

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

MARCELO LAERT HOCHUDT

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS MUDANÇAS TOPOGRÁFICAS E
MOLHABILIDADES DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS SUBMETIDAS À
DESGASTE ABRASIVO

Porto Alegre
2019

MARCELO LAERT HOCHUDT

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS MUDANÇAS TOPOGRÁFICAS E
MOLHABILIDADES DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS SUBMETIDAS À
DESGASTE ABRASIVO

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais da
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como requisito
parcial à obtenção do título de
Mestre em Engenharia,
modalidade Acadêmica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Porto Alegre
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Afonso Reguly

Coordenadora Substituta: Andréa Moura Bernardes

CIP - Catalogação na Publicação

Hochudt, Marcelo Laert

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS MUDANÇAS TOPOGRÁFICAS E
MOLHABILIDADES DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS SUBMETIDAS
À DESGASTE ABRASIVO / Marcelo Laert Hochudt. -- 2019.
116 f.

Orientador: Antonio Shigueaki Takimi.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. super-hidrofobicidade. 2. alumínio. 3. silano.
4. topografia. 5. tribologia. I. Takimi, Antonio
Shigueaki, orient. II. Título.

MARCELO LAERT HOCHUDT

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS MUDANÇAS TOPOGRÁFICAS E
MOLHABILIDADES DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS SUBMETIDAS À
DESGASTE ABRASIVO

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Orientador – Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Coordenador – Prof. Dr. Afonso Reguly

Aprovado em: 16/12/2019

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti – PPGE3M UFRGS

Profa. Dra. Lauren Arrussul Carús – FEEVALE

Profa. Dra. Lisete Cristine Scienza – PPGE3M UFRGS

Dedico este trabalho à minha família, amigos, colegas e todos os professores, que fizeram parte de mais essa etapa da minha eterna busca pelo conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à CAPES, que ao fornecer recursos para o desenvolvimento dessa pesquisa e outras afirma seu compromisso com o crescimento da ciência brasileira.

Ao Prof. Dr. Antonio Takimi, pela orientação, pela troca de conhecimento e por acreditar na minha capacidade em conduzir pesquisa em uma área totalmente diferente do que havia trabalhado até então.

À minha família, meus pais Erondina e Valdomiro, minhas irmãs Angelita (mais meu querido sobrinho Augusto, que ainda se encontra em seu ventre) e Angélica, meu cunhado Ortiz, que ofereceram seu carinho e apoio incondicional, sendo ele moral, financeiro e emocional durante toda minha carreira.

Ao meu companheiro Lucas Soares, com quem construí e construo uma linda história, pelo carinho, pelo seu apoio em todos quesitos e por tornar a vida mais colorida, amorosa e feliz com suas palavras e atitudes.

Aos meus colegas do Eletrocorr, especialmente as colegas de sala Bruna Bones, Luana Oliveira e Maria Denise Oliveira que também se tornaram amigas pessoais ao prestarem seu apoio, seu bom humor e seu companheirismo desde os primeiros dias dessa pesquisa.

Aos colegas do Lapec (Prof^a Célia Malfatti, Leonardo Marasca, Joel Rodrigues, Maria Rita), do LdTM (Prof. Alexandre Rocha, Marco Villanova, Luís Eduardo e Leonardo Oliveira) e do LAMAS (Kätlin Armbrust), pelo grande auxílio oferecido durante toda a pesquisa e pela troca de conhecimento.

Aos meus amigos Késsia, Giorgia, Pablo, Greyci, Danilo, Vanessa, Moana, Luiza, Jefferson, entre outros que não citarei para não tornar essa seção muito longa, que vêm de diversos momentos da vida e permanecem ao meu lado prestando suas demonstrações de carinho e apoio, pela admiração mútua e momentos de alegria durante essa etapa e outras.

A sorte favorece a mente bem
preparada.

Louis Pasteur

RESUMO

A estabilidade mecânica das superfícies super-hidrofóbicas (SSHs) é um dos principais entraves para a sua aplicabilidade prática, por exemplo na forma de superfícies autolimpantes, anticongelantes, com baixo arraste hidrodinâmico e anticorrosão. Geralmente, os materiais utilizados para produzir a topografia especial necessária para a criação de SSHs são hidrofílicos, o que exige um revestimento hidrofóbico para alterar a química da superfície, que é outro requisito para a super-hidrofobicidade. Entretanto, essa abordagem apresenta suscetibilidade ao desgaste abrasivo causado por outra superfície que pode entrar em contato, destruindo ambas topografia controlada e revestimento aplicado, o que compromete a durabilidade das SSHs a longo prazo e assim sua aplicação. O presente trabalho visa avaliar a estabilidade mecânica de SSHs artificiais produzidas ao aplicar um filme de silano sobre superfícies previamente texturizadas de alumínio AA 1100, através de avaliação da alteração na topografia e na molhabilidade induzidas por desgaste abrasivo. As amostras foram inicialmente texturizadas por jateamento abrasivo, que foi avaliado em relação aos seus parâmetros e isotropia da textura superficial, sendo em seguida submetidas a um tratamento em água destilada e deionizada fervente para produzir uma camada porosa de oxi-hidróxido que auxilia na criação de uma rugosidade hierárquica e finalmente revestidas com silano (hexadeciltrimetoxissilano – HDTMS), com o objetivo de criar a superfície super-hidrofóbica. Os ensaios de caracterização da topografia e da molhabilidade consistiram de perfilometria óptica, microscopia eletrônica de varredura e medição do ângulo de contato e histerese do ângulo de contato, antes e depois do desgaste abrasivo realizado por diferentes ciclos no abrasímetro Taber. Os resultados apontam que o jateamento produz uma textura isotrópica ao mesmo tempo que a aleatoriedade das asperezas criadas induz a estados intermediários de super-hidrofobicidade. Além disso, foram observadas a diminuição do ângulo de contato estático e aumento da histerese do ângulo de contato, em consequência da alteração na topografia e possível remoção do revestimento causada pelo desgaste abrasivo.

Palavras-chave: Super-hidrofobicidade. Alumínio. Silano. Topografia. Tribologia.

ABSTRACT

The mechanical stability of the superhydrophobic surfaces (SHSs) is one of the main barriers to the practical applicability for example in self-cleaning surfaces, anti-icing, low hydrodynamic drag surfaces and anti-corrosion. In general, the materials used to produce the special topography needed to SHS creation are hydrophilic, which requires a hydrophobic coating to alter the surface chemistry, which is the other requirement to superhydrophobicity. However, this approach presents wear susceptibility caused by another surface that may come in contact and destroy both controlled topography and applied coating, which in turn affect long-term durability and therefore the application. The present work aims to evaluate the mechanical stability of artificial SHSs produced by coating a previously textured aluminum alloy (AA1100) with silanes, through evaluation of the topographical and wettability alteration induced by abrasive wear. The samples were initially textured with abrasive sandblasting, which was evaluated regarding its parameters and surface texture isotropy, followed by immersion in boiling distilled and deionized water to produce an oxy-hydroxide porous layer that aids to create a hierarchical roughness, and finally coated with silane (hexadecyltrimethoxysilane – HDTMS), with the aim to create the superhydrophobic surface. The topography and wettability characterization tests consisted of optical profilometry, scanning electron microscopy, and contact angle and contact angle hysteresis measurement before and after the abrasive wear performed with different cycle number in Taber abraser. The results indicate that the sandblasting produces an isotropic texture and at the same time the randomness of asperities created induce intermediate superhydrophobicity states. Furthermore, it was observed decrease of the static contact angle and increase of the contact angle hysteresis, in consequence of the topographic alteration and possible coating removal caused by the abrasive wear.

Keywords: Superhydrophobicity. Aluminum. Silane. Topography. Tribology.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 Modelo de Young para uma gotícula de líquido sobre uma superfície sólida.....24
- Figura 2 Amplificação da hidrofobicidade de uma superfície devido à rugosidade. (a) No modelo de Wenzel, a gotícula realiza contato com toda a superfície, acompanhando a rugosidade. (b) No modelo de Cassie-Baxter, ar preenche os vales da rugosidade.....26
- Figura 3 Ângulo de contato para a superfície rugosa (θ) em função do fator de rugosidade (R_f) para vários ângulos de contato para uma superfície lisa (θ_0).....27
- Figura 4 Ilustração de um caso misto Wenzel e Cassie-Baxter mais próximo da realidade no que se refere ao formato mais comum da rugosidade...29
- Figura 5 Ângulo de contato para uma superfície rugosa (θ) em função do fator de rugosidade (R_f) para diferentes valores de fração líquido-ar (f_{LA}) em uma superfície hidrofóbica.30
- Figura 6 Ilustração de uma gotícula aderida a uma superfície sólida inclinada a um ângulo α , apresentando ângulos de avanço e recuo.....31
- Figura 7 Exemplos de animais e plantas que apresentam superfícies super-hidrofóbicas na natureza (a) *Nelumbo nucifera*, a flor-de-lótus, que cresce em ambientes pantanosos e permanece limpa; (b) *Argyroneta aquatica*, a aranha-de-água, que carrega um filme de ar para baixo da água para construir seu ninho; (c) *Alchemilla vulgaris*, (d) *Lupinus sp.*, trevoceiro; (e) *Acrida cinerea*, gafanhoto-chinês.35
- Figura 8 Estrutura hierárquica presente nas folhas da flor-de-lótus *Nelumbo nucifera* observada no microscópio eletrônico de varredura (a) Imagem de uma grande área mostrando as inúmeras papilas microscópicas. Cada papila possui uma espessa camada de cristais de cera epicuticulares; (b) Imagem de uma única papila.36
- Figura 9 Imagens em microscópio eletrônico de varredura da superfície fractal formada por AKD solidificado (a) vista superior; (b) vista lateral de uma seção, com detalhe no canto superior direito para a gotícula (diâmetro ~2mm) quase esférica de água, com ângulo de contato de 174°.....40
- Figura 10 Número de publicações (artigos de pesquisa, de revisão da literatura e patentes) em inglês para cada ano desde 1997 até 2019 como pesquisado pela plataforma Google Acadêmico. A barra vermelha as publicações que contém o prefixo “ultra-” nos títulos, resumos ou palavras-chave, enquanto a barra azul se refere ao prefixo “super-”.41

Figura 11	Ângulo de contato estático da água sobre substratos de cera, em função da rugosidade. Os ângulos de avanço (○) e de recuo (●) são medidos.....	42
Figura 12	Representações bidimensionais de duas superfícies com a mesma fração de sólido e ar em contato com a gotícula, mas com diferentes estruturas da linha de contato, devido às diferentes topografias. As linhas escuras representam possíveis linhas de contato.	44
Figura 13	(a) Um revestimento hidrofóbico sobre uma superfície rugosa pode ser facilmente desgastado e o substrato hidrofílico é exposto primeiramente no topo da aspereza; (b) Se a rugosidade é produzida em um substrato hidrofóbico, o desgaste não introduzirá pontos hidrofílicos onde a água se adere.	47
Figura 14	Diferentes regimes de molhamento de uma superfície com rugosidade hierárquica.....	54
Figura 15	Estrutura química de uma molécula de (a) monossilano e (b) bissilano.	57
Figura 16	Representação esquemática da deposição do silano hidrolisado sobre a superfície de um metal.	59
Figura 17	Esquema de formação de filmes de silano após processo de cura (a) para bissilanos e (b) para monossilanos.	60
Figura 18	Evolução da espessura (determinada por elipsometria espectroscópica – SE e microscópio eletrônico de transmissão – MET) e do tempo de <i>sputtering</i> para expor o substrato (a partir de espectroscopia de elétrons Auger – AES) em função da concentração de BTSE na solução precursora.	61
Figura 19	Evolução da espessura determinada por elipsometria espectroscópica (SE) para filmes de silano não curado e para filmes curados (a 200 °C por 180 min) em função da concentração de BTSE na solução precursora.	62
Figura 20	Taxas de hidrólise e condensação das moléculas de silano em função do pH.....	63
Figura 21	Evolução da espessura e do índice de refração de filmes preparados com uma solução 5% em vol. de BTSE sobre alumínio em função do tempo de cura a 200 °C.....	64
Figura 22	Espessura e uniformidade de filmes preparados com solução 5% em vol. de BTSE sobre alumínio ASTM 1050 em função da temperatura de cura, obtida por modelamento óptico feito com os dados de elipsometria espectroscópica no infravermelho (IR-SE).....	64
Figura 23	Fluxograma do procedimento experimental da síntese e caracterização das superfícies super-hidrofóbicas.....	66

Figura 24	Ilustração do processo de jateamento ao lado do equipamento utilizado para produzir a rugosidade micrométrica na superfície das amostras de alumínio.....	67
Figura 25	Ilustração da medição de rugosidade realizada nas direções horizontal x, vertical y e diagonal xy pelo rugosímetro Mitutoyo após o jateamento das amostras.....	69
Figura 26	Ilustração de um perfil de superfície como definido pela norma ISO 4287, a partir do qual são calculados os parâmetros de rugosidade.	70
Figura 27	Abrasímetro Taber 5155 utilizado para o realizar o desgaste das amostras após o tratamento para torná-las super-hidrofóbicas ao lado de uma ilustração das amostras antes e depois do desgaste.....	72
Figura 28	Ilustração do procedimento experimental de caracterização da superfície realizado antes e depois do ensaio de desgaste.....	73
Figura 29	Equipamento KRUSS DSA100 utilizado para medição do ângulo de contato estático e histerese do ângulo de contato.	74
Figura 30	Média e dispersão do parâmetro de rugosidade R_z para as amostras dos diferentes grupos.....	77
Figura 31	Montagem com imagens de MEV demonstrando a estrutura das superfícies super-hidrofóbicas (amostra A4 sem desgaste) em (a) 50x, (b) 350x, (c) 5000x, (d) 17000x.....	79
Figura 32	Resultado representativo de uma amostra super-hidrofóbica (a) ângulo de contato estático $\theta = 158,58^\circ$; (b) histerese do ângulo de contato $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R = 3,57^\circ$ e ângulo de rolamento $\alpha = 4,27^\circ$	81
Figura 33	Resultados representativos de molhabilidade dinâmica (histerese do ângulo de contato $\Delta\theta$ e ângulo de rolamento α). As amostras A4 e A3 ((a) e (b)) denotam amostras super-hidrofóbicas pela definição, enquanto as amostras B3, C3 e D1 ((c), (d) e (e)) apresentam diferentes graus de adesão à fase líquida ao mesmo tempo que um alto ângulo de contato estático θ , chegando à situação da amostra D1 onde não há rolamento (nesse caso a histerese do ângulo se refere à diferença dos ângulos de avanço e recuo com a superfície inclinada a 90°).	83
Figura 34	Topografia da superfície obtida por perfilômetro óptico da amostra C4 (a) antes do desgaste e (b) depois de 25 ciclos de desgaste.	84
Figura 35	Visão superior em perfilômetro óptico de uma amostra de cada quantidade de ciclos empregada no desgaste.	85
Figura 36	Evolução da rugosidade (parâmetros R_a , R_q e R_z) com o número de ciclos de desgaste.....	86
Figura 37	Perfis topográficos com mesmo R_a mas com diferentes formatos de rugosidade.....	87

Figura 38	Imagens em MEV de amostras representativas de cada ciclo de desgaste ao qual as amostras foram submetidas.....	88
Figura 39	Representação das duas situações principais no desgaste abrasivo: (a) abrasão de dois corpos e (b) abrasão de três corpos.	89
Figura 40	Mecanismos de formação de marcas de desgaste por deformação plástica da superfície oposta ao abrasivo: indentação, sulcamento e microcorte.....	90
Figura 41	Imagens do perfilômetro óptico e do MEV de uma amostra submetida a 10 ciclos de desgaste no abrasímetro Taber, destacando as marcas de deformação plástica.	91
Figura 42	Resultados gráficos da relação entre o número de ciclos de desgaste abrasivo com (a) o ângulo de contato estático θ e (b) a histerese do ângulo de contato (HAC) $\Delta\theta$. A linha tracejada nos gráficos corresponde ao requisito para se considerar a amostra super-hidrofóbica ($\theta > 150^\circ$; $\Delta\theta < 10^\circ$).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Ensaio de avaliação da durabilidade de SSHs utilizados nos estudos da década de 2010, separados em categorias relacionada aos principais modos de degradação, com uma breve descrição e referência(a) onde aparece(m).	52
Tabela 2	Exemplos de moléculas de monossilanos e bissilanos utilizados para a obtenção de revestimentos.	57
Tabela 3	Parâmetros de jateamento utilizados para texturizar as amostras de alumínio.....	68
Tabela 4	Parâmetros de medição do rugosímetro digital portátil utilizado para caracterizar a rugosidade das superfícies logo após o jateamento....	69
Tabela 5	Parâmetros utilizados no desgaste realizado no equipamento Taber 5155.....	72
Tabela 6	Resultado da medição de rugosidade (parâmetros R_a , R_q) e das amostras após texturização por jateamento.	76
Tabela 7	Resultados da análise da molhabilidade das amostras antes do desgaste abrasivo, na forma de ângulo de contato estático θ , histerese do ângulo de contato $\Delta\theta$ e ângulo de rolamento α	82
Tabela 8	Sistema de redistribuição das amostras no ensaio de desgaste.	84

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

SSH	superfície super-hidrofóbica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> , Sociedade Americana de Ensaaios e Materiais
HDTMS	hexadeciltrimetoxissilano ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)
MEV	microscópio (ou microscopia) eletrônico de varredura
AKD	alquil ceteno dímero
SI	Sistema Internacional de Unidades
λ_c	comprimento capilar [mm]
γ	tensão superficial [J/m^2 ou N/m]
ρ	densidade [g/cm^3]
g	constante de aceleração da gravidade (aprox. $9,81 \text{ m}/\text{s}^2$)
θ	ângulo de contato estático [$^\circ$]
R_f	fator de rugosidade (razão entre a área total e a área projetada)
f	fração de interface
α	ângulo de rolamento (inclinação da superfície) [$^\circ$]
HAC ou $\Delta\theta$	histerese do ângulo de contato [$^\circ$]
F_c	força capilar [N]
R	raio da gotícula [mm]
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ISO	Organização Internacional de Normalização
R_a	desvio aritmético médio das asperezas do perfil avaliado [μm]
R_q	desvio médio quadrático das asperezas do perfil avaliado [μm]
R_z	altura total do perfil [μm]
\bar{x}	média
σ	desvio-padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1	Superfícies super-hidrofóbicas	21
2.1.1	Histórico.....	21
2.1.2	Princípios teóricos.....	22
2.1.2.1	<i>Superfícies ideais – a natureza química da molhabilidade</i>	22
2.1.2.2	<i>Superfícies reais – a natureza estrutural da molhabilidade</i>	25
2.1.2.3	<i>Molhabilidade dinâmica – a histerese do ângulo de contato</i>	30
2.1.3	Superfícies super-hidrofóbicas naturais.....	34
2.1.4	Superfícies super-hidrofóbicas artificiais.....	38
2.1.5	Aspectos topográficos das superfícies super-hidrofóbicas	42
2.1.6	Aspectos tribológicos das superfícies super-hidrofóbicas.....	46
2.1.7	Durabilidade das superfícies super-hidrofóbicas	48
2.1.8	Estados de molhamento	53
2.2	Silanos	56
2.2.1	Classificação e estrutura.....	56
2.2.2	Processo de formação do filme.....	58
2.2.2.1	<i>Hidrólise das moléculas de silano</i>	58
2.2.2.2	<i>Depósito no substrato</i>	59
2.2.2.3	<i>Cura do filme</i>	60

2.2.3	Influência dos parâmetros.....	61
2.2.3.1	<i>Concentração</i>	61
2.2.3.2	<i>pH</i>	62
2.2.3.3	<i>Tempo e temperatura de cura</i>	63
3	MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1	Fluxograma	66
3.2	Materiais	66
3.2.1	Substrato.....	66
3.2.2	Abrasivos.....	66
3.2.3	Reagentes.....	67
3.3	Métodos	67
3.3.1	Síntese das superfícies super-hidrofólicas.....	67
3.3.1.1	<i>Texturização do substrato</i>	67
3.3.1.2	<i>Limpeza</i>	68
3.3.1.3	<i>Medição de rugosidade</i>	68
3.3.1.4	<i>Tratamento em ebulição</i>	70
3.3.1.5	<i>Silanização</i>	71
3.3.2	Caracterização das superfícies.....	71
3.3.2.1	<i>Ensaio de desgaste</i>	72
3.3.2.2	<i>Perfilometria óptica</i>	73
3.3.2.3	<i>Medição do ângulo de contato e da histerese do ângulo de contato</i>	73
3.3.2.4	<i>Microscópio eletrônico de varredura (MEV)</i>	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76

4.1	Antes do desgaste	76
4.2	Depois do desgaste	84
5	CONCLUSÕES.....	95
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 INTRODUÇÃO

A produção de superfícies super-hidrofóbicas (SSHs) atraiu grande atenção da comunidade científica desde os primeiros estudos ocorridos há mais de 20 anos. Desde então, milhares de publicações têm estudado seus princípios teóricos, sua aplicabilidade e manufatura a partir de diferentes materiais e processos.

O grande potencial das superfícies super-hidrofóbicas se mostrou aparente desde o início. As aplicações que variam desde autolimpeza, superfícies anticongelamento e anticorrosão, tecidos que não se molham, diminuição de arraste hidrodinâmico em embarcações, entre outros, figuram entre os exemplos mais frequentes. Entretanto, as SSHs ainda não conseguem desempenhar as suas proposições pois não existem muitos produtos comercialmente disponíveis com a tecnologia.

De longe o maior desafio tecnológico relacionado às SSHs é a sua durabilidade. Ao considerar como a super-hidrofobicidade é obtida, a partir de exemplos naturais como a flor-de-lótus (que inclusive dá o nome ao fenômeno de *efeito lótus*), que tem capacidade de regeneração ou não são solicitadas a ponto de precisar de durabilidade, se entende as razões por trás da sua fragilidade perante aos esforços que as SSHs são submetidas em todas suas aplicações.

