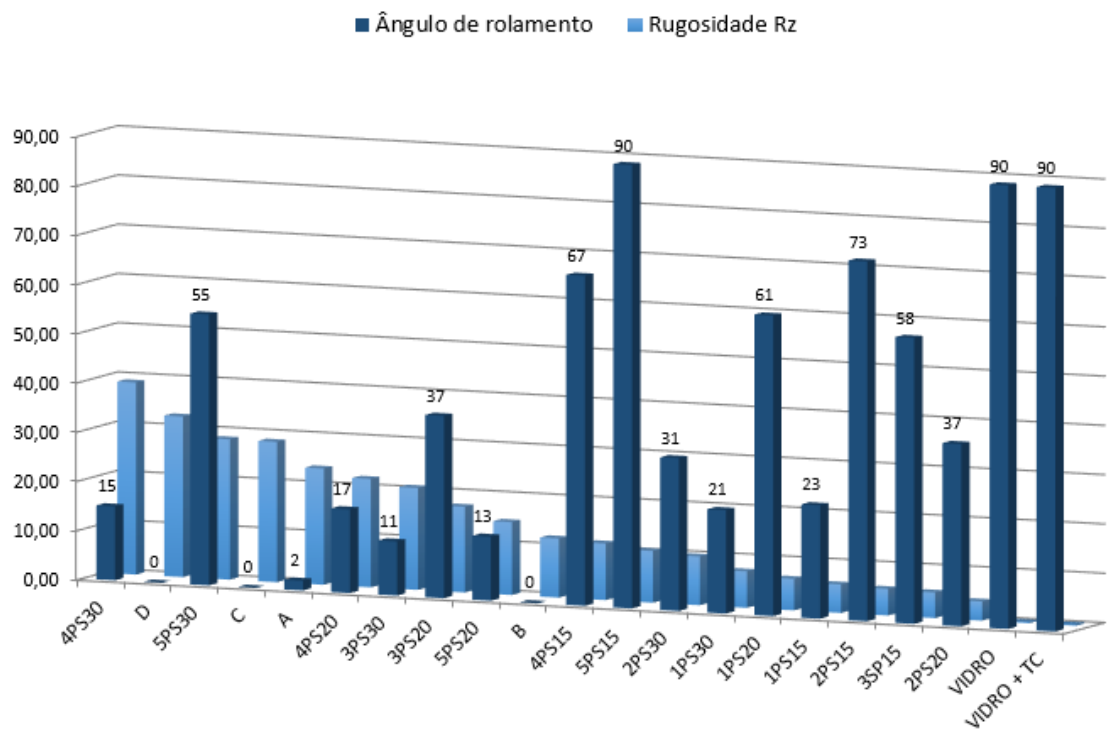


Figura 23- Rugosidade Rz x Ângulo de rolamento após abrasão.

Os resultados mostram que a remoção da camada de silano de uma superfície lisa leva a uma redução drástica no ângulo de contato e um aumento do ângulo de rolamento, cujos valores se



aproximam daqueles obtidos apenas com o vidro. Entretanto, na presença de micro-rugosidades, o ângulo de contato é pouco afetado pelo desgaste. A presença de uma textura composta por micro-rugosidades e o silano traz uma grande vantagem mecânica, pois na eventualidade de ocorrer uma interação mecânica entre a superfície do revestimento e um objeto sólido, apenas a porção mais superficial do silano (aquele presente no topo das rugosidades) será removida, preservando o efeito - Figura 24.