Essencialmente, a super-hidrofobicidade é composta por dois elementos:

- uma química superficial hidrofóbica (não-polar); e
- uma estrutura hierárquica composta de nanoestruturas associadas a microestruturas na superfície.

A estratégia mais comum para a fabricação das SSHs é baseada na criação da estrutura hierárquica em substrato sólido. Uma vez que este é geralmente hidrofílico por natureza, um revestimento hidrofóbico é necessário para que o outro requisito da super-hidrofobicidade seja atendido. Por sua vez, revestimentos em geral são suscetíveis à degradação por desgaste mecânico e por partículas abrasivas, entre outras formas. A estabilidade da estrutura hierárquica também é afetada pelo desgaste mecânico. Se ocorre falha do revestimento ou perda da textura superficial,

as propriedades da super-hidrofobicidade são parcialmente ou totalmente prejudicadas.

Durante a última década, os pesquisadores têm se voltado para o desenvolvimento da durabilidade das SSHs, com o objetivo de acelerar a transferência dessa tecnologia para o âmbito comercial. Uma série de princípios teóricos e métodos de avaliação da durabilidade tem sido investigados e até o presente ponto existe a necessidade de um teste padronizado que permita a comparação entre as diferentes SSHs, tanto no quesito da durabilidade quanto na análise das propriedades de molhamento.

O presente trabalho está inserido nesse contexto ao analisar a evolução topográfica e o comportamento tribológico de SSHs submetidas a desgaste abrasivo, ao texturizar substratos de alumínio ASTM 1100 por jateamento, responsável pela estrutura microscópica, seguido de tratamento em ebulição para produção de uma camada de oxi-hidróxido de alumínio com estrutura submicroscópica/nanoscópica e de revestimento com silano HDTMS por processo sol-gel que garante a hidrofobicidade. As amostras obtidas foram analisadas segundo suas propriedades de superfície (topografia e molhabilidade em relação à água) antes e depois de expostas a condições de desgaste abrasivo padronizadas em um abrasímetro Taber.

O objetivo principal do trabalho é produzir uma superfície super-hidrofóbica e analisar sua estabilidade mecânica. Entre os objetivos específicos do trabalho estão:

- verificar o jateamento como técnica adequada para a produção de uma rugosidade microscópica que receberá tratamento para obter uma estrutura submicro/nanoscópica sobreposta e um revestimento hidrofobizante baseado em silano, assim como explorar parâmetros para verificar o efeito na topografia e na molhabilidade;
- avaliar a evolução da topografia da superfície após ciclos de desgaste padronizado no ensaio de abrasão Taber, assim como verificar as propriedades tribológicas da SSH;
- comparar a molhabilidade estática e dinâmica da SSH antes e depois do desgaste, através da análise do ângulo de contato estático e da histerese do ângulo de contato, respectivamente.

As seguintes seções estruturam o desenvolvimento do trabalho conforme o seguinte: na revisão bibliográfica, são delineados os princípios relacionados à super-hidrofobicidade e os revestimentos baseados em silanos; a seção seguinte trata dos materiais e métodos utilizados para síntese e caracterização das superfícies em questão; em seguida, os resultados são apresentados e discutidos em cima dos princípios apresentados na revisão, assim como outros trabalhos de pesquisa para sustentar as hipóteses lançadas; ao fim, o capítulo de conclusão vem fechar o trabalho com as principais observações juntamente com uma seção com sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Superfícies super-hidrofóbicas

2.1.1 Histórico

As bases para a compreensão do fenômeno da super-hidrofobicidade se lançaram com a proposição do modelo e equação de Young-Dupré, primeiramente delineado pelo polímata inglês Thomas Young em 1805 e posteriormente solidificado através de uma abordagem termodinâmica pelos franceses Athanase e Paul Dupré em 1869 (DUPRÉ, 1869).

Em 1936, Robert N. Wenzel publica o artigo *Resistance of solid surfaces to wetting by water* (Resistência ao molhamento de superfícies sólidas por água), em que apresenta um modelo simples que mostrava a influência da rugosidade no ângulo de contato de uma gotícula sobre uma superfície sólida (WENZEL, 1936). Em 1944, Cassie e Baxter publicam o artigo *Wettability of porous surfaces* (Molhabilidade de superfícies porosas), no qual propõem um modelo que considera que entre a fase líquida e a sólida existe uma fase gasosa (composta de ar e vapor d'água) que diminui o contato líquido/sólido, aumentando o ângulo de contato (CASSIE; BAXTER, 1944). Mais detalhes sobre os modelos serão abordados em seções posteriores.

O advento e popularização da microscopia eletrônica nos anos 1970, especialmente a microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitiu observar diversas estruturas físicas, químicas e biológicas com um nível de detalhes nunca antes conseguido. Fazendo parte de um expressivo corpo de cientistas dedicados à observação de estruturas biológicas no MEV, o pesquisador alemão Wilhelm Barthlott procurou na estrutura superficial a provável causa da alta repelência à água que algumas plantas apresentavam, especialmente a flor-de-lótus (*Nelumbo nucifera*).

Nos anos 90, biólogos e cientistas dos materiais começaram a estudar as superfícies super-hidrofóbicas (SSHs) encontradas na natureza, dentre as quais se destaca as folhas da flor-de-lótus (*Nelumbo nucifera*), que apresentam altos ângulos de contato com a água, tanto que esse efeito de repelência da água é comumente referido como *efeito lótus* (*lotus effect*, em inglês) (BHUSHAN; JUNG, 2011). Há de se destacar o

simbolismo por trás de flor-de-lótus, que representa a pureza espiritual e renascimento nas culturas orientais budistas, pelo fato de nascer em meio à lama, o que justamente se relaciona com sua característica física.

Em 1996, os pesquisadores da empresa japonesa Kao Corporation fazem a primeira demonstração de uma SSH artificial. Ao depositar filmes de alquil ceteno dímero (AKD), um conhecido reativo usado na indústria papelreira para aumentar a hidrofobicidade do papel, se conseguiu um ângulo de contato de 174° em filmes com estrutura superficial fractal (algo semelhante ao encontrado naturalmente) depositado sobre placas de vidro (ONDA et al., 1996).

Apesar das bases da pesquisa sobre superfícies extremamente repelentes à água ter começado há algumas décadas, o termo super-hidrofobicidade apareceu na literatura relativamente recentemente (ROACH; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2008).

Entretanto, apenas nas duas últimas décadas de 2000 e 2010 é o que os estudos sobre super-hidrofobicidade se intensificaram, com a proposição de diversos processos e materiais já existentes para a produção de superfícies artificiais e com a sugestão de uma gama de aplicações.

2.1.2 Princípios teóricos

2.1.2.1 *Superfícies ideais – a natureza química da molhabilidade*

No interior de um material sólido ou líquido, todos os átomos estão ligados uns aos outros de forma estável conforme a química da substância em questão. Quando há interrupção da continuidade desse sólido, isto é, quando existe uma superfície ou interface, os átomos nessa posição não têm todas as ligações completas, o que faz com que estes tenham uma energia maior, correspondente à energia necessária para quebrar as ligações dentro do material. Essa energia adicional é chamada de energia superficial ou interfacial e é expressa como energia por unidade de área, o que nas unidades SI é medido em J/m^2 ou N/m (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUERÉ, 2004).

Uma grande implicação da existência da energia superficial em virtude da descontinuidade do material é a molhabilidade, que é a capacidade de um líquido se ligar a uma superfície sólida em um sistema exposto a um gás (geralmente o ar), o

que qualifica um fenômeno que lida com equilíbrio entre três fases. A equação de Young-Dupré, derivada dos estudos de capilaridade de Thomas Young (YOUNG, 1805) e dos estudos termodinâmicos da ação capilar de Athanase e Paul Dupré (DUPRÉ, 1869), estabelece um estado de equilíbrio entre as três fases em questão, em que o formato da gotícula líquida sobre a superfície sólida, conforme o ângulo de contato entre o plano da superfície e a tangente da gotícula em contato, está relacionada à molhabilidade do líquido para essa determinada superfície.

O formato de uma gotícula de líquido suspensa em uma fase gasosa é definido basicamente por dois fatores: a tensão superficial entre a fase líquido/gás (γ_{LA}) e a gravidade. A tensão superficial sobre a gotícula tende a diminuir a sua área exterior ao torná-la esférica; por sua vez, a força gravitacional tende a planificar a gotícula. Essa última força pode ser desconsiderada para um diâmetro de gotícula inferior ao comprimento capilar λ_c , que é definido como (CARRÉ; MITTAL, 2009):

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LA}}{\rho g}} \quad (1)$$

onde λ_c comprimento capilar;

γ_{LA} tensão superficial entre a fase líquido-gás;

ρ densidade do líquido;

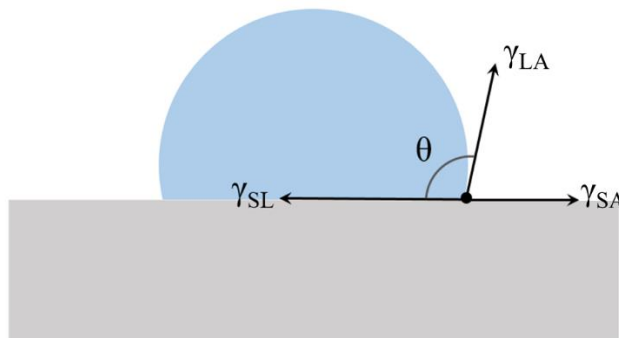
g constante de aceleração da gravidade.

Para a água destilada a 20°C ($\gamma_{LA} = 72,86$ mN/m; $\rho = 998,2$ kg/m³; $g = 9,81$ m/s²), o comprimento capilar λ_c é aproximadamente de 2,73 mm, que se refere a uma gotícula de volume por volta de 10,65 μ L. Em outras palavras, para gotículas com volume abaixo de 10,65 μ L, a gravidade pode ser desconsiderada, podendo os fenômenos de superfície ser estudados isoladamente.

Na presença de uma superfície sólida homogênea e atômica lisa, com a qual a gotícula entra em contato, há alteração do formato da mesma devido à presença da tensão superficial entre o líquido e o sólido. O modelo de Young, construído a partir da equação de Young-Dupré, apresenta uma forma de interpretar o formato da gotícula através de um balanço de forças interfaciais entre as fases líquido/sólido,

gás/líquido e sólido/gás, para uma gotícula pequena (diâmetro $< \lambda_c$) (DONALDSON; ALAM, 2008). A Figura 1 ilustra o modelo de Young.

Figura 1 - Modelo de Young para uma gotícula de líquido sobre uma superfície sólida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo o modelo acima, no equilíbrio entre as forças interfaciais que ocorre na linha de contato, temos que:

$$\gamma_{SA} + \gamma_{LA} \cos \theta_0 = \gamma_{SL} \quad (2)$$

onde γ_{SL} tensão superficial entre a fase sólido-líquido;

γ_{LA} tensão superficial entre a fase líquido-ar;

γ_{SA} tensão superficial entre a fase sólido-ar;

θ_0 ângulo de contato estático (de Young).

Convencionalmente, uma superfície é denominada hidrofílica se o valor do ângulo de contato é menor que 90° , enquanto que a superfície é considerada hidrofóbica se o ângulo de contato é maior que 90° . Além disso, duas classes especiais de superfícies estão contidas nessa definição, quando o ângulo de contato se aproxima dos limites onde a equação (2) é matematicamente válida, isto é, próximo a 0° e 180° . As superfícies com ângulo de contato entre 0° e 10° são denominadas super-hidrofílicas, enquanto as que apresentam ângulo entre 150° e 180° são chamadas super-hidrofóbicas (JUNG; BHUSHAN, 2006).

A natureza química da molhabilidade de um líquido perante a um sólido, tal como é descrita no modelo de Young, é algo que deve ser entendido como uma relação entre duas partes: a energia superficial do sólido e a natureza do líquido. Ao estudar a parte química da molhabilidade, quase todos os modelos consideram o estado de equilíbrio

termodinâmico entre três fases (gasosa, líquida e sólida) baseado no modelo de Young.

O maior ângulo de contato que pode ser obtido em uma superfície plana ao meramente baixar a energia de superfície é calculado em 120° , relacionado à energia superficial mais baixa registrada, de $6,7 \text{ mJ/m}^2$, obtida a partir de uma superfície com grupos CF_3 hexagonais compactos regularmente alinhados (CHEN; NOSONOVSKY, 2017; NAKAJIMA et al., 1999; NISHINO et al., 1999).

2.1.2.2 *Superfícies reais – a natureza estrutural da molhabilidade*

Apesar de oferecer uma ideia sobre a molhabilidade de um líquido em relação a um sólido, o modelo de Young assume que as superfícies em questão são atômica e planas, homogêneas, rígidas e inertes (QUÉRÉ, 2002). Quando a gotícula avança sobre uma heterogeneidade, a linha de contato da fase líquida com a superfície se altera, o que leva a diferentes ângulos de contato em cada ponto da linha de contato dessa gotícula (SHIRTCLIFFE et al., 2010).

A não-idealidade das superfícies sólidas reais, que são rugosas e quimicamente heterogêneas, torna complexo o fenômeno da molhabilidade. A própria fase líquida também pode não ser ideal, ao conter diferentes espécies químicas como surfactantes, ou outras fases líquidas ou sólidas dissolvidas/dispersas. Algumas observações bastante simples revelam essa não-idealidade: por exemplo, pequenas gotículas geralmente se mantêm presas em um substrato inclinado (em vidros verticais, por exemplo) (QUÉRÉ, 2002). Isso prova que, apesar da gota estar estática, diferentes ângulos de contato podem existir na linha de contato: maiores na frente da gota e menores na parte traseira – o que gera uma força capilar capaz de equilibrar com o peso de pequenas gotículas (DUSSAN V.; CHOW, 1983). Esse fenômeno vai ser discutido com maior detalhe adiante nessa revisão.

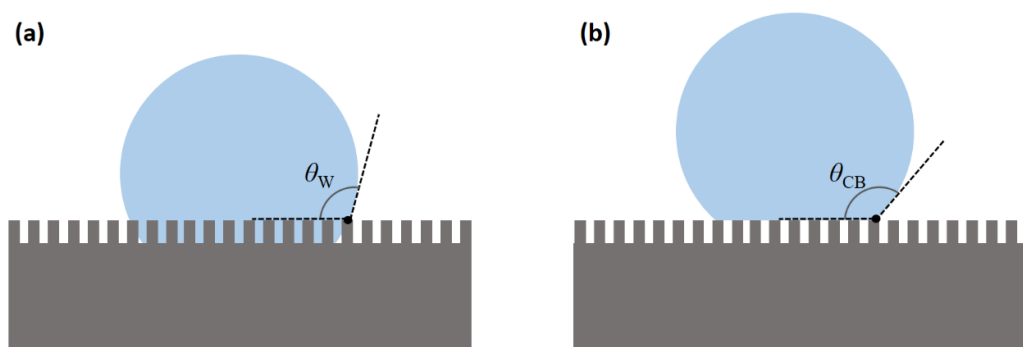
Uma maneira de compreender e quantificar o efeito da presença de uma superfície heterogênea na interação com uma gotícula de fase líquida é considerar a variação de energia livre devido à perturbação da linha de contato, imposta pela presença da heterogeneidade. Considerando que essa linha de contato avance uma distância ΔA , há substituição de uma interface sólido-ar por uma sólido-líquido, o que causa uma variação da energia livre de $(\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{SA}})\Delta A$. Por outro lado, a interface líquido-ar

aumenta seu comprimento em $\gamma_{LA}\cos\theta$. Logo, a variação total de energia livre (ΔF) devido ao avanço da linha de contato se dá por (SHIRTCLIFFE et al., 2010):

$$\Delta F = (\gamma_{SL} - \gamma_{SA})\Delta A + \gamma_{LA}\cos\theta\Delta A \quad (3)$$

A heterogeneidade mais comum, intrínseca a qualquer superfície real, é a rugosidade superficial. Em 1936, Robert Wenzel publica o pioneiro trabalho *Resistance of solid surfaces to wetting by water* (Resistência ao molhamento por água de superfícies sólidas, em tradução livre), em que demonstra através de cálculos a alteração do ângulo de contato induzida pela rugosidade, ao assumir que a gotícula mantém contato com toda a superfície abaixo. Em 1944, o trabalho de Cassie & Baxter, *Wettability of porous surfaces* (Molhabilidade de superfícies porosas, em tradução livre), também demonstra a alteração do ângulo de contato devido à rugosidade, porém assumindo que a gotícula se mantém apoiada nos picos da rugosidade, deixando pequenas porções de ar entre a fase líquida e sólida nos vales da superfície (CARRÉ; MITTAL, 2009). A Figura 2 apresenta uma visão bidimensional dos dois modelos.

Figura 2 – Amplificação da hidrofobicidade de uma superfície devido à rugosidade. (a) No modelo de Wenzel, a gotícula realiza contato com toda a superfície, acompanhando a rugosidade. (b) No modelo de Cassie-Baxter, ar preenche os vales da rugosidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No modelo de Wenzel, as superfícies de ambas as interfaces sólido-líquido e sólido-ar associadas ao avanço da linha de contato são aumentadas por um fator R_f , que é a área superficial específica da superfície rugosa ao longo da linha de contato (em outras palavras, a razão entre a área da superfície rugosa em contato com o líquido e

a área plana projetada do contato) (WENZEL, 1936). Usando a abordagem da variação de energia livre, tem-se que (SHIRTCLIFFE et al., 2010):

$$\Delta F = (\gamma_{SL} - \gamma_{SA})R_f\Delta A + \gamma_{LA}\cos\theta\Delta A \quad (4)$$

Para o equilíbrio local ($\Delta F = 0$):

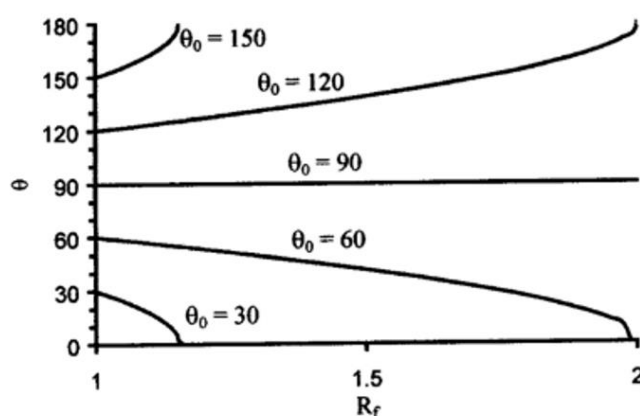
$$\cos\theta_W = \frac{R_f(\gamma_{SL}-\gamma_{SA})}{\gamma_{LA}} \quad (5)$$

O que leva a uma correspondência com o modelo de Young tal que:

$$\cos\theta_W = R_f \cdot \cos\theta_0 \quad (6)$$

Na Figura 3, a equação (6) está apresentada de forma gráfica.

Figura 3 – Ângulo de contato real para uma superfície rugosa (θ) em função do fator de rugosidade (R_f) para vários ângulos de contato para uma superfície lisa (θ_0).



Fonte: Adaptado de (JUNG; BHUSHAN, 2006).

A partir da análise da equação (6) e do gráfico da Figura 3 é possível observar que o modelo de Wenzel prevê que a rugosidade amplifica a hidrofobicidade se θ_0 é maior que 90° . Se o θ_0 é menor que 90° , então o ângulo de contato real diminui com o aumento de R_f , tornando a superfície mais hidrofílica (JUNG; BHUSHAN, 2006).

No modelo de Cassie-Baxter, à medida que a rugosidade da superfície aumenta, a gotícula não mais contorna toda a superfície, mas fica apoiada nos picos da rugosidade, deixando pequenas porções de ar entre a gotícula e a superfície do sólido (CASSIE; BAXTER, 1944). À medida que a linha de contato se move por uma

distância ΔA , apenas uma fração $f_{SL}\Delta A$ do sólido entra em contato com o líquido, enquanto o restante $(1 - f_{SL})\Delta A$ é a área criada entre os picos da rugosidade como uma interface líquido-ar. Mais uma vez, a variação da energia livre pode ser expressa por (QUÉRÉ, 2002):

$$\Delta F = (\gamma_{SL} - \gamma_{SA})f_{SL}\Delta A + (1 - f_{SL})\Delta A\gamma_{LA} + \gamma_{LA}\cos\theta\Delta A \quad (7)$$

Na condição de equilíbrio ($\Delta F = 0$):

$$\cos\theta_{CB} = \frac{f_{SL}(\gamma_{SL} - \gamma_{SA})}{\gamma_{LA}} - (1 - f_{SL}) \quad (8)$$

E a relação com o modelo de Young se dá por:

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL}\cos\theta_0 - (1 - f_{SL}) \quad (9)$$

A fórmula que descreve o modelo de Cassie-Baxter prevê valores bastante altos para o ângulo de contato: partindo de um θ_0 inicial de 120° e com f_{SL} entre 5% e 10%, se consegue ângulos de contato efetivos por volta de 170° . Entretanto, o aprisionamento de ar nos vales da rugosidade é metaestável, pois a energia ganha pelo deslocamento infinitesimal da linha de contato é menor no modelo de Wenzel se o ângulo de contato de Young está acima de 90° . A metaestabilidade do regime Cassie-Baxter pode se relacionar à dificuldade de evacuar o ar quando uma gotícula é depositada em sólidos rugosos (QUÉRÉ, 2002).

Adicionalmente, o estado Cassie-Baxter será termodinamicamente estável quando a variação de energia imposta por esse estado (Eq. 7) for menor que a variação considerando o modelo Wenzel (Eq. 4). Combinando as duas equações, chega-se à relação:

$$\cos\theta_0 < \frac{f_{SL} - 1}{R_f - f_{SL}} \quad (10)$$

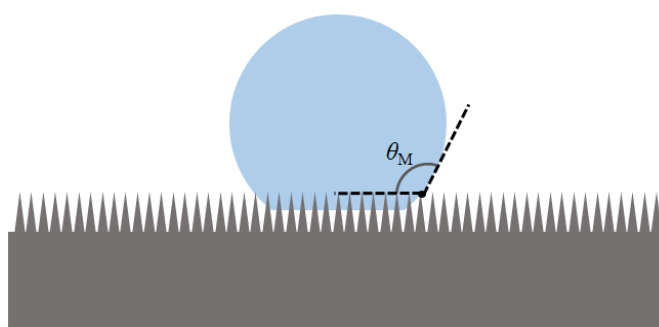
A equação (10) indica que o sólido precisa ser hidrofóbico o suficiente para que o aprisionamento de ar na textura do sólido seja cada vez mais estável (BICO; THIELE; QUÉRÉ, 2002).

Em suma, conforme ambos modelos, a presença da rugosidade amplifica em diferentes extensões o efeito da química superficial na direção hidrofóbica/hidrofílica, na forma de incremento ao ângulo de contato estático. O modelo de Wenzel prevê um

aumento maior do ângulo de contato com pequenas variações do ângulo de contato no modelo de Young, sendo que o contrário ocorre para o modelo de Cassie-Baxter. De qualquer forma, a rugosidade da superfície determina indiretamente o ângulo de contato de Young para o qual um dos modelos é mais estável energeticamente, devido à relação que há entre a rugosidade e a fração da superfície sólida em contato com a fase líquida (BICO; THIELE; QUÉRÉ, 2002).

Entretanto, esses dois modelos consideram as protrusões relativas à rugosidade como dotadas de face plana, o que é dificilmente observável na prática. Na maioria das vezes há presença de uma topografia complexa da superfície, o que implica que nenhum modelo consegue descrever completamente como se dá a interação entre a fase líquida e o substrato sólido, de modo que algumas gotículas ou mesmo partes de uma mesma gotícula contornarão a superfície, enquanto algumas estarão suspensas ao se apoiar nos picos das asperezas (SHIRTCLIFFE et al., 2010), em um estado misto como ilustra de forma simplificada a Figura 4.

Figura 4 – Ilustração de um caso misto Wenzel e Cassie-Baxter mais próximo da realidade no que se refere ao formato mais comum da rugosidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

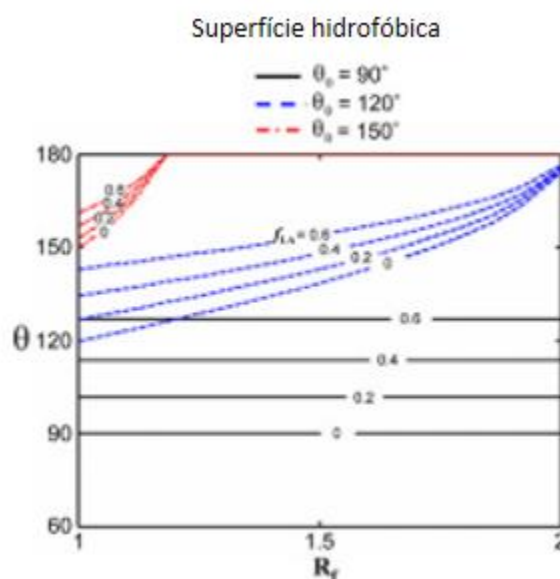
Com o objetivo de estimar o ângulo de contato para o caso ilustrado na Figura 4, a equação de Wenzel pode ser modificada ao combiná-la com a equação de Cassie-Baxter conforme abaixo:

$$\cos\theta_M = R_f f_{SL} \cos\theta_0 - f_{LA} \quad (11)$$

onde f_{LA} é a fração de área composta pela interface líquido-ar.

Na Figura 5 está uma visualização gráfica da relação entre a fração líquido-ar f_{LA} e o fator de rugosidade R_f , de acordo com a equação (11).

Figura 5 – Ângulo de contato para uma superfície rugosa (θ) em função do fator de rugosidade (R_f) para diferentes valores de fração líquido-ar (f_{LA}) em uma superfície hidrofóbica.



Fonte: Adaptado de (JUNG; BHUSHAN, 2006).

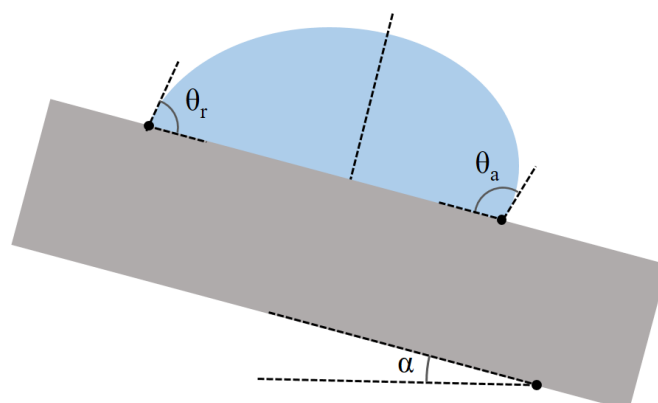
Com a análise da equação (10) e do gráfico da Figura 5, se observa o efeito da rugosidade (aumento de R_f) em aumentar o ângulo de contato de uma superfície lisa previamente hidrofóbica ($\theta_0 > 90^\circ$), assim como o efeito do aumento da fração de área líquido-ar f_{LA} na estrutura composta, que faz com que o ângulo seja progressivamente maior para cada valor fixo de R_f (JUNG; BHUSHAN, 2006).

2.1.2.3 Molhabilidade dinâmica – a histerese do ângulo de contato

Apesar de ser um bom indicativo de que a superfície pode ser super-hidrofóbica, o ângulo de contato estático estar acima de 150° não é suficiente para descrever a molhabilidade do sistema em questão, pois em SSHs é desejado que as gotículas se movam o mínimo de força aplicada. Assim, a molhabilidade dinâmica, onde a fase líquida se movimenta sobre o substrato sólido, é importante e não apenas o ângulo de contato estático (ÖNER; MCCARTHY, 2000).

Um dos parâmetros que é amplamente utilizado para caracterizar a molhabilidade dinâmica em uma SSH é a histerese do ângulo de contato. A definição do fenômeno da histerese do ângulo de contato pode ser ilustrada por uma observação comum de que algumas gotículas permanecem totalmente ou parcialmente aderidas em superfícies inclinadas (em ângulos entre 0 e 90°), como ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Ilustração de uma gotícula aderida a uma superfície sólida inclinada a um ângulo α , apresentando ângulos de avanço e recuo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao observar a projeção de uma gotícula sobre uma superfície inclinada a um ângulo α , existe uma distorção no formato devido à tendência da gotícula rolar ou deslizar através da superfície por conta da gravidade, o que causa diferentes ângulos de contato nos pontos de contato dianteiro e traseiro, denominados ângulos de avanço θ_A e de recuo θ_R , respectivamente. Numericamente, a histerese do ângulo de contato (HAC ou $\Delta\theta$) é a diferença entre o ângulo de avanço e ângulo de recuo:

$$HAC = \theta_A - \theta_R \quad (12)$$

A origem dessa histerese se deve à rugosidade e heterogeneidade superficiais. A histerese do ângulo de contato reflete a irreversibilidade do ciclo de molhamento/secagem, estando também relacionada à medida da dissipação de energia durante o rolamento de uma gotícula ao longo de uma superfície sólida (BHUSHAN; JUNG, 2011). Para baixas HACs, as gotículas tendem a rolar além de deslizar, o que facilita a remoção de possíveis contaminantes na superfície do sólido. Além disso, baixa HAC está relacionado a um baixo ângulo de rolamento α , que denota o ângulo no qual a superfície precisa ser inclinada para que as gotículas de água rolem (EXTRAND, 2002).

Qualitativamente, a histerese do ângulo de contato é diminuída no estado de Cassie-Baxter porque o ar aprisionado entre os picos da rugosidade torna o substrato mais “homogêneo”, sendo formada praticamente por ar com uma pequena fração de sólido em contato com a fase líquida (QUÉRÉ, 2002).

A importância da histerese do ângulo de contato para a hidrofobicidade foi primeiramente discutida em 1962 por Furmidge (FURMIDGE, 1962) que sintetizou seus estudos na equação abaixo:

$$mg \cdot \sin \frac{\alpha}{w} = \gamma_{LV} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (13)$$

A equação prevê o menor ângulo de inclinação α no qual a gotícula (com tensão superficial γ_{LV}) irá se mover sob o efeito da gravidade (g), onde m e w são respectivamente a massa e o comprimento (horizontal à direção do movimento) da gotícula. Essa equação indica que a diferença entre os ângulos de avanço e recuo (histerese) que é importante para definir a hidrofobicidade da superfície e não o valor absoluto dos ângulos de contato (ÖNER; MCCARTHY, 2000).

Uma gotícula geralmente se adere a um sólido inclinado pois uma força capilar é exercida oposta à sua movimentação através da superfície, proporcional à histerese do ângulo de contato. A força capilar pode ser calculada ao assumir uma gotícula dividida em duas (metade da frente com ângulo de avanço, metade de trás com ângulo de recuo), como indicado na Figura 6. A força capilar pode ser escrita como:

$$F_c = \pi \cdot b \cdot \gamma_{LV} \cdot (\cos \theta_R - \cos \theta_A), \quad (14)$$

onde b é o raio do contato sólido-líquido (que é quase circular para $\Delta\theta \ll \theta$). No limite de grandes ângulos de contato (onde escrevemos $\theta = \pi - \varepsilon$) e pequena histerese, essa força reduz para $\pi \cdot b \cdot \gamma_{LV} \cdot \varepsilon \cdot \Delta\theta$ e decresce rapidamente (QUÉRÉ, 2002).

O tamanho b do contato é deduzido a partir da geometria e varia linearmente com o raio R da gotícula. Mahadevan e Pomeau (MAHADEVAN; POMEAU, 1999) mostraram que para uma gotícula em uma situação onde não há molhamento, o contato resulta principalmente do peso da gotícula. Supondo que o centro de massa da gotícula é movimentado por uma quantidade δ devido à deformação, a força capilar, que tende a restaurar a forma esférica, pode ser escrita $\gamma_{LV} \cdot \delta$, onde o peso da gotícula é $\rho \cdot g \cdot R^3$. O equilíbrio dessas forças, juntamente com a relação geométrica $b^2 \sim \Delta R$ leva a:

$$b \sim R^2 \lambda_c \quad (15)$$

onde λ_c é o comprimento capilar. Dessa forma, o tamanho do contato está relacionado quadraticamente com o tamanho da gotícula, ao contrário de linear como é geralmente.

A gotícula se mantém presa se a força capilar é maior que o peso da gotícula, que é a força oposta que força gotícula rolar abaixo na superfície. No limite que foi considerado, essa condição resulta para o tamanho máximo de uma gotícula aderida em uma chapa vertical:

$$R \sim \varepsilon \cdot \Delta\theta \cdot \lambda_c^{-1} \quad (16)$$

Geralmente, as gotículas menores que o comprimento capilar ficam aderidas e as maiores se movem (isso pode ser observado em uma janela durante um dia chuvoso). Mas para a situação de uma superfície super-hidrofóbica, esse valor limite pode ser reduzido dramaticamente, por um fator $\varepsilon \cdot \Delta\theta$ (0,1-0,01). Do ponto de vista da aplicabilidade das SSHs, isso tem uma consequência interessante: como as gotículas rolam nesse tipo de substrato, elas o limpam de qualquer sujeira aderida ao passar. Isso tem sido chamado de efeito “autolimpante”, havendo diferentes e diversos materiais e processos disponíveis que produzem superfícies com tais propriedades (QUÉRÉ, 2002).

De forma geral, as medições combinadas do ângulo de contato estático e da histerese do ângulo de contato são suficientes para caracterizar superfícies super-hidrofóbicas. De forma qualitativa, o aumento da rugosidade resulta em aumento da histerese além do aumento do ângulo de contato (QUÉRÉ, 2002). Embora o ângulo de contato estático seja usado em geral como critério de avaliação da molhabilidade para uma superfície, a medição da HAC é importante para determinar o comportamento dinâmico da molhabilidade, pois se relaciona ao ângulo de deslizamento, que nem sempre é baixo em uma superfície com alto ângulo de contato. Juntamente com os vários estudos sobre os ângulos de contato estáticos, uma série de estudos também realizou uma extensiva investigação inicial sobre o comportamento no deslizamento de gotículas de água em superfícies rugosas (CHEN et al., 1999; MIWA et al., 2000; MURASE et al., 1994; NAKAJIMA et al., 2000; YOUNGBLOOD; MCCARTHY, 1999).

Apesar de geralmente existir a associação entre o estado de Wenzel com gotículas que aderem/deslizam e o estado de Cassie-Baxter com gotículas que rolam (QUÉRÉ;

LAFUMA; BICO, 2003), é possível que gotículas fiquem aderidas em um estado Cassie-Baxter (SHIRTCLIFFE et al., 2005), no caso de uma superfície com alta histerese do ângulo de contato intrínseca; o estado combinado Cassie-Baxter/Wenzel também pode apresentar alta histerese do ângulo de contato assim que a área interfacial entre sólido e líquido pode ser tão grande quanto na superfície plana (BORMASHENKO, 2008; EXTRAND, 2002; GAO; MCCARTHY, 2006; HE; LEE; PATANKAR, 2004; KUSUMAATMAJA; YEOMANS, 2007; LI; AMIRFAZLI, 2007a; MARMUR, 2004). Por essa razão, a histerese do ângulo de contato não pode ser tomada isoladamente como uma medida do estado de molhabilidade da superfície sem estar acompanhada do ângulo de contato estático.

2.1.3 Superfícies super-hidrofóbicas naturais

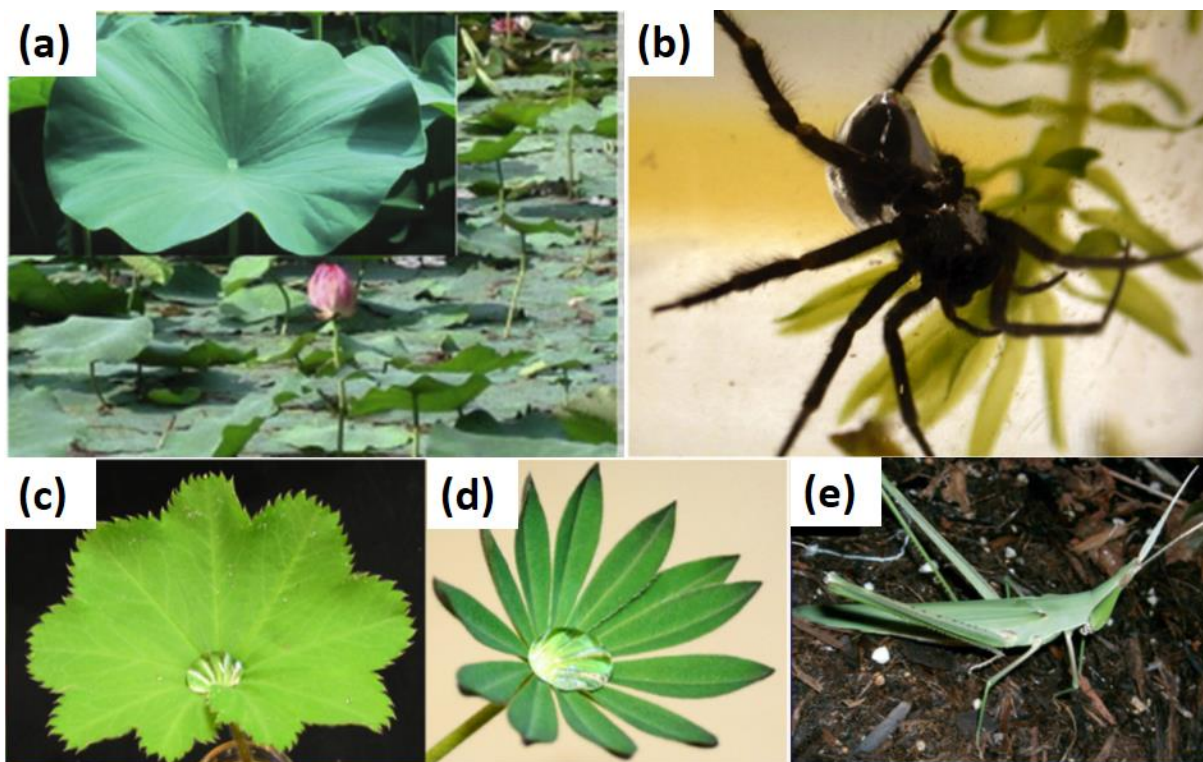
As superfícies super-hidrofóbicas foram observadas na natureza em diversos momentos e de diversas formas. A primeira menção documentada da super-hidrofobicidade presente nas folhas da flor-de-lótus aparece no livro sagrado do hinduísmo Bhagavad Gita:

"Quem dedica suas ações ao Brahma realizando-as sem apego nunca será manchado com o pecado, da mesma maneira como as folhas de lótus não se molham com a água." (GAMBHIRANANDA, 2000)

De fato, a flor-de-lótus (*Nelumbo nucifera*) assume um simbolismo em doutrinas orientais como Budismo e Hinduísmo, associada à pureza espiritual e capacidade de não se corromper pelo ambiente, devido à capacidade da flor-de-lótus de crescer em meio ao ambiente lamacento de um pântano sem apresentar nenhum detrito aderido sob sua superfície, justamente por apresentar uma superfície super-hidrofóbica que age como superfície "autolimpante", pois a água ao rolar carrega qualquer sujeira que tenha acumulado.

Além da flor-de-lótus, uma variedade de seres vivos apresenta superfícies super-hidrofóbicas com diferentes propósitos de sobrevivência. A Figura 7 mostra alguns exemplos de plantas e animais que apresentam SSHs em alguma parte de seus organismos.

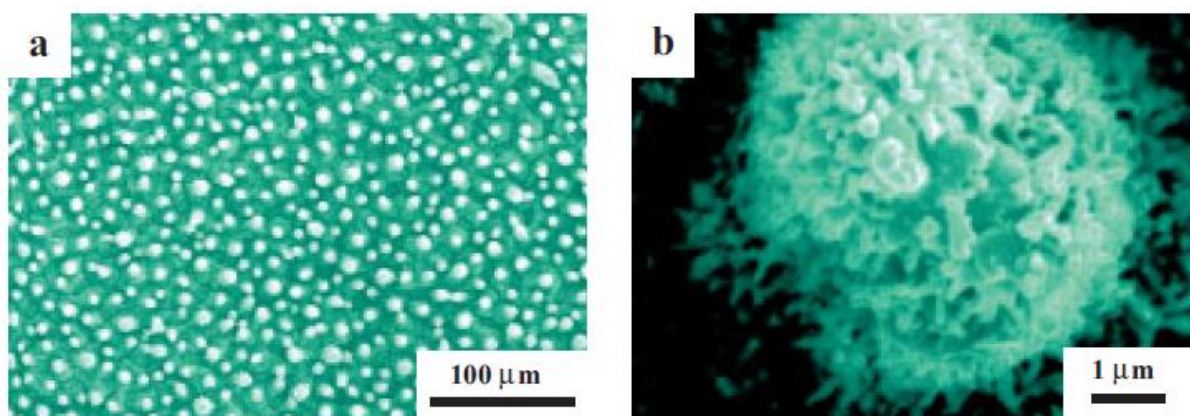
Figura 7 – Exemplos de animais e plantas que apresentam superfícies super-hidrofóbicas na natureza (a) *Nelumbo nucifera*, a flor-de-lótus, que cresce em ambientes pantanosos e permanece limpa; (b) *Argyroneta aquatica*, a aranha-de-água, que carrega um filme de ar para baixo da água para construir seu ninho; (c) *Alchemilla vulgaris*, (d) *Lupinus sp.*, tremoço; (e) *Acrida cinerea*, gafanhoto-chinês.



Fonte: Adaptado de (GUO; LIU, 2007) – figura (a); (SHIRTCLIFFE et al., 2010) – figuras (b), (c) e (d); (WATSON et al., 2008) – figura (e).

A partir das observações da superfície em microscópio eletrônico de plantas que repelem água, principalmente a flor-de-lótus, foi possível observar se havia algum aspecto estrutural que pudesse indicar a razão da super-hidrofobicidade das superfícies naturais. A conclusão que se chegou para a maioria das plantas com essa propriedade é que ela é baseada na rugosidade superficial hierárquica, causada pela associação de papilas micrométricas com cristais de cera epicuticulares nanométricos sobre cada papila (BALL, 1999). A estrutura hierárquica presente nas folhas de flor-de-lótus está apresentada na Figura 8.

Figura 8 – Estrutura hierárquica presente nas folhas da flor-de-lótus *Nelumbo nucifera* observada no microscópio eletrônico de varredura (a) Imagem de uma grande área mostrando as inúmeras papilas microscópicas. Cada papila possui uma espessa camada de cristais de cera epicuticulares; (b) Imagem de uma única papila.



Fonte: Adaptado de (FENG et al., 2002a).

A molhabilidade reduzida como efeito macroscópico causada pelas ceras epicuticulares foi reconhecida no começo do século, mas descrita em termos gerais apenas em 1944 por Cassie e Baxter, que publicou sobre os fundamentos da repelência à água. Nos anos seguintes, vários artigos foram publicados sobre a molhabilidade das superfícies das plantas (ADAM, 1963; LINSKENS, 1950) e finalmente sumariada por Holloway (HOLLOWAY, 1969, 1970). Até o fim dos anos 90, uma grande quantidade de dados individuais estava disponível sobre a molhabilidade das plantas, mas poucas publicações apresentaram uma visão geral que inclui um grande número de espécies (HALL; BURKE, 1974; RENTSCHLER, 1971).