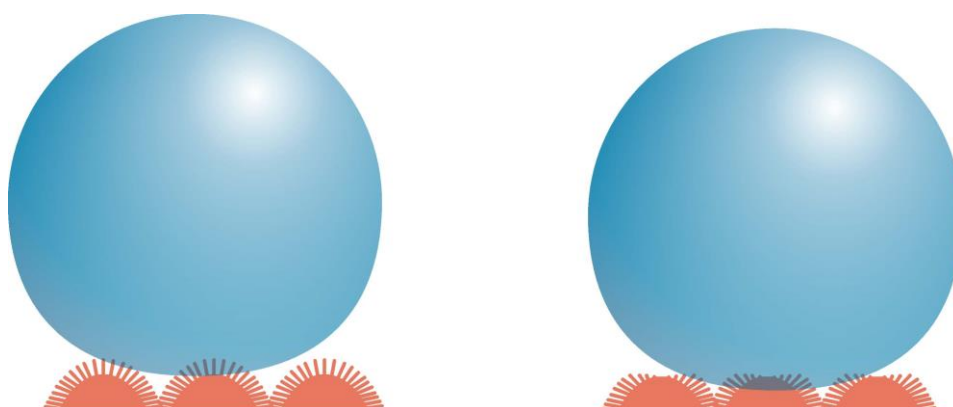


Figura 24- Remoção da camada de silano do topo das rugosidades após a abrasão. Fonte: acervo próprio.

O ângulo de rolamento das gotas após a abrasão é alterada significativamente devido a remoção da camada de silano. Devido a isto, a gota d'água passa a interagir com o poliestireno no topo das micro-rugosidades, e com a camada de silano que permanece aderida a superfície. Uma relação entre o valor de Rz e a manutenção de baixos ângulos de rolamento pode ser vista na Figura 23, o que pode ser atribuída à proteção de parte da microestrutura da ação abrasiva da esponja, onde o silano é removido dos picos mais altos da microestrutura, mantendo o restante da estrutura intacta.

A Figura 25 mostra as fotos antes e depois do teste de abrasão para a amostra 5PS30, onde é possível observar que toda a estrutura de fibras é removida.

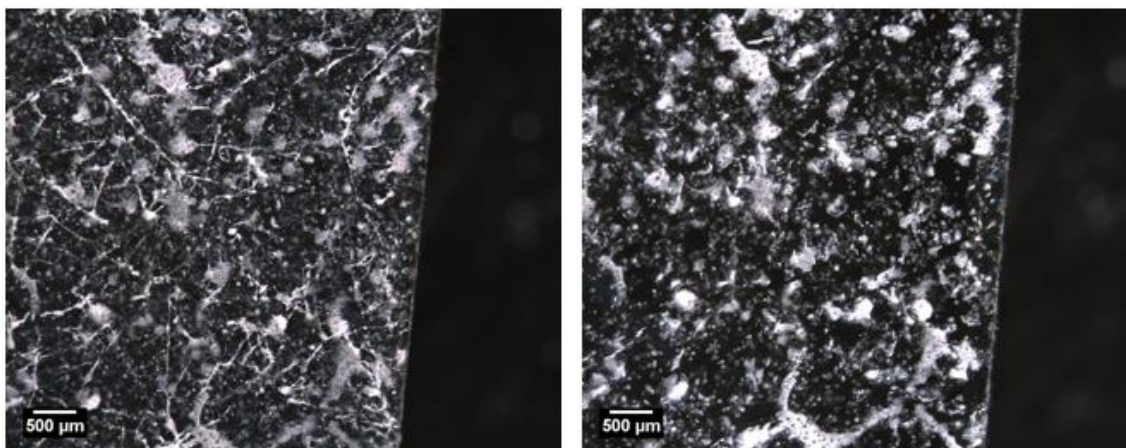
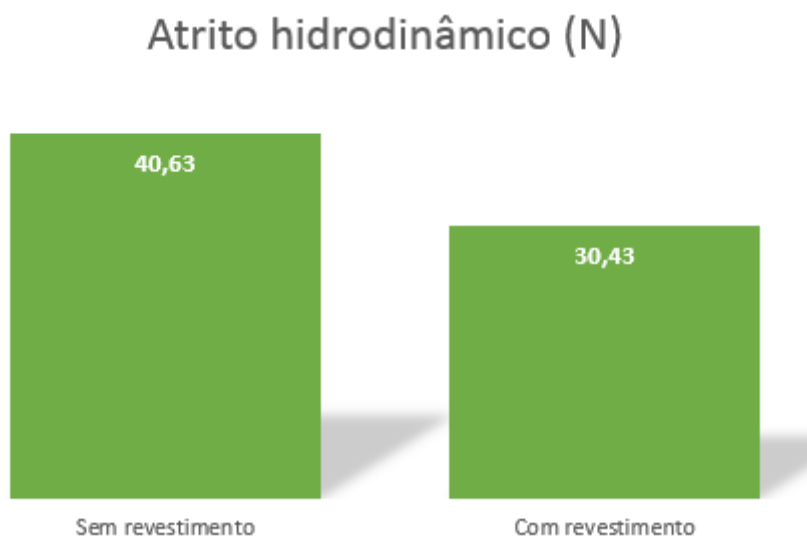


Figura 25- Fotos antes (esquerda) e depois (direita) do teste de abrasão da amostra 5PS30. Aumento de 20x.