Inicialmente, as investigações se restringiram à medição do ângulo de contato e análise sobre gotículas únicas de água e, quando presente, uma breve descrição das ceras epicuticulares. O trabalho pioneiro de Neinhuis & Barthlott reuniu os resultados da análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de plantas repelentes à água, recolhidos por quase duas décadas desde o fim dos anos 70 pelo grupo de pesquisa liderado pelo botânico alemão Wilhelm Barthlott na Universidade de Bonn. A caracterização da topografia e da molhabilidade de cerca de 200 espécies de plantas forneceu uma referência sólida para a pesquisa sobre superfícies super-hidrofóbicas biomiméticas (NEINHUIS; BARTHLOTT, 1997). Entre elas estão as folhas de plantas repelentes à água como *Nelumbo nucifera* (flor-de-lótus) e *Colocasia*

esculenta, que apresentam alto ângulo de contato com a água. Devido à importância da flor-de-lótus na observação e estudo desse fenômeno por muito tempo, o nome *efeito lótus* foi registrado por Barthlott, e desde então tem sido extensivamente utilizado.

As folhas da flor-de-lótus alcançam ângulos de contato acima de 160° , histerese do ângulo de contato de cerca de 3° e ângulo de deslizamento quase nulo usando apenas cristais de cera parafínica (medindo cerca de 1 nm de diâmetro) (JUNG; BHUSHAN, 2006) contendo predominantemente grupos CH_2 . A natureza parece não precisar fazer uso da energia superficial mais baixa dos grupos CH_3 e fluorocarbonos para atingir esse efeito. Isso demonstra que apenas uma energia superficial extremamente baixa não é essencial para se obter a super-hidrofobicidade. A chave está na habilidade de controlar a morfologia de uma superfície nas escalas micro e nanométricas, na forma de uma estrutura hierárquica. Essa dissociação da molhabilidade da energia superficial apenas abre muitas possibilidades para produção de superfícies artificiais (MA; HILL, 2006).

A explicação da necessidade de uma estrutura hierárquica para obtenção da super-hidrofobicidade pode ser explicada com auxílio dos parâmetros da equação mista de Wenzel e Cassie-Baxter (equação (11)). Para que se tenha uma alta fração líquido-ar f_{LA} em contato com a fase líquida, uma nanoestrutura é desejável, pois pode ancorar a interface líquido-ar e dessa forma evitar que nano-gotículas preencham os vales entre as asperezas; e um alto fator de rugosidade R_f pode ser alcançado por ambas micro e nanoestruturas (JUNG; BHUSHAN, 2006).

A razão evolutiva para a existência das estruturas hierárquicas em superfícies super-hidrofóbicas naturais não é completamente entendida. Uma possibilidade pode ser que para uma rugosidade em escala muito pequena (menor que 100 nm), as forças de van der Waals poderiam forçar contato entre o sólido e o líquido, o que pode induzir um molhamento tipo Wenzel nessa escala, que combinaria com o modelo Cassie-Baxter de pacotes de ar entre a rugosidade na escala maior (e claramente confere um alto grau de hidrofobicidade para o substrato). Outra possibilidade poderia ser que as duas escalas de rugosidade seria uma adaptação para se livrar de duas escalas de tamanho de gotícula a qual a planta é tipicamente exposta na natureza: a chuva e o orvalho (QUÉRÉ, 2002).

Como as estruturas hierárquicas na superfície da folha da flor-de-lótus são bastante similares à descrição da curva de Koch em geometria fractal (MANDELBROT, 1982), a fórmula fractal pode ser utilizada para calcular o fator de rugosidade. E ao se obter o fator de rugosidade, é possível modelar matematicamente a relação entre o ângulo de contato em uma superfície rugosa (θ_f) e o ângulo de contato numa superfície lisa de um sólido (θ):

$$\cos\theta_f = f_{SL} \cdot \left(\frac{L}{l}\right)^{D-2} \cdot \cos\theta - f_{LA} \quad (17)$$

Aqui, $(L/l)^{(D-2)}$ é o fator de rugosidade da superfície, onde L e l são, respectivamente, o limite superior e inferior das escalas do comportamento fractal da superfície, e D é a dimensão fractal. No caso da folha da flor-de-lótus, L e l correspondem ao diâmetro das papilas microscópicas e dos cristais nanométricos de cera, respectivamente. No modelo de curva de Koch, o valor de D no espaço tridimensional é de cerca de 2,2618 e o valor de L/l é igual a 3^n , sendo o valor de n é determinado pelo objeto agindo nas estruturas fractais. O fator de rugosidade aumenta à medida que n aumenta. Em acordo, se o limite superior da escala L é conhecido, quando maior o valor de n , menor será o de l . Esse modelo pode ser aplicado para todos tipos de SSHs (FENG et al., 2002a).

Entretanto, alguns exemplos naturais (como as asas de alguns insetos) não exibem estruturas hierárquicas e alguns estudos sobre SSHs artificiais preparadas apenas com superfícies nanoestruturadas (FENG et al., 2002b; MARTINES et al., 2005), apresentaram alto ângulo de contato e baixo ângulo de deslizamento, colocando em dúvida a necessidade da estrutura hierárquica (MA; HILL, 2006).

2.1.4 Superfícies super-hidrofóbicas artificiais

Ao aprender com o que é encontrado na natureza, se pode produzir superfícies artificiais que imitam essas mesmas propriedades, como parte do campo multidisciplinar da biomimética. A criação de rugosidade em materiais e o estudo das propriedades da superfície é um passo para a implementação bem-sucedida em aplicações onde a repelência à água é importante (JUNG; BHUSHAN, 2006).

Como ponto de partida, em relação aos parâmetros de molhabilidade estática e dinâmica, uma superfície super-hidrofóbica apresenta além do ângulo de contato

estático acima de 150° , uma histerese do ângulo de contato abaixo de 10° , para as superfícies baseadas no efeito lótus (baixa molhabilidade e baixa adesão da fase líquida) (NGUYEN-TRI et al., 2019). Por sua vez, a fabricação de superfícies super-hidrofóbicas artificiais que tem inspiração biomimética pode se dar através de duas abordagens:

- criação das estruturas hierárquicas em substratos hidrofóbicos; ou
- modificação química um material com estrutura hierárquica através de um material com baixa energia superficial (GUO; LIU; SU, 2011).

Para produzir superfícies super-hidrofóbicas, é necessário que elas sejam capazes de formar uma interface composta estável com bolsas de ar entre o sólido e o líquido. Em uma interface homogênea sólido-líquido (Wenzel), o aumento da rugosidade causa aumento simultâneo do ângulo de contato e da histerese, enquanto que para a estrutura composta (Cassie-Baxter), o aumento da rugosidade leva a um alto ângulo de contato e baixa histerese (JUNG; BHUSHAN, 2006).

A estabilidade da interface composta está relacionada aos seguintes fatores:

- a) Ondas capilares.** As ondas capilares na interface líquido-ar podem desestabilizar a interface composta, originada de uma perturbação externa. Se a amplitude dessas ondas for maior que a altura da aspereza da rugosidade, o líquido pode tocar o vale entre as asperezas e, se o ângulo no qual o líquido entra em contato com o sólido é maior que θ_0 , é energeticamente favorável que o líquido preencha o vale (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2007a). Quando a interface composta é destruída e o espaço entre as asperezas é preenchida de água, é altamente improvável que ela se forme novamente pois a transição de uma interface sólido-líquido para a interface composta precisa de uma grande energia de ativação (QUÉRÉ, 2005). O efeito das ondas capilares é mais pronunciado em pequenas asperezas com altura comparável ao diâmetro da onda.
- b) Precipitação de gotículas nanométricas.** Nanogotículas podem se condensar e acumular nos vales entre as asperezas e eventualmente danificar a interface composta. Cheng et al. (CHENG et al., 2005) observaram a condensação de gotículas submicroscópicas em uma superfície da folha da flor-de-lótus e estabeleceu que as gotículas tendem a condensar em áreas

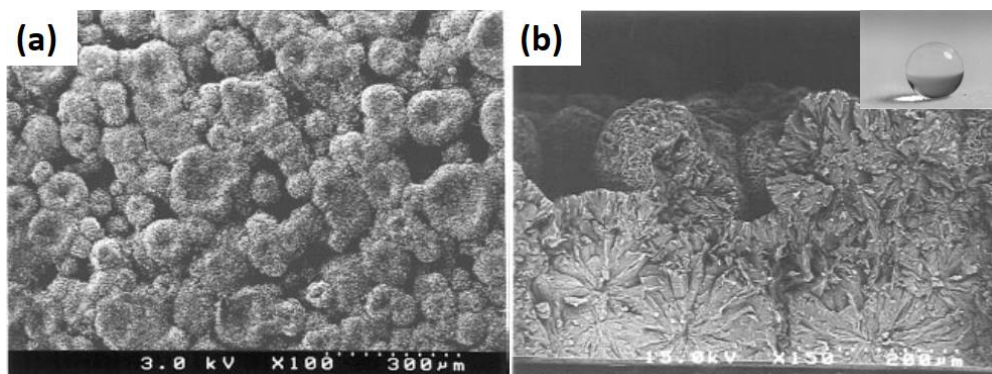
adjacentes às protuberâncias (ou seja, nos vales) e tem ângulo de contato menor que 90° enquanto que gotas maiores tem maior ângulo de contato, demonstrando que o valor do ângulo de contato estático é dependente da escala (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2007a).

c) Pontos hidrofílicos. Geralmente, superfícies hidrofóbicas ou com revestimento hidrofóbico não são quimicamente homogêneas, podendo ter pontos hidrofílicos. A partir de experimentos, é conhecido que para gotículas submicrométricas, o valor do ângulo de contato é em geral menor que as gotículas macroscópicas (LAFUMA; QUÉRÉ, 2003). Checco et al. (CHECCO; GUENOUN; DAILLANT, 2003) sugeriram que a heterogeneidade superficial é responsável por essa observação, pois as nanogotículas tendem a pousar nos pontos com maior energia de superfície (mais hidrofílicos) e dessa forma tem menor ângulo de contato.

Esses fatores que tornam a interface instável têm diferentes escalas de efeito, fazendo com que as nanoestruturas ou combinação de microestruturas e nanoestruturas precisem ser projetadas para resisti-las (JUNG; BHUSHAN, 2006).

Em 1996, foi demonstrada a primeira superfície super-hidrofóbica artificial baseada em uma estrutura hierárquica imitando a natureza, ao solidificar filmes de alquil ceteno dímero (AKD), um aditivo hidrofobizante da indústria de papel e celulose (ONDA et al., 1996). A Figura 9 apresenta a estrutura dos filmes obtidos.

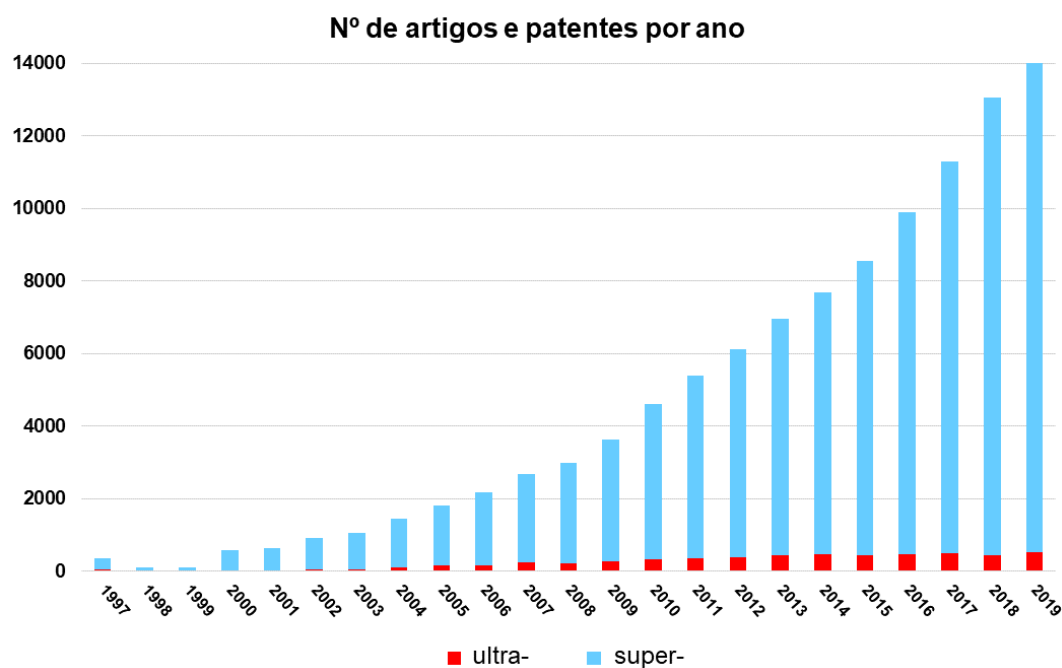
Figura 9 – Imagens em microscópio eletrônico de varredura da superfície fractal formada por AKD solidificado (a) vista superior; (b) vista lateral de uma seção, com detalhe no canto superior direito para a gotícula (diâmetro $\sim 2\text{mm}$) quase esférica de água, com ângulo de contato de 174° .



Fonte: Adaptado de (ONDA et al., 1996).

Desde esse trabalho, centenas de materiais e processos foram investigados/desenvolvidos para a produção de SSHs artificiais (ROACH; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2008). A Figura 10 apresenta um gráfico de barras do número de artigos de pesquisa e revisão da literatura publicados em inglês contendo os termos “superhydrophobic”, “super-hydrophobic”, “ultrahydrophobic” e “ultra-hydrophobic” para cada ano desde 1997 até 2019. A plataforma utilizada para a pesquisa foi o Google Acadêmico, que reúne os artigos revistos por pares das maiores editoras científicas como Elsevier, Springer, Wiley, etc. assim como as patentes publicadas com a tecnologia em questão.

Figura 10 – Número de publicações (artigos de pesquisa, de revisão da literatura e patentes) em inglês para cada ano desde 1997 até 2019 como pesquisado pela plataforma Google Acadêmico. A barra vermelha as publicações que contém o prefixo “ultra-” nos títulos, resumos ou palavras-chave, enquanto a barra azul se refere ao prefixo “super-”.



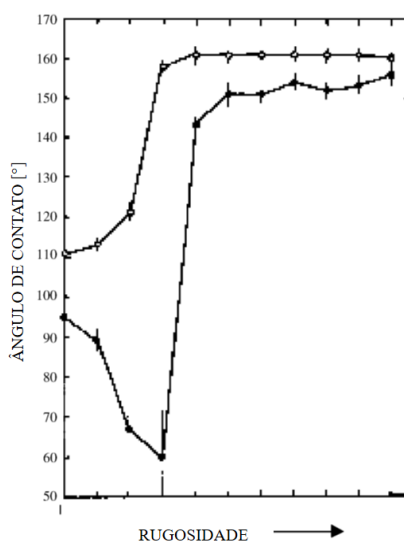
A partir da Figura 10, pode-se observar um claro crescimento das publicações no tema da super-hidrofobicidade e uma popularidade do prefixo *super-* em frente ao prefixo *ultra-*, apesar deste último incluir importantes trabalhos que são inclusive citados como referência ao longo do trabalho.

2.1.5 Aspectos topográficos das superfícies super-hidrofóbicas

Como já visto anteriormente nessa revisão, os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter preveem que a hidrofobicidade de uma superfície pode ser aumentada com o aumento da rugosidade. Isso acontece porque as protruções na superfície representam mínimos de energia, pois resultam em interfaces líquido-ar estáveis. Em contrapartida, os sulcos representam máximos de energia, pois resultam em interfaces líquido-ar instáveis (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2007b).

O trabalho de Johnson Jr. e Dettre (JOHNSON; DETTRE, 1964) simulou a evolução do ângulo de contato em superfícies idealizadas com rugosidade senoidal. Durante o regime Wenzel, foi demonstrado que o ângulo de contato e a histerese em superfícies hidrofóbicas aumenta à medida que o fator de rugosidade aumenta. Além disso, também foi demonstrado que o ângulo de contato continua a aumentar quando o fator de rugosidade R_f excede um certo nível ($\sim 1,7$), quando a histerese começa a diminuir. Essa diminuição na histerese ocorre como consequência da transição do regime Wenzel para o regime Cassie-Baxter, devido ao aumento da fração de ar na interface entre o sólido e a água (NAKAJIMA; HASHIMOTO; WATANABE, 2001). A Figura 11 ilustra os resultados de Johnson & Dettre.

Figura 11 – Ângulo de contato estático da água sobre substratos de cera, em função da rugosidade. Os ângulos de avanço (\circ) e de recuo (\bullet) são medidos.



Fonte: Adaptado de (JOHNSON; DETTRE, 1964).

Dessa forma, o aumento do ângulo de contato se dá pelo aumento da rugosidade de materiais hidrofóbicos, enquanto a diminuição da histerese do ângulo de contato se dá pela presença de uma interface composta de ar e sólido em contato com a gotícula de líquido, formando pequenas bolsas de ar sob a gotícula, que é favorecida por uma topografia favorável, não necessariamente apenas uma alta rugosidade (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2007b).

Outro efeito do aprisionamento de ar embaixo da gotícula é a redução da energia superficial. Por isso que, para que a super-hidrofobicidade aconteça, não é preciso necessariamente se ter alta rugosidade, mas sim uma textura que favoreça o aprisionamento de ar debaixo da gotícula (BICO; THIELE; QUÉRÉ, 2002). A seguinte análise matemática das equações para o ângulo de contato e da histerese do ângulo de uma superfície rugosa permite verificar essa afirmação.

$$\cos\theta = R_f \cdot f_{SL} \cdot \cos\theta_0 - 1 + f_{SL} \quad (18)$$

$$\cos\theta_A - \cos\theta_R = R_f \cdot f_{SL} \cdot (\cos\theta_{A0} - \cos\theta_{R0}) \quad (19)$$

A partir das equações (18) e (19), se observa que diminuindo a fração de sólido em contato com líquido ($f_{SL} \rightarrow 0$), há aumento do ângulo de contato ($\cos\theta \rightarrow -1$ e $\theta \rightarrow \pi$) e diminuição da histerese do ângulo de contato ($\cos\theta_A - \cos\theta_R \rightarrow 0$) (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2007b).

Em superfícies reais, uma questão de grande importância prática que define a molhabilidade dinâmica é a estrutura da linha de contato (forma, comprimento, continuidade, quantidade de contato, que são relacionadas à topografia). Quando líquido se move através de uma tubulação, a velocidade na superfície é nula, sendo essa uma condição de contorno amplamente usada na mecânica dos fluidos. Dessa forma, quando a gotícula movimentada através da superfície inclinada, se considera que apenas as moléculas na interface sólido/líquido se movem. Na maioria dos materiais, uma gotícula estacionará em um mínimo local de energia (causado pela estrutura química ou topográfica da superfície), havendo barreiras de energia para o avanço e o recuo, o que também pode ser visto como a causa da histerese vista por outra perspectiva.

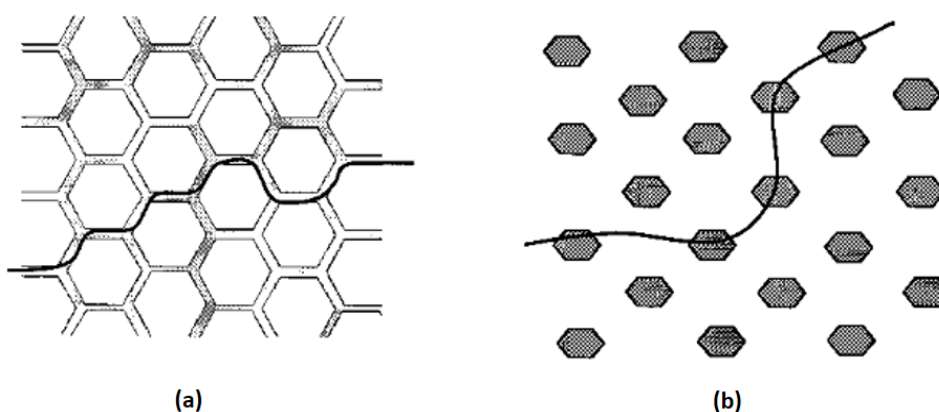
Foram reportadas duas abordagens para desestabilizar a linha de contato (CHEN et al., 1999; YOUNGBLOOD; MCCARTHY, 1999). Uma envolve a preparação de

superfícies hidrofóbicas com rugosidade aleatória através de várias técnicas, a fim de formar uma linha de contato distorcida e descontínua. A outra envolve a preparação de superfícies lisas com monocamadas flexíveis, fluidas e ligadas covalentemente, onde os grupos rotativos presentes movem a linha de contato. Em ambos os casos, a linha de contato se torna instável, assim a gotícula está constantemente avançando e recuando em diferentes pontos da linha de contato. A consequência macroscópica disso é que as gotículas não repousam sobre essas superfícies, isto é, se movem facilmente com uma mínima força aplicada (ÖNER; MCCARTHY, 2000).

Além disso, superfícies com diferentes topografias podem apresentar a mesma fração de sólido e ar em contato com a gotícula no caso de um estado de Cassie-Baxter, enquanto a estrutura da linha de contato pode ser bastante variada. O ângulo de contato estático descrito por Cassie-Baxter, por não levar em conta a estrutura da linha de contato, apresentará um valor idêntico para o ângulo de contato em equilíbrio. Entretanto, a molhabilidade dinâmica (histerese do ângulo de contato) será bastante diferente entre superfícies com diferentes topografias (ÖNER; MCCARTHY, 2000).

A Figura 12 representa superfícies com mesma fração de sólido e ar em contato com a gotícula, mas com diferentes estruturas da linha de contato, devido às diferentes topografias. No caso (a), uma linha quase contínua é formada, ancorando as gotículas, enquanto que no caso (b), a linha é distorcida e instável (ÖNER; MCCARTHY, 2000).

Figura 12 – Representações bidimensionais de duas superfícies com a mesma fração de sólido e ar em contato com a gotícula, mas com diferentes estruturas da linha de contato, devido às diferentes topografias. As linhas escuras representam possíveis linhas de contato.



Uma variedade de estudos demonstra ângulos de contato altos causados por uma rugosidade na escala micrométrica, submicrométrica e nanométrica (HOZUMI; TAKAI, 1997; KUNUGI; NONAKU, 1993; OGAWA et al., 1993; ONDA et al., 1996; SCHAKENRAAD et al., 1992; SHIBUICHI et al., 1996; TADANAGA; KATATA; MINAMI, 1997; YAMAUCHI et al., 1996). Entretanto, estudos mais antigos (BARTELL; SHEPARD, 1953; CASSIE; BAXTER, 1944) e dados de molhabilidade de superfícies repelentes à água naturais sugerem que asperezas muito maiores (dezenas a centenas de micrometros) também produzem altos ângulos de contato (ÖNER; MCCARTHY, 2000).

Uma série de materiais naturais que são super-hidrofóbicos exibe textura em uma escala típica entre 1-10 μm nas suas superfícies. Dentre estes exemplos pode-se citar algumas espécies de borboleta (nas quais a textura superficial resulta em belas cores devido ao fenômeno da interferência - lembra-se que lepidóptero, que é a ordem de insetos que inclui as borboletas, significa “asa com escamas” em grego), penas de pato e muitas plantas, como flor-de-lótus, ginkgo biloba, folhas de ervilha ou milho, entre outros (QUÉRÉ, 2002). Muitas papilas foram encontradas na superfície da folha de flor-de-lótus com diâmetros distribuídos entre 5 e 9 μm . O ângulo de contato e ângulo de deslizamento foram de $161,0^\circ \pm 2,7^\circ$ e 2° , respectivamente. As nanoestruturas ramificadas encontradas em cada papila tinham diâmetro médio de $124,3 \pm 3,2$ nm. As nanoestruturas também foram encontradas nos vales entre as papilas, o que podem prevenir efetivamente a adesão das gotas de água nessa região. Essas nanoestruturas na superfície da folha da flor-de-lótus, especialmente as que estão no topo das micropapilas, podem ser bastante úteis para a super-hidrofobicidade (FENG et al., 2002a). O estudo de Öner e McCarthy aponta que a máxima escala de rugosidade que resulta em super-hidrofobicidade é de ~ 32 μm , para SSHs artificiais preparadas por fotolitografia seguida de silanização (ÖNER; MCCARTHY, 2000).

A estrutura de agulhas nanoestruturadas e verticalmente alinhadas na superfície provou ser uma superfície ideal para super-hidrofobicidade, como apontam dois trabalhos. O estudo conduzido por Li e seus colaboradores (LI et al., 2001) preparou filmes com nanotubos de carbono densamente alinhados, obtendo-se um ângulo de contato de $158,5^\circ$ para água além de ter obtido alta repelência também para óleo (denominada super-oleofobicidade), quando houve revestimento de fluoroalquilsilano.

O grupo liderado por Feng (FENG et al., 2002b) usou um método de extrusão para sintetizar nanofibras de poliacrilonitrila, a fim de se obter uma SSH, chegando a um ângulo de contato tão alto quanto $173,8^\circ$, mesmo sem modificação.

As nanoestruturas de materiais de baixa energia superficial fazem com que o ângulo de contato seja alto, mas a histerese do ângulo de contato depende da estrutura hierárquica (FENG et al., 2002a). A razão disso é que o contato discreto que acontece entre as superfícies sólidas e líquidas, que causa impacto no contorno, comprimento e continuidade da linha de contato triplo ao redor das gotículas de água, conseqüentemente levando a uma diminuição drástica do ângulo de inclinação (CHEN et al., 1999; ONDA et al., 1996).

Sun e seus colaboradores (2005) conduziram um experimento explicitando a importância do sinal de curvatura para a hidrofobicidade, ao produzir uma réplica positiva e negativa da superfície da folha da flor-de-lótus através de nanofundição de polidimetilsiloxano (PDMS), que possui ângulo de contato inicial de 105° . Esse valor é próximo ao valor de ângulo da cera natural que cobre a folha da flor-de-lótus ($\sim 103^\circ$). As réplicas de ambos tipos apresentam o mesmo fator de rugosidade e assim deveriam resultar no mesmo ângulo de contato no caso de uma interface homogênea. Entretanto, os valores da curvatura da superfície são opostos. O ângulo de contato para a réplica positiva foi de 160° (o mesmo que o natural), enquanto para a réplica negativa foi de apenas 110° . Esse resultado reforça que o alto ângulo de contato presente na folha da flor-de-lótus se deve à interface composta. O fato de apenas a réplica positiva apresentar ângulo parecido com o natural reforça que a interface composta estabilizada por essa estrutura produz altos ângulos de contato.

2.1.6 Aspectos tribológicos das superfícies super-hidrofóbicas

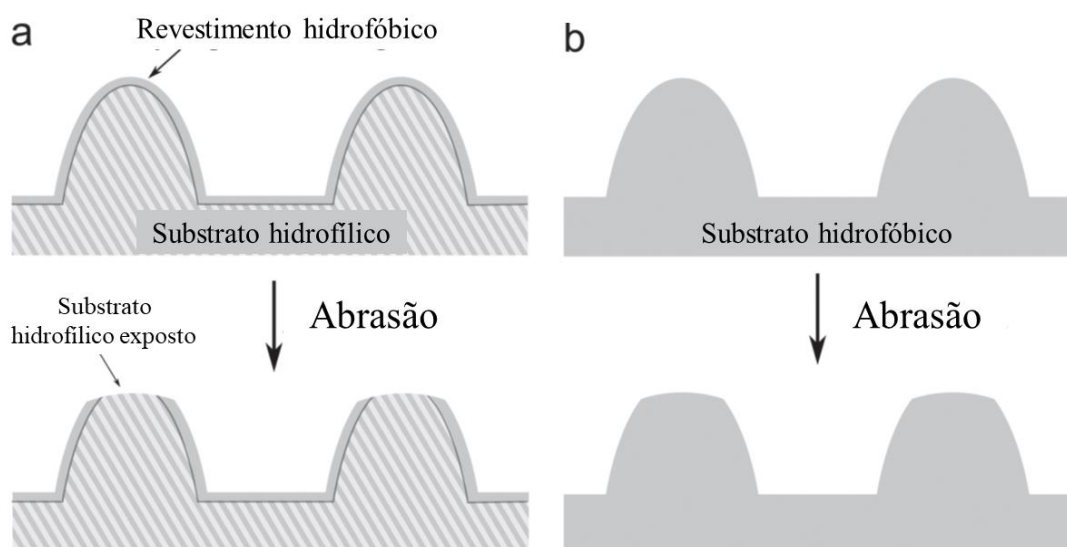
Em termos gerais, a presença de uma rugosidade superficial aumenta a taxa de desgaste abrasivo (quando o desgaste causa perda de material devido à diferença de dureza entre dois substratos). Quanto à taxa de desgaste adesivo, onde as partículas de desgaste se transferem e aderem de um material para outro, o aumento da rugosidade tem a tendência de diminuição. Porém, se associado com outros modos, como o desgaste abrasivo, a taxa de desgaste adesivo pode aumentar com a rugosidade da superfície (BHUSHAN, 2013). Desta forma, quando se fala em uma superfície super-hidrofóbica, cuja rugosidade intrínseca é um dos requisitos para sua

baixa molhabilidade, o desgaste mecânico representa o principal mecanismo de degradação (MILIONIS; LOTH; BAYER, 2016), sendo ponto de partida no projeto e estudo de SSHs com desempenho superior.

A existência da estrutura hierárquica garante uma certa estabilidade tribológica quando se trata de superfícies super-hidrofóbicas, pois os aspectos microscópicos fornecem proteção aos aspectos nanoscópicos sobrepostos, que são geralmente bastante frágeis (VERHO et al., 2011). Dessa forma, uma estratégia de melhorar as propriedades tribológicas de uma SSH seria aumentar a estabilidade mecânica da microrrugosidade, enquanto a nanorrugosidade ficaria a cargo de garantir a baixa molhabilidade (MORTAZAVI; KHONSARI, 2017).

Convencionalmente, a maioria dos materiais utilizados para criar uma topografia microscópica controlada são hidrofílicos, o que exige um revestimento hidrofóbico para que se tornem super-hidrofóbico. Entretanto, essa estratégia tem a desvantagem de exposição do material hidrofílico quando a camada hidrofóbica é desgastada no topo das asperezas da microrrugosidade, fazendo com que a água fique aderida nesses pontos, embora o estado de Cassie-Baxter ainda se mantenha estável (VERHO et al., 2011). Esse efeito é ilustrado esquematicamente na Figura 13a.

Figura 13 – (a) Um revestimento hidrofóbico sobre uma superfície rugosa pode ser facilmente desgastado e o substrato hidrofílico é exposto primeiramente no topo da aspereza; (b) Se a rugosidade é produzida em um substrato hidrofóbico, o desgaste não introduzirá pontos hidrofílicos onde a água se adere.



Fonte: Adaptado de (VERHO et al., 2011).

Uma alternativa para contornar esse problema seria preparar a estrutura hierárquica a partir de materiais que já são hidrofóbicos, eliminando a necessidade de um revestimento, como ilustrado na Figura 13b. O grupo conduzido por Bayer (BAYER et al., 2009) preparou filmes compósitos aspergidos de polímero e argila usando adesivos acrílicos para criar uma rugosidade fractal (hierárquica). Dessa vez, o polimento com lixa abrasiva a uma carga de 6 kPa fez com que a HAC aumentasse apenas de 4° para 10° mesmo com a superfície sofrendo dano considerável.

Outro ponto importante ao tomar essa estratégia de texturizar materiais hidrofóbicos é a baixa abundância de materiais de grande volume que são inteiramente não-molháveis, em relação aos revestimentos feitos de materiais hidrofóbicos. Uma desvantagem dessa abordagem é que os materiais volumétricos de baixa molhabilidade podem ser bastante frágeis uma vez que as forças coesivas são geralmente muito fracas. Adicionalmente, o uso de tais materiais pode ser muito mais custoso comparado com a aplicação de revestimentos finos em várias superfícies, onde uma menor quantidade de material é necessária para a mesma função (VERHO et al., 2011).

2.1.7 Durabilidade das superfícies super-hidrofóbicas

A robustez da super-hidrofobicidade está associada à química superficial, rugosidade e uma estrutura superficial reentrante ou saliente (RAS; MARMUR, 2017). Uma série de estudos (CAO; HU; GAO, 2007; FENG et al., 2003; MARMUR, 2008; WANG et al., 2009) aponta que atender dois desses requisitos já é suficiente para a super-hidrofobicidade simultânea à durabilidade, principalmente quando há uma pressão de molhamento.

Do ponto de vista da robustez mecânica, a rugosidade hierárquica reduz a altura das asperezas enquanto mantém o estado super-hidrofóbico (BITTOUN; MARMUR, 2012; VERHO et al., 2011). Por sua vez, a textura hierárquica é geralmente frágil e suscetível ao dano mecânico (QUÉRÉ, 2002), porém ao comparar com a rugosidade em escala nanométrica, a rugosidade em escala micrométrica é mais resistente ao desgaste e abrasão. Adicionalmente, mesmo que algumas características da superfície sejam desgastadas ou planificadas, a natureza hierárquica da parte não-desgastada faz com ainda se mantenha uma certa super-hidrofobicidade, enquanto que uma superfície baseada apenas em rugosidade nanométrica será facilmente desgastada e uma

superfície baseada apenas em rugosidade micrométrica terá a tendência de perder a super-hidrofobicidade após ser parcialmente degradada (RAS; MARMUR, 2017). Por isso, desde os primeiros trabalhos com SSHs artificiais, entre alguns já havia a preocupação com alta resistência à abrasão, dureza e transparência óptica, além da baixa molhabilidade (HOZUMI; TAKAI, 1998).

Além disso, a fragilidade mecânica da textura superficial pode causar defeitos que levam ao colapso do estado Cassie-Baxter. Como resultado, ocorre uma transição subsequente para o estado Wenzel que é mais energeticamente favorável, onde a fase líquida penetra as asperezas e é fortemente ancorada por elas, o que se relaciona a uma alta adesão do líquido ao substrato. A durabilidade ou robustez de uma SSHs pode se basear em quanto tempo estas podem resistir à transição entre esses dois estados (BAYER, 2017).

A falta de robustez mecânica superficial para manter o estado de alta repelência dificulta a possibilidade de aplicação de tais revestimentos em produtos domésticos, veículos, vestimenta, dispositivos eletrônicos, máquinas, indústria aeronáutica, entre outros (MILIONIS; LOTH; BAYER, 2016). O primeiro artigo de revisão da literatura que enfatizou a importância da durabilidade mecânica das SSHs, ao mesmo tempo apresentando uma série de estudos conduzidos com até então esse foco, foi publicado em 2011 (VERHO et al., 2011). Devido a isso, tem havido um crescente esforço científico na direção de melhorar significativamente a performance mecânica de tais superfícies na última década.

A comparação objetiva da resistência à abrasão das SSHs é impedida pela falta de um método único e padronizado, o que figura como um dos principais motivos pelo qual a tecnologia ainda não se transferiu para as suas determinadas aplicações (MORTAZAVI; KHONSARI, 2017; TIAN; VERHO; RAS, 2016; VERHO et al., 2011). Além disso, a questão se complica pelo variado número de métodos de modificação topográfica usados para criar uma SSH e as diferentes aplicações propostas.

Da mesma forma, nenhuma medida tem sido utilizada de forma padrão para caracterizar o efeito do desgaste na qualidade da superfície em relação à sua molhabilidade. Os parâmetros que se relacionam à adesão da água (HAC e ângulo de inclinação) são especialmente importantes para a determinação da durabilidade de uma SSH nesse quesito, visto que em condições de desgaste elas podem manter alto

ângulo de contato estático ao mesmo tempo que uma alta adesão à água, o que é problemático no que se refere às aplicações (MILIONIS; LOTH; BAYER, 2016). Por exemplo, o desgaste mecânico faz com que as gotículas de água percam sua capacidade de rolar facilmente e fiquem ancoradas nos substratos, um fenômeno descrito na literatura como “efeito pétala” (FENG et al., 2008).

Entre os diferentes critérios relacionados à molhabilidade usados na literatura podem ser citados a mudança na HAC (BAYER et al., 2009; XIU et al., 2010), ângulo de derramamento de água (ZIMMERMANN et al., 2008), comportamento em rolamento (BASU; PARANTHAMAN, 2009; HÖHNE et al., 2009), coeficiente de fricção (JUNG; BHUSHAN, 2009) ou ângulo de contato estático (YANAGISAWA et al., 2009).

A estratégia mais comum para aumentar a durabilidade mecânica é empregar superfícies que podem suportar forças estruturais enquanto mantém as características geométricas (STEELE et al., 2010) associada à topografia e a composição hidrofóbica associada à química da superfície. Em geral, os mecanismos por trás da perda da super-hidrofobicidade são baseados na remoção de material que revela uma nova química superficial ou topografia. Dessa forma, preservar a topografia é o aspecto mais importante para a durabilidade mecânica das SSHs (MILIONIS; LOTH; BAYER, 2016). Como visto anteriormente, a topografia de uma SSH pode ser bastante complexa devido às estruturas hierárquicas. Uma vez que o desempenho do estado de Cassie-Baxter exige pelo menos uma escala de rugosidade e é estabilizado se há associação de rugosidade nas escalas micro- e nanométrica, múltiplas escalas de rugosidade precisam ser mantidas para garantir a robustez da SSH.

Entretanto, a rugosidade micrométrica é geralmente a mais importante pois seu papel é sustentar a gotícula na parte superior das asperezas tal que a estrutura de pacotes de ar se forme e seja estável entre a gotícula e o substrato (XIU et al., 2010). De forma geral, a altura das asperezas microscópicas deve exceder um valor limite, que pode ser diferente para cada tipo de textura, a fim de suspender a superfície da fase líquida sobre o ar aprisionado entre as asperezas, para que se mantenha o estado de Cassie-Baxter (PATANKAR, 2004). Se a altura das asperezas é menor que esse valor limite, ocorre uma transição para o estado de Wenzel e a baixa molhabilidade se perde. Tal redução de altura pode acontecer em superfícies texturizadas que são submetidas a desgaste mecânico, isto é, a altura das asperezas microscópicas diminui

progressivamente até o valor limite necessário para manter o estado de Cassie-Baxter.

Preservar a química da superfície é o segundo aspecto mais importante para durabilidade mecânica. A perda da funcionalidade devido à mudança da química superficial causada por desgaste mecânico depende do grau de homogeneidade do revestimento. Se o revestimento é quimicamente homogêneo e ao menos que ele não seja removido (até exposição do substrato), nenhuma perda da uniformidade química aparece. Do contrário, a remoção desse fino revestimento (como ilustrado anteriormente na Figura 13a) é suficiente para que se perca a química superficial desejada.

Os principais modos de degradação mecânica podem ser classificados em: (1) adesão ao substrato, (2) abrasão tangencial, (3) impacto dinâmico com fase sólida, líquida ou gasosa e (4) lavagem e banhos líquidos. Como visto anteriormente que ainda não existe um ensaio padronizado para avaliar e comparar a durabilidade das SSHs, a Tabela 1 apresenta um apanhado dos métodos utilizados até então, durante a década de 2010, categorizados conforme o modo de degradação e com uma breve descrição e estudo(s) onde figura(m).

Tabela 1 – Ensaios de avaliação da durabilidade de SSHs utilizados nos estudos da década de 2010, separados em categorias relacionada aos principais modos de degradação, com uma breve descrição e referência(a) onde aparece(m).

Categoria	Ensaio	Descrição	Referência(s)
<i>(1) adesão</i>	Fita adesiva	Colagem de uma fita adesiva e observação de remoção do revestimento ou destruição da textura da SSH.	(BARTH WAL; KIM; LIM, 2013; CHOLEWINSKI et al., 2014; DENG et al., 2011; GENG; HE, 2014; PENG et al., 2018; REN et al., 2018; STEELE; BAYER; LOTH, 2012; XU et al., 2015)
	Corte cruzado	Colagem da fita adesiva sobre um corte cruzado no revestimento. Norma ASTM D3359.	(DYETT; WU; LAMB, 2014; KUMAR et al., 2015; TONG et al., 2019; YUAN et al., 2018)
<i>(2) abrasão tangencial</i>	Abrasão linear	Oscilação linear do abrasivo sobre a superfície. Um braço vertical move um cilindro vertical cuja uma das pontas contém o abrasivo e entra em contato com a superfície. Abrasivos podem ser tecidos, lixas, escovas, borrachas, papéis, metais, óxidos cerâmicos, entre outros.	(CHEN; ZHOU; WU, 2014; CHO et al., 2013; CHU; SEEGER, 2015; HOSHIAN et al., 2015; HWANG et al., 2017;; NADERIZADEH; ATHANASSIOU; BAYER, 2018; STEELE et al., 2013; TAM et al., 2017; TANG et al., 2014b; TENJIMBAYASHI; SHIRATORI, 2014; WANG et al., 2013a, 2015; WANG et al., 2017; WU et al., 2013, 2014; YOKOI et al., 2015; ZHANG et al., 2015; ZHU et al., 2011)
	Abrasão circular	Conceito similar à abrasão linear, com diferença para o movimento de rotação do abrasivo.	(KONDRASHOV; RÜHE, 2014; RAIMONDO et al., 2014)
	Teste da lâmina	Conceito similar à abrasão linear, com diferença para o abrasivo que é uma lâmina.	(HU et al., 2018; JIN et al., 2013; REN et al., 2018; WANG et al., 2013b)
	Teste de dureza tipo lápis	Movimentação de um lápis de dureza conhecida a 45° da SSH, a velocidade constante. Observação de uma marca permanente.	(GENG; HE, 2014; LI et al., 2019; SEYEDMEHDI; ZHANG; ZHU, 2013; SIMOVICH; WU; LAMB, 2014; ZHI; ZHANG, 2018)
	Esfera de aço oscilante	Movimentação de uma esfera de aço e pressionamento com carga crescente até danificação da textura.	(CAO; WAN; ZHANG, 2015; CHEN et al., 2018; HENSEL et al., 2014)
	Anel de aço oscilante	Conceito similar à esfera oscilante, com diferença para o abrasivo que é um anel de aço.	(GROTEN; RÜHE, 2013)
	Contato digital	Manipulação da SSH por mãos humanas. Ensaio qualitativo.	(CHU; LIANG; HAO, 2014; CHU; SEEGER, 2015; JIN et al., 2015; MA et al., 2014; XU; MONDAL; LYONS, 2011; REN et al., 2018; ZHANG et al., 2013b; ZHU et al., 2011, 2012)
<i>(3) impacto dinâmico</i>	Partículas sólidas	Disposição de um fluxo de partículas micrométricas de óxido (ger. SiO ₂) a uma altura conhecida sobre a SSH a 45°.	(BOINOVICH et al., 2014; DENG et al., 2011, 2012; EMELYANENKO et al., 2015; GENG; HE, 2014; TANG et al., 2014a; XU et al., 2015; XUE et al., 2014; ZHANG; GE; YANG, 2014; ZHANG et al., 2014; ZHANG et al., 2017)
	Gotículas, sprays e jatos líquidos	Conceito similar ao impacto de partículas sólidas, com diferença da fase líquida.	(DAVIS et al., 2014a, 2014b; HUANG; LIN, 2014; LIU; XU; LYONS, 2019; XIONG et al., 2014; ZHANG; GE; YANG, 2014; ZHANG et al., 2017)
	Impacto aerodinâmico	Exposição da SSH a um fluxo de gás em alta velocidade (geralmente ar).	(NAHUM et al., 2014; YU et al., 2019)
<i>(4) lavagem e banhos líquidos</i>	Lavagem	Lavagem da SSH em um ciclo de máquina de lavar comercial (geralmente aplicado em têxteis super-hidrofóbicos). Possibilidade de adição de reagentes ou fases sólidas na água e variação de temperatura.	(LIU et al., 2015; WANG et al., 2011, 2013c, 2013b; WU et al., 2014; XUE et al., 2013; ZHANG et al., 2013a; ZHAO et al., 2012; ZHOU et al., 2012; ZOU et al., 2013)
	Ultrassom	Imersão da SSH em uma fase líquida oscilando na frequência do ultrassom (> 20 kHz).	(HUANG; LIN, 2014; LI et al., 2015; LIU; XU; MA, 2012; WANG; PENG; LI, 2019; YOO et al., 2013)
	Lama rotativa	Rotação da amostra em uma mistura de lama (partículas sólidas suspensas em líquido).	(JOKINEN et al., 2013)

2.1.8 Estados de molhamento





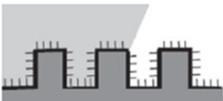




Gao e McCarthy (GAO & MCCARTHY, 2008) apontaram a necessidade de uma definição mais exata dos termos "hidrofóbico/hidrofílico", ao sugerir diversos experimentos que mostram que até o Teflon[®], considerado bastante hidrofóbico, pode ser, sob certas condições, considerado hidrofílico. Eles argumentam que os conceitos de "hidrofobicidade de tração e de cisalhamento" devem ser utilizados, tal que a molhabilidade de uma superfície é caracterizada por dois números, os ângulos de avanço e recuo, e as palavras "hidrofóbico/hidrofílico" e seus derivados podem e devem ser apenas considerada em termos qualitativos ou relativos. Em vez disso, a hidrofobicidade de cisalhamento e de tração devem ser investigadas, o que torna o fenômeno do molhamento ("fricção entre líquido e sólido") similar ao fenômeno de fricção entre sólidos (força de atrito, coeficiente de atrito, etc.) (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2007b).