#### 6.1.4. Avaliação do atrito hidrodinâmico

O revestimento selecionado para o teste foi o 3PS30, pois este apresentou a melhor relação entre ângulo de contato, ângulo de rolamento e manutenção do ângulo de contato após o desgaste. A Figura 26 abaixo apresenta os valores de força medidos nos testes, com o superfície original e após a aplicação do revestimento 3PS30.

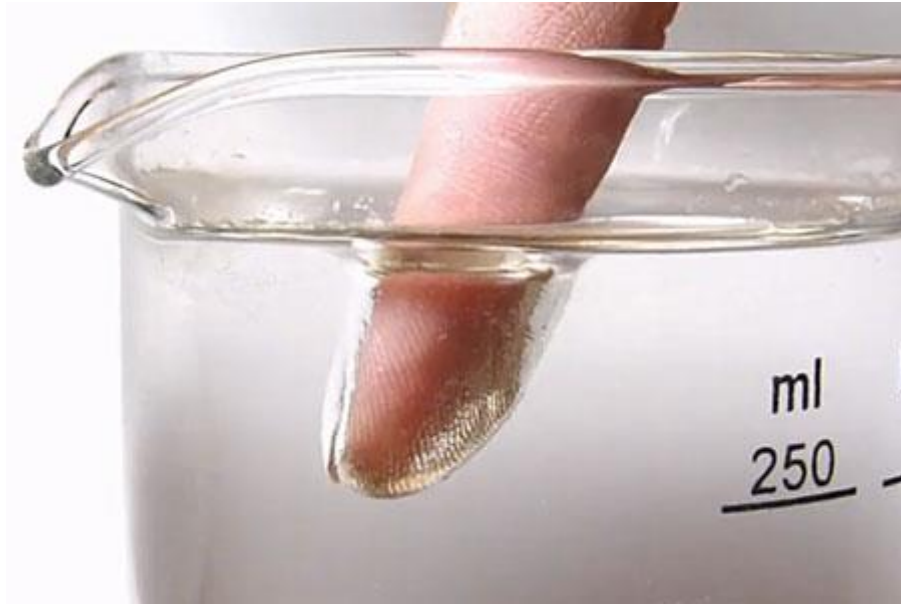


*Figura 26- Redução do atrito hidrodinâmico empregando o revestimento superhidrofóbico 3PS30.*

Os resultados obtidos mostram uma redução da força de arrasto hidrodinâmico de aproximadamente 25% quando o barco foi revestido com o filme superhidrofóbico 3PS30.

Este resultado está dentro da faixa de valores mostrados na literatura (Hongyu Dong, 2013) (Barthlott, et al., 2010), onde são relatados valores entre 9 e 50% de redução do arrasto hidrodinâmico em superfícies superhidrofóbicas. Interessante ressaltar o fato de que revestimentos com textura superficial randômica (similar ao obtido neste trabalho) apresentaram uma redução menor (até 10%) em comparação com superfícies que apresentam texturas regulares e ordenadas (microcanais), onde são observadas reduções de até 50% no arrasto hidrodinâmico.

A redução da força de arrasto hidrodinâmico obtida por uma superfície superhidrofóbica é atribuída a uma fina camada de ar é mantida presa à superfície, atuando como uma camada lubrificante reduzindo o contato da água com a superfície sólida Figura 27, diminuindo a tensão de cisalhamento na interface sólido/água e por consequência a força de atrito hidrodinâmico sobre o barco, já que a viscosidade dinâmica do ar é significativamente menor do que a da água (Barthlott, et al., 2010) (Aljallis, et al., 2013).