Essa necessidade vem ao encontro da existência de estados super-hidrofóbicos distintos do que descrito pelo "efeito lótus" (alto ângulo de contato estático e baixa histerese do ângulo de contato), como no estudo publicado pelo grupo liderado por Jiang (JIN et al., 2005), que preparou uma superfície de nanotubos de poliestireno verticalmente alinhados, onde foi observada super-hidrofobicidade ao mesmo tempo que uma alta adesão à água. Esse resultado entrou em conflito com os fundamentos gerais da super-hidrofobicidade definidos até então, pois a força adesiva e o ângulo de contato são efeitos macroscópicos advindos do mesmo mecanismo de interação entre os átomos/moléculas do sólido e da água na interface, parecendo contraditório afirmar que os dois são altos simultaneamente em uma superfície (LI; AMIRFAZLI, 2007b).

Entretanto, ao levar em consideração uma estrutura hierárquica composta de protruções nanoscópicas sobre protruções microscópicas, um grande número de cenários de interação entre a fase líquida e a fase sólida se faz disponível, denominados estados de molhamento. A água pode preencher tanto a micro- quanto a nanoestrutura ou ambos. Além disso, a micro- ou a nanoestrutura pode estar impregnada de água ou ar. Os regimes com água preenchendo a microestrutura podem ter alta adesão entre o sólido e fase líquida e conseqüentemente alta HAC, enquanto que a presença da rugosidade nanométrica faz com que haja alto ângulo de

contato (BHUSHAN; NOSONOVSKY, 2010). A Figura 14 apresenta os estados de molhamento possíveis ao tomar a combinação dos casos de ar sob a gotícula, água sob a gotícula e água impregnando a microestrutura e/ou a nanoestrutura.

Figura 14 – Diferentes regimes de molhamento de uma superfície com rugosidade hierárquica.

	ar na microestrutura	água sob a gotícula na microestrutura	água impregnando microestrutura
ar na nanoestrutura	folha da flor-de-lótus, alto θ , baixa $\Delta\theta$ 	pétala de rosa, alto θ , alta $\Delta\theta$ 	microestrutura da rosa preenchida 
água sob a gotícula na nanoestrutura	Cassie-Baxter (microestrutura com ar, água na nanoestrutura), alto θ , baixa $\Delta\theta$ 	Wenzel (água na micro- e nanoestrutura), alto θ , alta ou baixa $\Delta\theta$ 	Wenzel com microestrutura preenchida 
água impregnando nanoestrutura	Cassie-Baxter com nanoestrutura preenchida 	Wenzel com nanoestrutura preenchida 	Wenzel com micro- e nanoestrutura preenchida 

Fonte: Adaptado de (BHUSHAN; NOSONOVSKY, 2010).

Como visto na Figura 14, o denominado "efeito pétala" é exibido por uma superfície que tem alto ângulo de contato, mas também alta HAC e forte adesão à água (FENG et al., 2008). O fenômeno foi observado por diversos grupos de pesquisa, em exemplos naturais como a própria pétala de rosa que dá o nome, do lírio-chinês e de girassol (BHUSHAN; HER, 2010; BORMASHENKO et al., 2009; CHANG et al., 2009; FENG et al., 2008).

Ao estudar os aspectos topográficos das SSHs naturais com "efeito pétala", Bhushan e Her indicaram que o estado de alta adesão foi favorecido por uma microestrutura com asperezas pequenas e com baixa densidade por área, assim como uma nanoestrutura de baixa densidade, o que leva a um aumento na área de contato e a água consegue penetrar os vales da rugosidade (BHUSHAN; HER, 2010).

Os estados "lótus" e "pétala", apesar de representar duas classes de superfícies super-hidrofóbicas antagônicas, configuram ambos casos especiais do estado de

Cassie-Baxter (WANG; JIANG, 2007). Nas pétalas, o tamanho das micro- e nanoestruturas são ambos maiores em relação à folha da flor-de-lótus. As gotículas têm a tendência de penetrar os vales maiores das asperezas da superfície da pétala, mas não penetram os menores, formando assim um regime de molhamento do tipo Cassie-Baxter impregnante (BORMASHENKO et al., 2006; HERMINGHAUS, 2000; MARMUR, 2003), no qual a fração de superfície molhada é menor que no regime Wenzel, porém maior que no regime Cassie-Baxter (CHANG et al., 2009). A alta HAC e adesão à superfície em qualquer inclinação, inclusive com a superfície virada para baixo, se deve à água selada nas micropapilas se ancorar na superfície da pétala e segurar o restante da porção de fase líquida (FENG et al., 2008).

2.2. Silanos

Os silanos ou organossilanos são monômeros ou oligômeros cuja molécula contém ligações entre carbono e silício. Devido à sua estrutura molecular, os silanos podem agir como surfactantes, composta de uma parte polar e outra apolar, que ao se aderir a uma superfície com uma de suas partes, geralmente a parte polar, altera a molhabilidade da superfície perante a uma fase líquida ao expor na outra ponta outra espécie de natureza química superficial distinta. Os silanos são conhecidos como bons agentes de acoplamento em revestimento orgânicos, permitindo uma maior adesão da tinta ao substrato metálico, em substituição aos processos de cromatização e fosfatização, que são geradores de resíduos de difícil descarte e tratamento (MITTAL, 2009).

Uma patente publicada em 1945 detalhou pela primeira vez o uso alquil silano para tornar papéis e tecidos hidrofóbicos (NORTON, 1945). O silano reage com a umidade do material fibroso, permitindo a hidrólise e condensação para a formação de uma camada hidrofóbica. Gao e McCarthy (GAO; MCCARTHY, 2006) demonstraram que esse método pode ser usado para a produção de uma "folha de flor-de-lótus artificial" usando tecidos de poliéster como substrato, apesar do termo "super-hidrofóbico" (nem uma de suas variantes) não figurar na patente original.

2.2.1 Classificação e estrutura

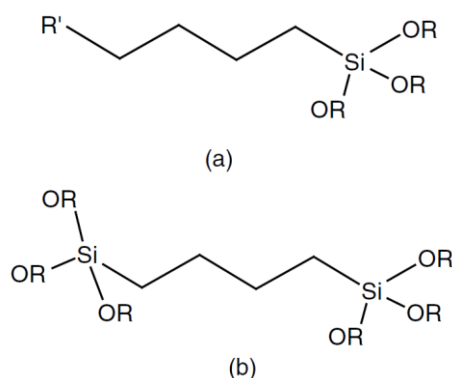
Os silanos ou trialcóxissilanos apresentam fórmula genérica $X_3Si(CH_2)_nY$, onde Y é um grupo funcional orgânicos (por exemplo vinil $-HC=CH_2$, mercapto $-SH$ ou amino $-NH_2$) e X é um grupo alcóxi hidrolisável (por exemplo metóxi OCH_3 ou etóxi OC_2H_5) (CABRAL et al., 2005).

De acordo com a estrutura química, as moléculas de silano podem ser divididas em:

- **Monossilanos:** apresentam estrutura conforme a fórmula genérica $X_3Si(CH_2)_nY$, com apenas um átomo de silício entre as partes orgânica (apolar) e inorgânica (polar) e três (ou quatro) grupos alcóxi hidrolisáveis (SiX_3)
- **Bissilanos:** apresentam estrutura genérica $X_3Si(CH_2)_nY_m(CH_2)_nSiX_3$, com dois átomos de silício e seis grupos hidrolisáveis (ZHU; VAN OOIJ, 2003).

A Figura 15 ilustra a estrutura química das duas classes de silano.

Figura 15 – Estrutura química de uma molécula de (a) monossilano e (b) bissilano.



Fonte: Adaptado de (ZHU; VAN OOIJ, 2003).

Quanto à funcionalidade, os silanos podem ser classificados entre funcionais e não-funcionais, devido à presença ou ausência de um grupo organofuncional reativo na estrutura da molécula (VAN OOIJ et al., 2005). Os grupos organofuncionais são partes da molécula que podem reagir quimicamente com uma fase líquida que entrar em contato. Estes grupos podem ser um grupo epóxi, metacrilato, vinil, amino primário ou secundário, mercapto ou enxofre. No caso dos silano não-funcionais, há presença de grupos sem reatividade como metil ou etil, por exemplo. Na Tabela 2 estão presentes alguns exemplos de monossilanos e bissilanos funcionais e não-funcionais.

Tabela 2 – Exemplos de moléculas de monossilanos e bissilanos utilizados para a obtenção de revestimentos.

Organoalcoxissilanos (abreviação)	Fórmula
(continua)	
Monossilanos funcionais	
Viniltriacetoxissilano (VTAS)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$
Viniltrietoxissilano (VTES)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Viniltrimetoxissilano (VTMS)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
γ -aminopropiltrietoxissilano (γ -APTES)	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ -mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS)	$\text{SH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS)	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS)	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Tabela 2 – Exemplos de moléculas de monossilanos e bissilanos utilizados para a obtenção de revestimentos.

Organoalcoxissilanos (abreviação)	Fórmula
Monossilanos não-funcionais	
Metiltrimetoxissilano (MTMS)	$\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metiltrietoxissilano (MTES)	$\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Bissilanos funcionais	
Bis-(trimetoxissililpropilamino) (Bis-amino)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Bis-(trietoxissililpropiltetrasulfeto) (BTESPT)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-S}_4\text{-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bissilanos não-funcionais	
Bis-1,2-(trietoxissililetano) (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

Fonte: Adaptado de (SACILOTTO, 2015).

Usado como precursor do processo de silanização nesse trabalho, o hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS) é um surfactante cuja molécula apresenta uma longa cauda apolar composta por 16 carbonos em um extremo e, no outro, uma fração de molécula polar, o grupamento trimetoxissilano. O HDTMS é um monossilano, ou seja apresenta um átomo de silício, que possui três grupos alcóxi hidrolisáveis ($-\text{OCH}_3$).

2.2.2 Processo de formação do filme

A formação de revestimentos baseados em silano acontece em três etapas:

2.2.2.1 Hidrólise das moléculas de silano

Nessa etapa, grupos silanol (SiOH) são formados em uma solução contendo água e um álcool (etílico ou metílico), como representado na reação abaixo (MONTEMOR; FERREIRA, 2007):

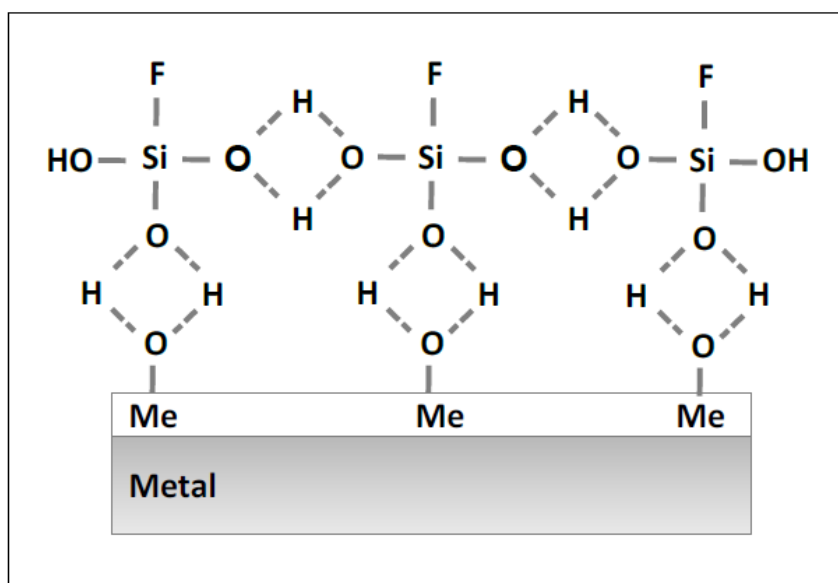


Esta etapa antecede a aplicação do revestimento sobre o substrato, exigindo um tempo de reação entre o silano e o solvente para que haja uma quantidade suficiente de grupos hidrolisados na solução para que se forme um revestimento uniforme sem defeitos (MATERNE; BUYL; WITUCKI, 2012).

2.2.2.2 Depósito no substrato

A deposição das moléculas hidrolisadas sobre a superfície será mais bem-sucedida quanto maior for o número de hidroxilas na superfície do substrato, podendo ser necessário um pré-tratamento no substrato para que assegure a presença das hidroxilas. Sendo assim, os grupos silanol fazem ligações de hidrogênio com os hidróxidos da superfície durante a imersão (MATERNE; BUYL; WITUCKI, 2012). A Figura 16 apresenta esquematicamente a deposição do silano hidrolisado sobre a superfície de um metal.

Figura 16 – Representação esquemática da deposição do silano hidrolisado sobre a superfície de um metal.



Fonte: Adaptado de (GABBARDO, 2014).

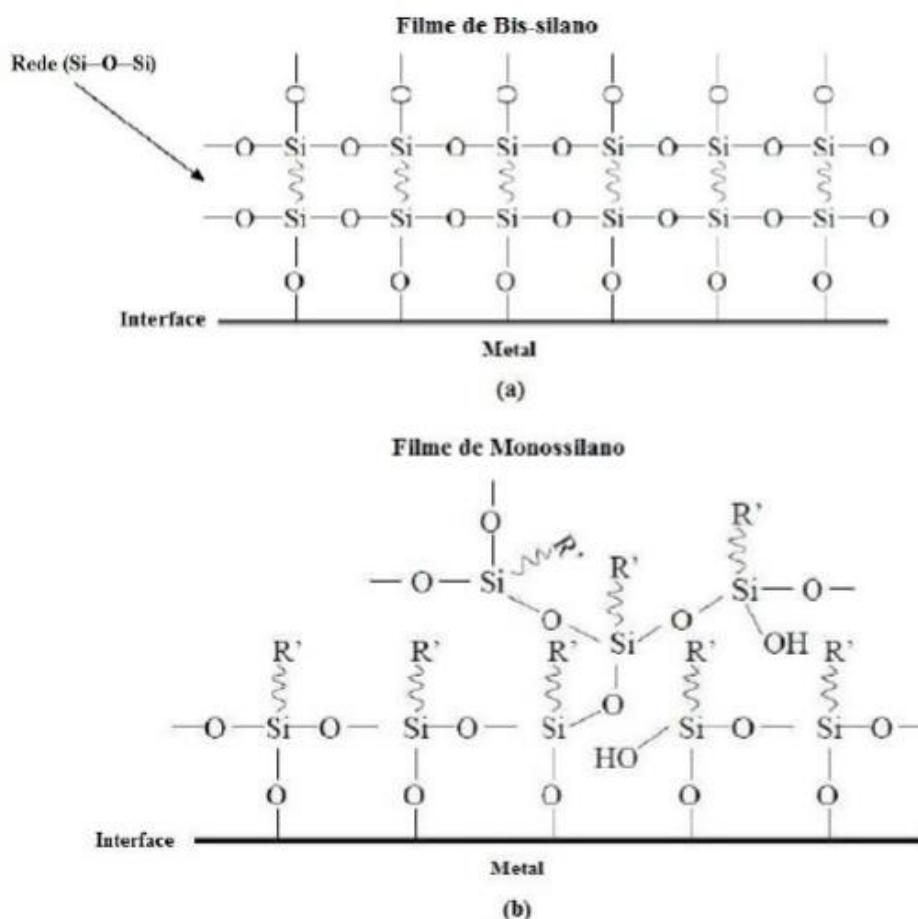
A letra F presente na parte superior da estrutura do filme de silano hidrolisado, presente na Figura 16, se refere a grupos organofuncionais que estão presentes em alguns silanos. Estes grupos são responsáveis pela energia superficial do filme, importante para adesão com revestimentos orgânicos (tintas) quando a silanização é um tratamento intermediário ou com a água, quando a silanização é um tratamento

final, tornando o revestimento hidrofóbico (LATTHE et al., 2009; VENKATESWARA RAO et al., 2009).

2.2.2.3 Cura do filme

Após imersão e retirada da solução precursora de silanização, o substrato passa por um processo de cura do filme. Nesse processo, as reações de condensação provocam liberação de moléculas de água e álcool e as ligações de hidrogênio são transformadas em siloxano (Si–O–Si) lateralmente entre os silícios e metalossiloxano (Me–O–Si) entre o metal e o silício (MATERNE; BUYL; WITUCKI, 2012; PALANIVEL; HUANG; VAN OOIJ, 2005). A Figura 17 esquematiza a rede de silano formada após o processo de cura de um filme baseado em monossilanos e bissilanos.

Figura 17 – Esquema de formação de filmes de silano após processo de cura (a) para bissilanos e (b) para monossilanos.



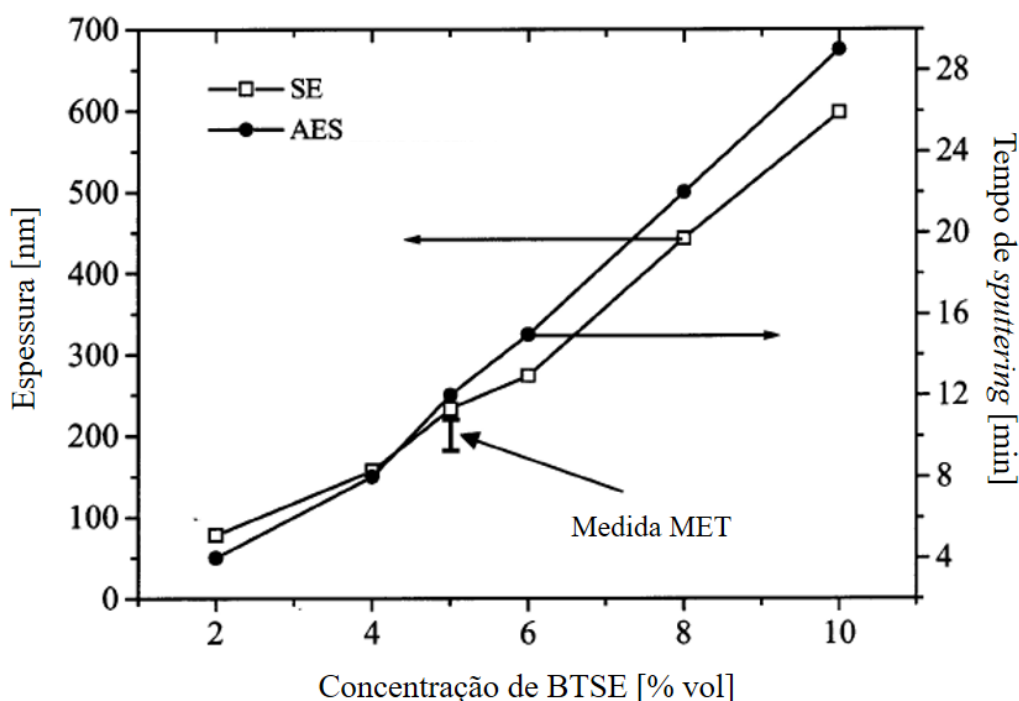
Fonte: Adaptado de (VAN OOIJ et al., 2006).

2.2.3 Influência dos parâmetros

2.2.3.1. Concentração

A concentração de silano na solução precursora é um parâmetro muito importante para as propriedades do filme. Em geral, a concentração não excede 5 % em volume e à medida que cresce, a espessura do filme também cresce, fornecendo uma maior cobertura do substrato (FRANQUET et al., 2001). A Figura 18 mostra a influência da concentração de bis-1,2-(trietoxissililetano) (BTSE) na espessura de filmes de silano e no tempo de *sputtering* necessário para expor o substrato em espectroscopia de elétrons Auger (AES).

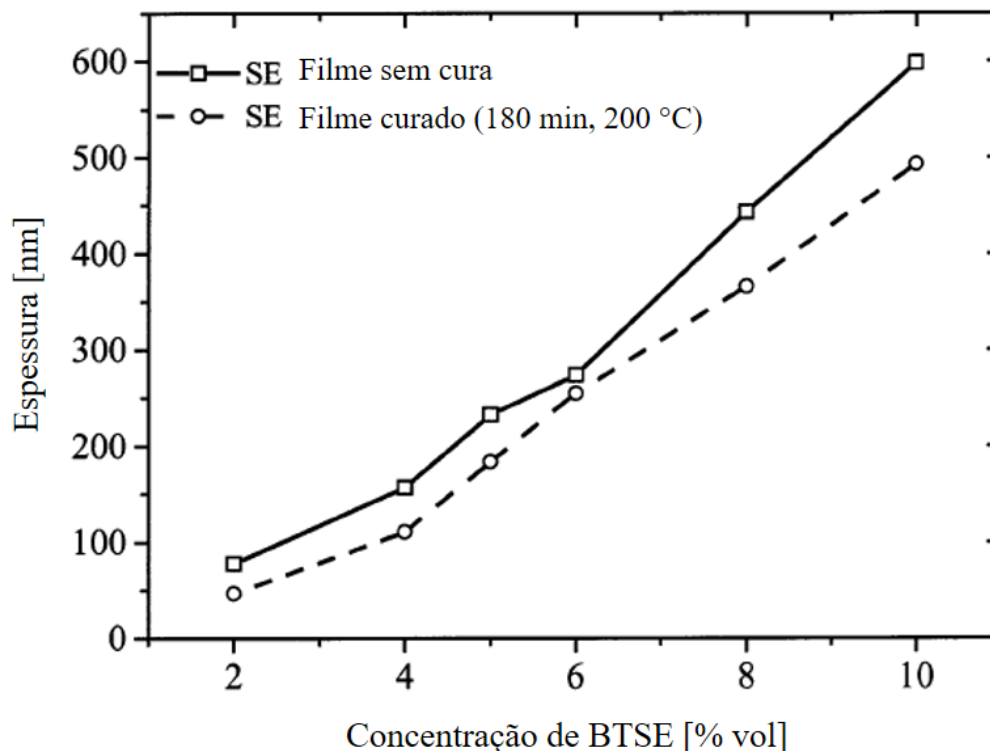
Figura 18 – Evolução da espessura (determinada por elipsometria espectroscópica – SE e microscópio eletrônico de transmissão – MET) e do tempo de *sputtering* para expor o substrato (a partir de espectroscopia de elétrons Auger – AES) em função da concentração de BTSE na solução precursora.



Fonte: Adaptado de (FRANQUET et al., 2003).

Franquet et al. (FRANQUET et al., 2003) mostraram que além do aumento da espessura com a concentração, conforme a Figura 18, o processo de cura causa diferença na espessura devido à reticulação do polímero, em outras palavras, a reação de condensação dos grupos Si–OH favorecida pelo processo de cura torna o filme mais denso. A Figura 19 sintetiza o resultado discutido.

Figura 19 – Evolução da espessura determinada por elipsometria espectroscópica (SE) para filmes de silano não curado e para filmes curados (a 200 °C por 180 min) em função da concentração de BTSE na solução precursora.



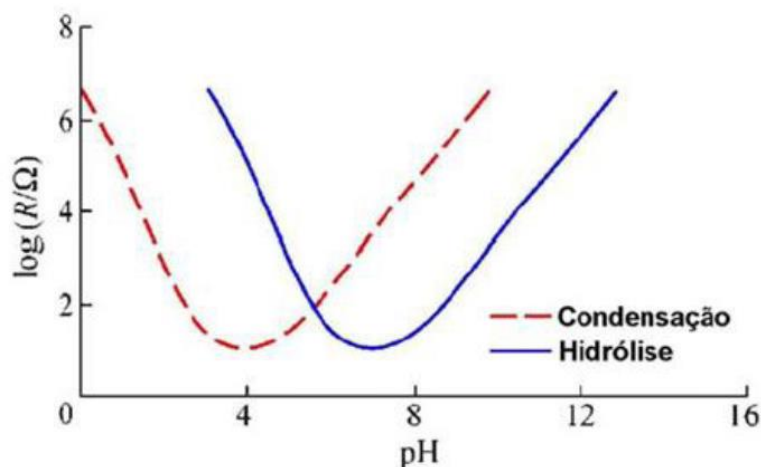
Fonte: Adaptado de (FRANQUET et al., 2003).

2.2.3.2. pH

O pH é um fator determinante na deposição do filme pois define a taxa de condensação e hidrólise do silano da solução precursora. O grupo de Van Ooij (VAN OOIJ et al., 2005) concluiu que as taxas de hidrólise e condensação podem ser altas tanto em condições ácidas ou alcalinas, mas quando próximo da neutralidade as reações se tornam mais lentas. Desta forma, o pH deve ser ajustado com bases ou ácidos para um valor que proporcione máxima velocidade de hidrólise e mínima velocidade de condensação das moléculas de silano (CHILD; VAN OOIJ, 1999).

A Figura 20 apresenta as curvas de taxa de reação de hidrólise e condensação em função do pH para um silano genérico.

Figura 20 – Taxas de hidrólise e condensação das moléculas de silano em função do pH.



Fonte: Adaptado de (PLUEDDEMANN, 1991).

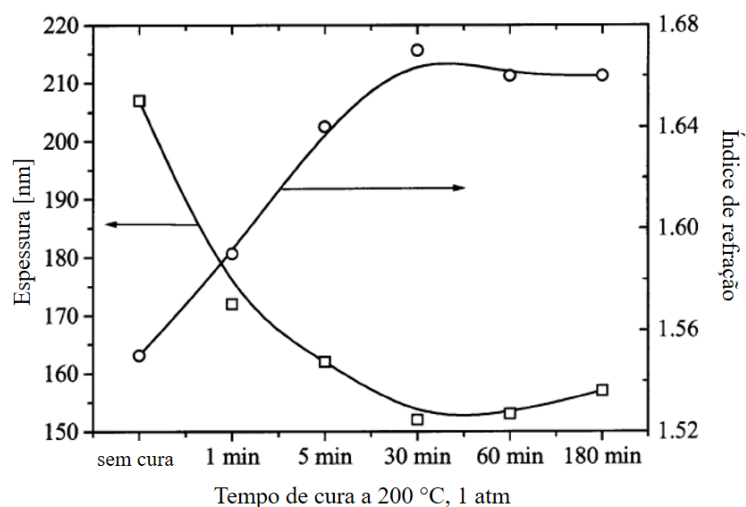
De acordo com a Figura 20, é possível concluir que apesar de ambas reações serem catalisadas em meio ácido ou alcalino, elas possuem diferentes relações com o pH (PLUEDDEMANN, 1991). Nesse exemplo, quando as reações de hidrólise são catalisadas em meio alcalino (pH entre 10 e 12), as reações de condensação também são catalisadas, levando a formação de um gel. Em contraste, quando catalisadas em meio ácido (pH em torno de 4), uma alta taxa de hidrólise é acompanhada por uma baixa taxa de condensação.

O tempo de hidrólise é variável para cada espécie de silano. Os silanos à base de água levam de 15 minutos a 1 hora para hidrolisar, enquanto silanos à base de álcool levam de 18 a 48 horas (VAN OOIJ et al., 2006). Quando o tempo de hidrólise não é suficiente, a viscosidade do filme é alta. Quando o tempo de hidrólise é suficiente, a solução fica clara, pois quando ele excede, a solução se torna turva devido a formação de produtos da reação de condensação (CHILD; VAN OOIJ, 1999).

2.2.3.3. Tempo e temperatura de cura

O processo de cura ocorre após a deposição do filme na etapa de imersão do substrato na solução precursora, sendo a temperatura e o tempo de cura adequados para cada tipo de silano presente. A Figura 21 apresenta um gráfico relacionando a espessura e o índice de refração com o tempo de cura a 200 °C em pressão atmosférica, para filmes preparados com BTSE a 5% em vol. em solução.

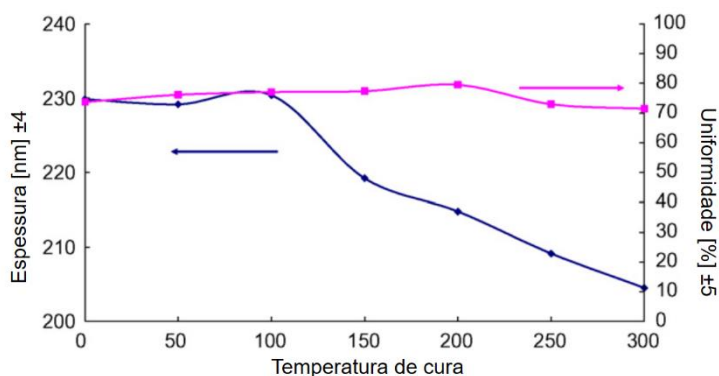
Figura 21 – Evolução da espessura e do índice de refração de filmes preparados com uma solução 5% em vol. de BTSE sobre alumínio em função do tempo de cura a 200 °C.



Fonte: Adaptado de (FRANQUET et al., 2003).

Para filmes depositados em solução de BTSE, se observa que à medida que o tempo de cura passa a espessura do filme diminui, pois há tempo para os processos de evaporação e densificação do filme ocorrerem. A tendência de diminuição da espessura também ocorre com o aumento da temperatura de cura, sob o mesmo raciocínio de haver energia para que haja evaporação e densificação do filme (DE GRAEVE et al., 2007; FRANQUET et al., 2003). A Figura 22 ilustra a diminuição da espessura com o aumento da temperatura de cura para um filme preparado com solução 5% em vol. de BTSE sobre alumínio.

Figura 22 – Espessura e uniformidade de filmes preparados com solução 5% em vol. de BTSE sobre alumínio ASTM 1050 em função da temperatura de cura, obtida por modelamento óptico feito com os dados de elipsometria espectroscópica no infravermelho (IR-SE).



Fonte: Adaptado de (DE GRAEVE et al., 2007).

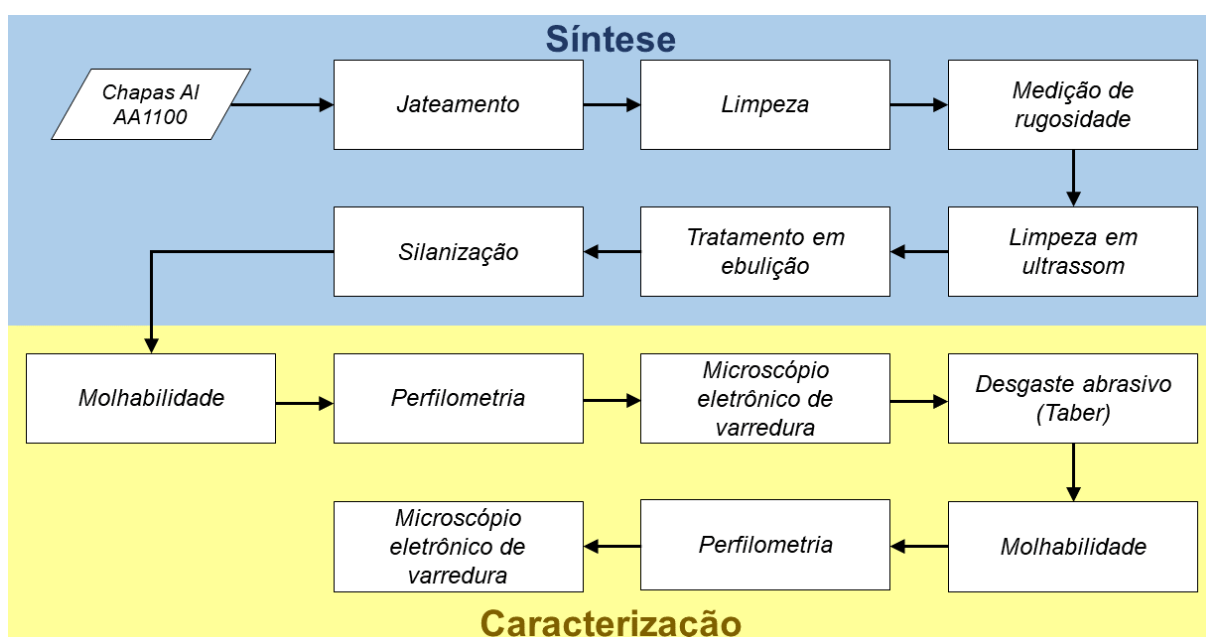
Uma diferença na relação da temperatura com a espessura para a relação do tempo com a espessura é que se aparenta ter uma “temperatura de ativação” de aproximadamente 100 °C, acima da qual a espessura cai linearmente com o aumento da temperatura. Isso pode estar relacionado ao fato de abaixo de 100 °C ocorrer apenas evaporação da água presente na estrutura do filme, sem ter energia suficiente para que ocorra as reações de polimerização que causam reticulação e consequente redução da espessura (DE GRAEVE et al., 2007).

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 Fluxograma

O procedimento experimental da síntese e caracterização das superfícies super-hidrofóbicas está sumarizado no fluxograma presente na Figura 23.

Figura 23 – Fluxograma do procedimento experimental da síntese e caracterização das superfícies super-hidrofóbicas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 Materiais

3.2.1. Substrato

Chapas de alumínio ASTM AA1100 (99,0% Al mín.; 0,95% Si + Fe; 0,05-0,20% Cu; 0,05% Mn; 0,10% Zn e 0,15% outros elementos, % em massa), de dimensões 100x100 mm e 1 mm de espessura foram obtidas comercialmente. Em seguida, um furo central de 6,5 mm foi realizado em cada chapa para fixação posterior no ensaio de desgaste.

3.2.2. Abrasivos

Dois tipos de abrasivo foram utilizados:

- microesferas de vidro com diâmetro entre 150-250 μm foram utilizadas no jateamento para produzir a textura micrométrica da superfície; e
- o abrasivo H18 (partículas de carbeto de silício suspensas em argila vitrificada, com ação abrasiva média a grosseira) foi utilizado no ensaio Taber para realizar o desgaste abrasivo das amostras super-hidrofóbicas.

3.2.3. Reagentes

Para a limpeza em ultrassom dois reagentes foram utilizados: acetona pura e água destilada e deionizada. Água destilada e deionizada, dessa vez em ebulição a 100 °C, também foi utilizada para o tratamento das amostras de alumínio. Para a silanização, os seguintes reagentes foram utilizados: etanol absoluto (Neon, 99,8% P.A.), água destilada e deionizada, hexadeciltrimetoxissilano – HDTMS (Sigma-Aldrich, $\geq 85\%$ GC) e ácido acético glacial (Synth, 99,7% P.A.).

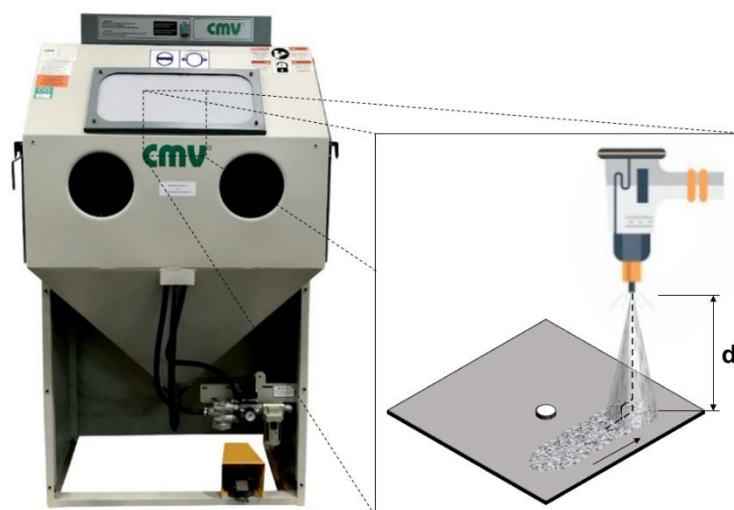
3.3 Métodos

3.3.1 Síntese das superfícies super-hidrofóbicas

3.3.1.1 *Texturização do substrato*

Uma das superfícies das chapas de alumínio foi jateada em equipamento de jateamento manual (CMV Construções) com microesfera de vidro, conforme ilustra a Figura 24.

Figura 24 – Ilustração do processo de jateamento ao lado do equipamento utilizado para produzir a rugosidade micrométrica na superfície das amostras de alumínio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros do processo de jateamento estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de jateamento utilizados para texturizar as amostras de alumínio.

Parâmetro	Valor			
<i>diâmetro das partículas (μm)</i>	150-250			
<i>pressão (psi)</i>	100			
<i>ângulo de incidência ($^{\circ}$)</i>	90			
<i>distância (mm)</i>	A – 20	B – 50	C – 150	D – 250

3.3.1.2 *Limpeza*

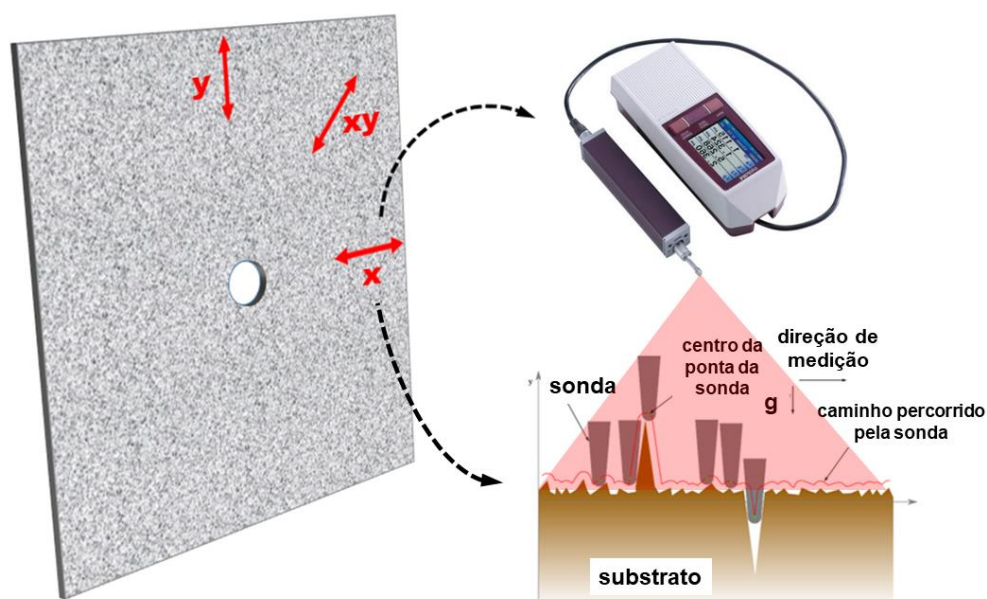
Os procedimentos de limpeza foram realizados em diferentes momentos da preparação das amostras:

- Após o jateamento e antes da medição de rugosidade, para remover partículas que possam alterar os valores de medição, todas amostras foram limpas com ar comprimido e água corrente.
- Antes do tratamento em ebulição, todas amostras foram limpas em ultrassom por 5 minutos em acetona e água destilada e deionizada, para remover qualquer traço de partícula ainda remanescente do jateamento e promover homogeneidade química da superfície ao eliminar qualquer sujidade.

3.3.1.3 *Medição de rugosidade*

A fim de avaliar a textura da superfície após o jateamento, os parâmetros de rugosidade R_a , R_q e R_z foram medidos com rugosímetro digital portátil Mitutoyo SJ-210. As medições foram realizadas nas três direções principais (horizontal, vertical e diagonal) e a média e o desvio-padrão foram tomados para verificar a isotropia da rugosidade das superfícies jateadas. A Figura 25 apresenta uma ilustração da medição da rugosidade de uma amostra de alumínio jateada.

Figura 25 – Ilustração da medição de rugosidade realizada nas direções horizontal x , vertical y e diagonal xy pelo rugosímetro Mitutoyo após o jateamento das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

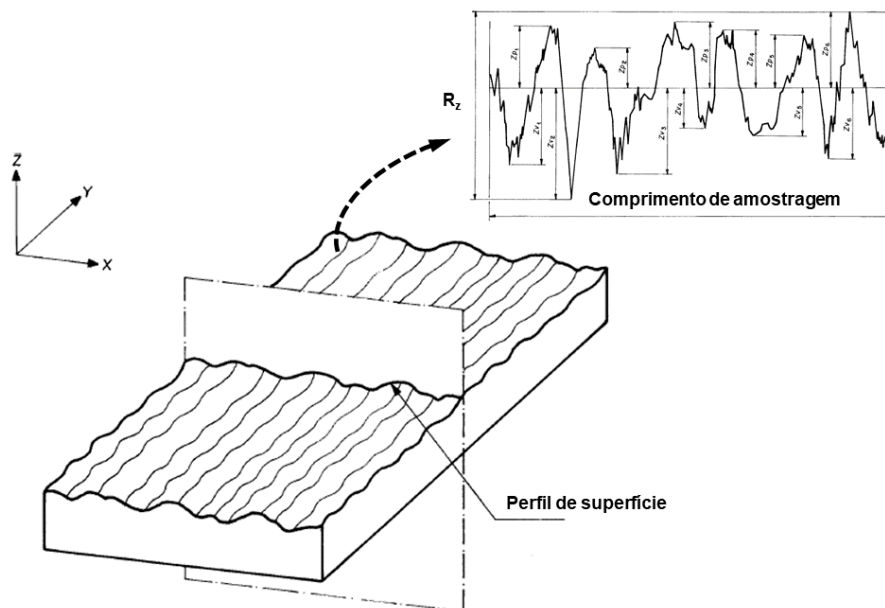
Os parâmetros de medição do rugosímetro estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de medição do rugosímetro digital portátil utilizado para caracterizar a rugosidade das superfícies logo após o jateamento.

Parâmetro	Valor
velocidade de medição [mm/s]	0,25
comprimento de medição [mm]	2,5
norma	ISO 4287:1997

A norma ISO 4287 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2002), que especifica termos, definições e parâmetros para a determinação do estado de uma superfície (rugosidade, ondulação e perfil primário) através do método de levantamento e avaliação de um perfil, tal como ilustra a Figura 26.

Figura 26 – Ilustração de um perfil de superfície como definido pela norma ISO 4287, a partir do qual são calculados os parâmetros de rugosidade.



Fonte: Adaptado de (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2002).