*Figura 27- Formação de uma película de ar em torno da superfície superhidrofóbica quando imerso em água. Fonte: <http://media.techeblog.com/images/superhydrophobic-surfaces-technologies.jpg>*

Esta capacidade de retenção de ar foi estudada anteriormente sob o contexto de sua função respiratória em animais, porém a possibilidade de aplicar os conhecimentos de biomimética em casos de engenharia tem atraído muita atenção para este fenômeno ultimamente (Hongyu Dong, 2013) (Barthlott, et al., 2010) (Ditsche-Kuru, et al., 2011). Ditsche-Kuru et al. e Balmert et al. examinaram a capacidade de retenção de ar de diversas plantas e superfícies de insetos, e observaram uma dependência do grau de cobertura da superfície superhidrofóbica por ar em função da microestrutura da superfície. Os trabalhos ressaltam a necessidade da microestrutura da superfície possuir uma grande capacidade de retenção de ar quando submerso em água, e isto é possível quando a estrutura possui muito espaço vazio em seu interior, elevado ângulo de contato e baixíssima histerese.

## 7. Conclusões

A partir dos resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho, podem-se inferir as seguintes conclusões:

- i) É possível produzir revestimentos superhidrofóbicos empregando poliestireno reciclado em solução com clorofórmio, depositado através de um processo simples e barato, dentro das condições de processo avaliadas neste trabalho;
- ii) Os revestimentos de poliestireno apresentam uma microestrutura heterogênea, cheia de espaços vazios, adequados para a retenção de uma camada de ar em sua superfície quando submersos em água;
- iii) Todos os revestimentos produzidos neste trabalho classificam-se como superhidrofóbicos após a aplicação da camada de silano sobre sua superfície;
- iv) A textura dos revestimentos promove uma proteção mecânica contra a remoção da camada de silano por abrasão, preservando o comportamento superhidrofóbico dos revestimentos.
- v) Nas condições avaliadas, o revestimento 3PS30 proporcionou uma redução de aproximadamente 25% na força de atrito hidrodinâmico sobre um pequeno barco.
- vi) A redução do atrito hidrodinâmico observada está associada a retenção de uma fina camada de ar na superfície dos revestimentos superhidrofóbicos, que atua como uma camada lubrificante.

## 8. Trabalhos futuros

- i) Realizar a deposição da camada de silano através de um organosilano puro (reagente analítico);
- ii) Avaliar potenciais métodos para determinação da adesão dos revestimentos ao substrato;
- iii) Avaliar potenciais métodos para determinação da resistência ao desgaste dos revestimentos;
- iv) Mensurar a histerese de contato;
- v) Avaliar a redução do atrito hidrodinâmico em diferentes condições de velocidade em fluxo laminar e turbulento;
- vi) Avaliar a aplicação e eficiência dos revestimentos de poliestireno reciclado sobre substratos metálicos pintados;
- vii) Avaliar solventes com menor toxicidade e produzido através de fontes sustentáveis, como o álcool d-limoneno extraído de casca de laranja;

## 9. Bibliografia

- Aljallis, E. et al., 2013. Experimental study of skin friction drag reduction on superhydrophobic flat plates in high Reynolds number boundary layer flow. *PHYSICS OF FLUIDS* 25, Volume 025103.
- Balmert, A., Bohn, H. F., Ditsche-Kuru, P. & Barthlott, W., 2011. Dry Under Water: Comparative Morphology and Functional Aspects of Air-Retaining Insect Surfaces. *JOURNAL OF MORPHOLOGY* 272, pp. 442-451.
- Barthlott, W. & Neinhuis, C., 1997. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, Volume 202, pp. 1-8.
- Barthlott, W. et al., 2010. The Salvinia Paradox: Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water. *Adv. Mater.*, Volume 22, p. 2325–2328.
- Burkarter, E., 2010. Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno.
- Carey, V. P., 1992. *Liquid-Vapor Phase-Change Phenomena: An Introduction to the Thermophysics of Vaporization and Condensation Processes in Heat Transfer Equipment*. 2 ed. s.l.:Taylor & Francis Group.
- CCA-IMO, 2013. *CCA-IMO*. [Online]  
Available at: [https://www.ccaimo.mar.mil.br/secimo/quem\\_somos/meio\\_ambiente](https://www.ccaimo.mar.mil.br/secimo/quem_somos/meio_ambiente)  
[Acesso em 07 junho 2014].
- CCA-IMO, 2014. *CCA-IMO*. [Online]  
Available at:  
[https://www.ccaimo.mar.mil.br/convencoes\\_e\\_codigos/convencoes/prevencao\\_da\\_poluicao\\_marinha/marpol](https://www.ccaimo.mar.mil.br/convencoes_e_codigos/convencoes/prevencao_da_poluicao_marinha/marpol)  
[Acesso em 07 junho 2014].
- Ceccio, S. L. & Mäkiharju, S. A., 2012. *Air Lubrication Drag reduction on Great Lakes Ships. Final Report.*, s.l.: Department of Naval Architecture and Marine Engineering, University of Michigan..
- Ciência dos Materiais Multimídia, s.d. *Ciência dos Materiais Multimídia*. [Online]  
Available at: <http://www.cienciadosmateriais.org/>
- Ditsche-Kuru, P. et al., 2011. Superhydrophobic surfaces of the water bug *Notonecta glauca*: a model for friction reduction and air retention. *Beilstein J. Nanotechnol*, p. 137–144.
- Guo, Z. & Liu, W., 2007. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. *Plant Science*, Junho, p. 1103–1112.
- Hongyu Dong, M. C. Y. Z. H. W. F. S., 2013. Extraordinary drag-reducing effect of a superhydrophobic coating on a macroscopic model ship at high speed. *J. Mater. Chem. A*, p. 5886–5891.
- IMO - International Maritime Organization, 2011. *IMO – the International Maritime Organization*. [Online]  
Available at: <http://www.imo.org/MediaCentre/PressBriefings/Pages/42-mepc->

[ghg.aspx#.U5OrKfldWE4](#)

[Acesso em 07 junho 2014].

IMO - The International Maritime Organization, 2014. *International Maritime Organization (IMO)*. [Online]

Available at: <http://www.imo.org/>

Martell, M. B., Rothstein, J. P. & Perot, J. B., 2010. An analysis of superhydrophobic turbulent drag reduction mechanisms using direct numerical simulation. *PHYSICS OF FLUIDS*, 22(065102).

Mitutoyo America Corporation, 2014. *Mitutoyo America*. [Online]

Available at: <http://www.mitutoyo.com/>

[Acesso em 02 julho 2014].

NeverWet, 2010. *NeverWet*. [Online]

Available at: <http://www.neverwet.com/>

[Acesso em 02 06 2014].

Nosonovsky, M. & Bhushan, B., 2009. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14 Maio, pp. 270-280.

Petrobrás, 2014. *Petrobrás - Blog Fatos e Dados*. [Online]

Available at: <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/dragao-do-mar-assista-ao-video-da-viagem-inaugural.htm>

[Acesso em 25 maio 2014].

Roach, P., Shirtcliffe, N. J. & Newton, M. I., 2008. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, pp. 224-240.

Rothstein, J. P., 2010. Slip on Superhydrophobic. *Annual Review of Fluid Mechanics*, pp. 89-109.

Rust-Oleum, 2014. *Rust-Oleum*. [Online]

Available at: <http://www.rustoleum.com/product-catalog/consumer-brands/neverwet/neverwet-kit>

[Acesso em 02 junho 2104].

Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S. & Newton, M. I., 2010. An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 10 novembro, pp. 124-138.

Stalder, A. et al., 2010. Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis for Surface Tension and Contact Angle Measurements of Sessile Drops. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 364, pp. 72-81.

Steigleder, A. P., 2010. *Estudo morfológico da planta Salvinia Molesta: uma contribuição para a biônica e o design de produto*. Porto Alegre: UFRGS.

Steigleder, A. P., 2010. *Estudo morfológico da planta salvinia molesta: uma contribuição para a biônica e o design de produto..* Porto Alegre: UFRGS.

Thomson Reuters, 2014. *Reuters Brasil*. [Online]

Available at: <http://br.reuters.com/article/businessNews/idBRKBN0EE1KU20140603>

[Acesso em 06 junho 2014].

University of Connecticut, 2014. *ECOLOGY & EVOLUTIONARY BIOLOGY*. [Online]  
Available at: <http://florawww.eeb.uconn.edu/198501202.html>  
[Acesso em 30 Junho 2014].