A partir da Figura 26, pode-se extrair a definição do parâmetro R_z , que se relaciona à altura máxima do perfil, ou seja, a soma da altura do maior pico e da maior profundidade do vale da rugosidade dentro desse comprimento de medição, em relação à linha média do perfil. Os parâmetros R_a e R_q fazem uma média aritmética e uma raiz do valor quadrático médio, respectivamente, como indicam as equações:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^1 |Z(x)| dx \quad (21)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^1 Z^2(x) dx} \quad (21)$$

onde L é o comprimento de medição;

Z é a altura em relação à linha média;

x é a posição entre 0 (início do L) e 1 (fim do L).

3.3.1.4 Tratamento em ebulição

Depois do jateamento e caracterização da rugosidade, todas as amostras foram limpas por 5 minutos por ultrassom em acetona pura e em água deionizada e destilada. Em seguida, todas as amostras foram submetidas a um tratamento de ebulição em água deionizada e destilada fervente ($\sim 100^\circ\text{C}$) por 7 minutos, a fim de crescer uma camada

de óxido de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), conforme o método utilizado por Soares (2014).

3.3.1.5 Silanização

Em sequência ao tratamento em ebulição, as amostras foram silanizadas com o precursor hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS) pela técnica de imersão, sem controle sobre a velocidade e o ângulo de retirada. O procedimento seguiu as seguintes etapas, derivadas do trabalho de Soares (2014):

- a) **Preparação do solvente:** mistura de 95% de etanol absoluto e 5% de água destilada e deionizada, em volume. A adição de água favorece a hidrólise do silano em menores tempos (VAN OOIJ et al., 2006).
- b) **Dissolução do precursor:** adição de 2% em volume de HDTMS. Nessa concentração relativamente baixa, a espessura do revestimento é baixa, tendendo a ser uma monocamada com espessura comparável ao tamanho da molécula em questão (FRANQUET et al., 2003), o que por sua vez diminui a possibilidade de um efeito nivelador do revestimento que poderia mascarar a estrutura hierárquica definida pelo jateamento e o tratamento em ebulição.
- c) **Ajuste de pH:** adição gradual de ácido acético glacial até o $\text{pH} = 4$, verificado com fitas indicadoras. Neste pH , a velocidade de hidrólise é alta enquanto que a velocidade de condensação é baixa (CHILD; VAN OOIJ, 1999).
- d) **Hidrólise da solução:** agitação da solução por 5 minutos.
- e) **Imersão das amostras:** imersão por 5 minutos, seguida de secagem espontânea do excesso de etanol a temperatura ambiente por cerca de 10 minutos.
- f) **Cura:** a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos em forno com atmosfera comum.

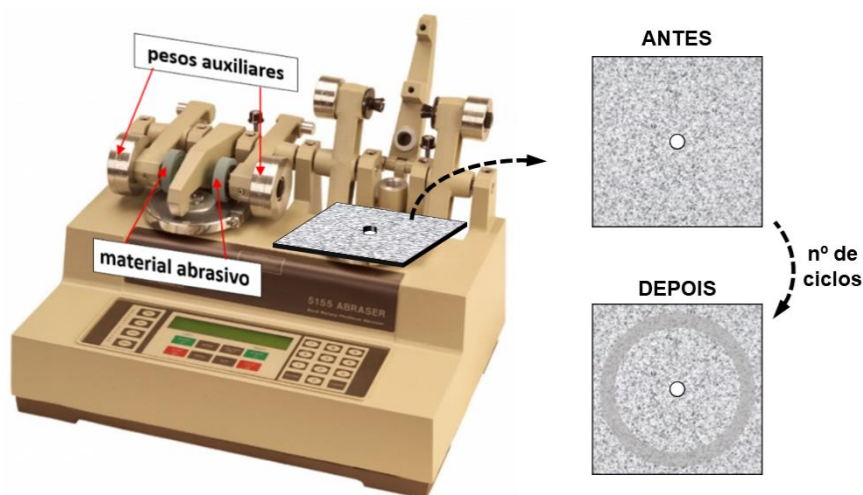
3.3.2 Caracterização das superfícies

Os ensaios de caracterização das superfícies têm por objetivo avaliar a relação entre a topografia da superfície e os parâmetros de molhabilidade (através da medição do ângulo de contato e da histerese do ângulo de contato), e como o desgaste abrasivo afeta a molhabilidade e a topografia.

3.3.2.1 Ensaio de desgaste

Os ensaios de desgaste foram realizados no abrasímetro Taber 5155, conforme a Figura 27.

Figura 27 – Abrasímetro Taber 5155 utilizado para o realizar o desgaste das amostras após o tratamento para torná-las super-hidrofóbicas ao lado de uma ilustração das amostras antes e depois do desgaste.



Fonte: Elaborado pelo autor.

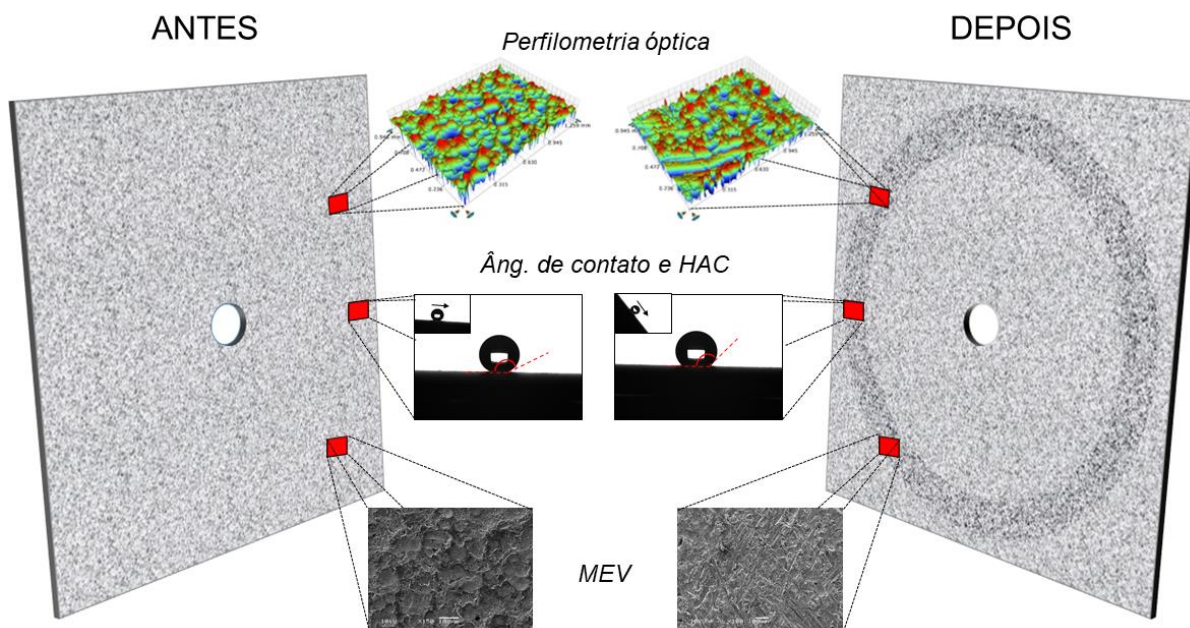
A partir da Figura 27, podem ser observadas as características desse ensaio de desgaste: a amostra é rotacionada por um determinado número de ciclos a velocidade constante em contato com dois discos de material abrasivo, que são pressionados contra a amostra através de pesos auxiliares, deixando um caminho de desgaste circular. Duas amostras foram submetidas a cada número de ciclos, conforme a Tabela 5, onde estão presentes os parâmetros utilizados no desgaste realizado no abrasímetro.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados no desgaste realizado no equipamento Taber 5155.

Parâmetros utilizados no Taber 5155						
Tipo de abrasivo	Carbeto de silício					
Peso adicionado em cada abrasivo	500 g					
Nº de ciclos	2	5	10	15	20	25

A Figura 28 ilustra o procedimento experimental da caracterização da superfície, que vai ser apresentado nas próximas seções, sob o ponto de vista do ensaio de desgaste abrasivo (antes e depois).

Figura 28 – Ilustração do procedimento experimental de caracterização da superfície realizado antes e depois do ensaio de desgaste.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2.2 *Perfilometria óptica*

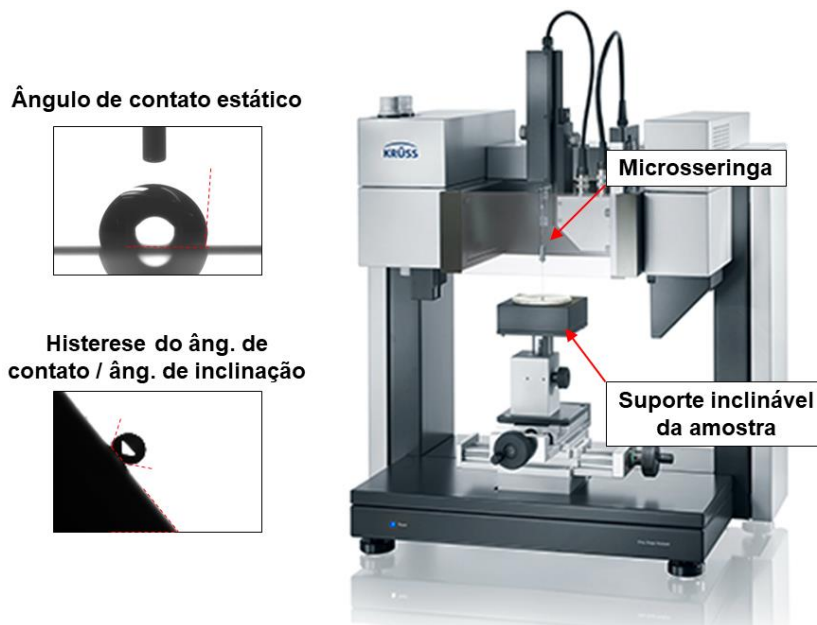
A superfície de todas as amostras foi analisada por perfilometria óptica no equipamento Bruker CountourGT-K, a fim de observar o aspecto topográfico e determinar os parâmetros de rugosidade R_a , R_q e R_z a partir do perfil obtido. O equipamento faz análise do padrão de interferência causada pela incidência de um laser verde (comprimento de onda ~ 532 nm) sobre a superfície rugosa, obtendo-se o perfil tridimensional de rugosidade ao converter o sinal e calculando os parâmetros de rugosidade através do software do equipamento. Todas as medidas foram realizadas antes e depois do desgaste abrasivo das amostras.

3.3.2.3 *Medição do ângulo de contato e da histerese do ângulo de contato*

A medição do ângulo de contato estático e da histerese do ângulo de contato se deu no sistema medição de ângulo de contato com goniômetro Kruss DSA100, conforme a Figura 29. As medições ocorreram em temperatura ambiente, utilizando-se gotículas de 5 μ L de água destilada que foram depositadas por microseringa acoplada ao

sistema. Todas medidas de ângulo de contato estático foram feitas em três pontos da amostra e a média aritmética e o desvio padrão foram calculados.

Figura 29 – Equipamento KRUSS DSA100 utilizado para medição do ângulo de contato estático e histerese do ângulo de contato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada medida do ângulo de contato estático foi obtida pelo software do equipamento Kruss Drop Shape Analysis, que toma o perfil da gotícula, mede o ângulo dos dois lados e calcula a média aritmética. Para as medidas de histerese do ângulo de contato, mediu-se os ângulos de avanço e recuo na linha de contato da gotícula no limiar de rolamento sobre a superfície inclinada. A movimentação da gota foi gravada em vídeo pelo software Kruss Drop Shape Analysis e os vídeos para cada amostra foram analisados em editor Windows Movie Maker, de modo a obter o *frame* em que a gota inicia o rolamento. Uma captura de tela foi tomada e a análise da gotícula (medição dos ângulos de avanço e recuo, e a subtração conforme a Equação (12) que resulta na histerese do ângulo de contato) foi realizada pelo software Surftens 4.5. As medições de ângulo estático e histerese do ângulo foram feitas em todas amostras antes e depois do ensaio de desgaste abrasivo.

3.3.2.4 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons varre amostra e sua interação com a topografia desta pode ser observada através da absorção e emissão de fótons e elétrons secundários, que são detectados e convertidos em sinal de vídeo. Em comparação à microscopia óptica, a melhor resolução e profundidade de foco permite observar aspectos complexos da amostra em várias magnificações.

A superfície de uma amostra super-hidrofóbica representativa foi tomada, assim como uma amostra representativa de cada um dos diferentes números de ciclos de desgaste. As medidas foram realizadas no microscópio eletrônico modelo JEOL JSM 6060 com voltagem de 10 kV, e as amostras passaram por *sputtering* de ouro por conta da natureza não-condutora dos silanos depositados que poderiam acumular carga elétrica que interferem na análise. Os objetivos do uso do MEV são observar o aspecto topográfico da superfície super-hidrofóbica, ao tomar uma amostra representativa e avaliar os aspectos estruturais em diferentes escalas (diferentes aumentos); e das amostras submetidas ao desgaste, tomando a região desgastada de uma amostra representativa de cada número de ciclos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Antes do desgaste

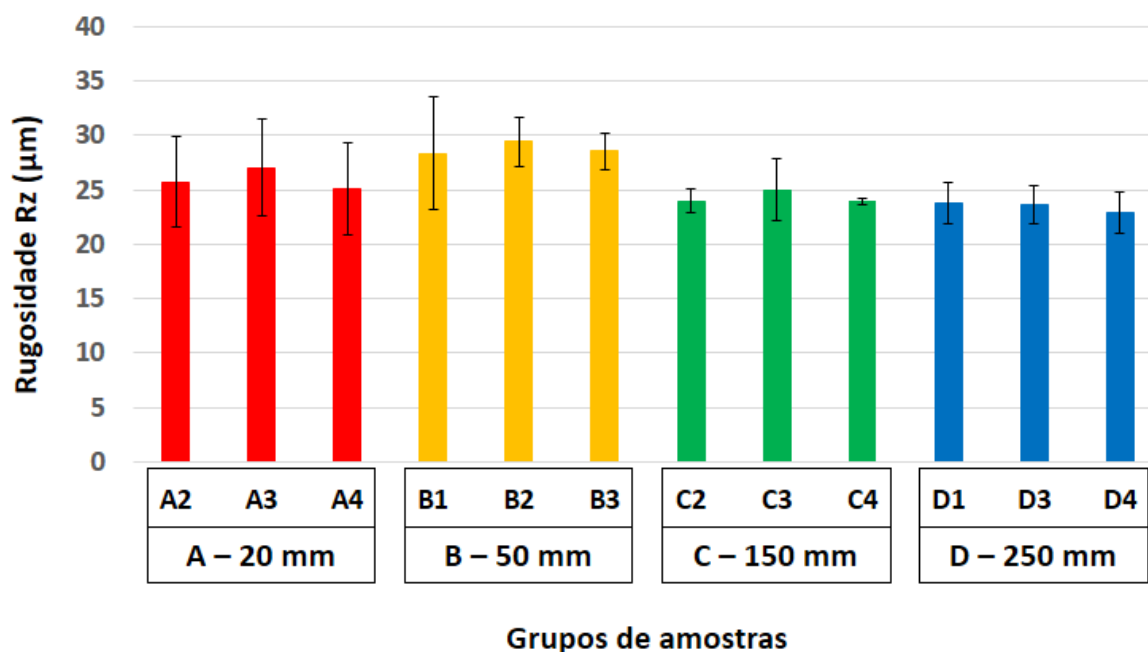
Com o intuito de controlar a severidade do jateamento, diferentes distâncias de jateamento foram tomadas, a fim de se obter diferentes graus de rugosidade, que foram medidas por rugosímetro digital portátil. A cada distância de jateamento (20, 50, 150 e 250mm) foi atribuída uma classe (A, B, C e D, respectivamente), sendo preparada uma triplicata para cada distância/classe. A Tabela 6 apresenta o resultado da medição de rugosidade com rugosímetro portátil de dois parâmetros (R_a , R_q), dos três que foram medidos simultaneamente.

Tabela 6 – Resultado da medição de rugosidade (parâmetros R_a , R_q) e das amostras após texturização por jateamento.

Grupo	Distância de jateamento (mm)	Amostra	Rugosidade média (μm)	
			R_a	R_q
A	20	A2	3,836	4,771
		A3	4,426	5,533
		A4	4,273	5,325
B	50	B1	4,743	5,813
		B2	5,111	6,245
		B3	5,280	6,394
C	150	C2	3,968	4,836
		C3	4,381	5,335
		C4	4,394	5,305
D	250	D1	4,727	5,736
		D3	4,022	4,985
		D4	4,322	4,529

A Figura 30 mostra uma representação gráfica da média e da dispersão do parâmetro de rugosidade R_z para cada uma das amostras jateadas que seriam submetidas aos tratamentos para tornar suas superfícies super-hidrofóbicas.

Figura 30 – Média e dispersão do parâmetro de rugosidade R_z para as amostras dos diferentes grupos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados apresentados na Tabela 6 e na Figura 30 permitem concluir que o valor médio de rugosidade não se altera significativamente com a distância de jateamento, apesar de ter uma tendência de valores ligeiramente menores para a maior distância de jateamento. Sendo a dispersão apresentada na Figura 30 a variação do valor da rugosidade entre as direções principais (horizontal, vertical e transversal ao longo da superfície da amostra), há uma tendência de diminuição com o aumento da distância de jateamento.

Apesar da severidade do jateamento (e conseqüentemente a rugosidade obtida no substrato) não se alterar significativamente nesta faixa de distâncias de jateamento, existem outros parâmetros, que foram mantidos constantes nesse trabalho devido às limitações do equipamento utilizado e da operação manual, que poderiam ter efeito na rugosidade como:

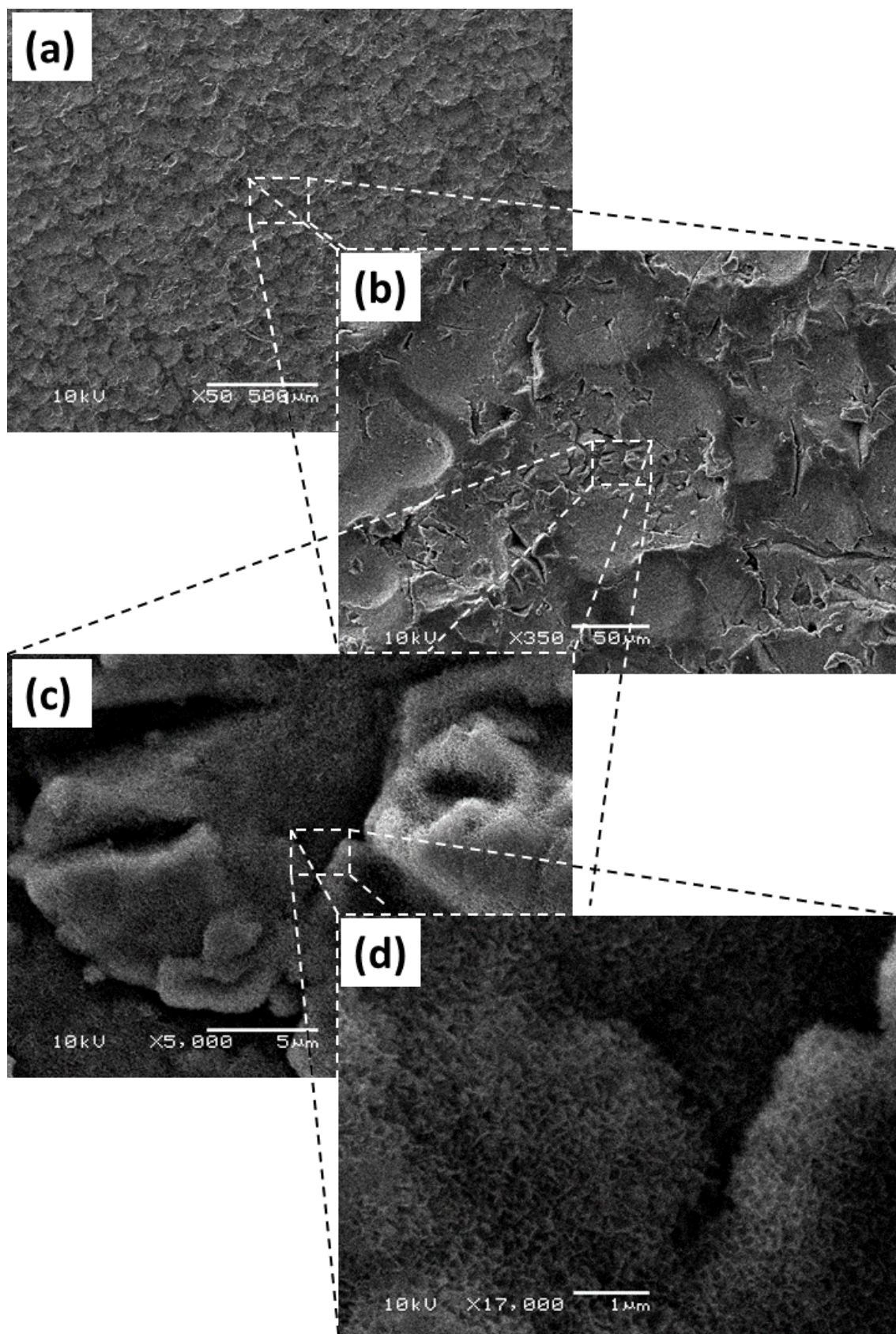
- (a) a pressão de jateamento;
- (b) a velocidade de jateamento, ou seja, a velocidade de deslocamento lateral do bico de jateamento em relação à superfície;
- (c) as propriedades do material (dureza, resistência à abrasão) e do abrasivo (tamanho, dureza, formato);

(d) número de passagens (PARK; CHO; SEO, 2005).

O jateamento é pouco explorado para introdução de rugosidade micrométrica com o objetivo de alterar a molhabilidade, apesar de sua escalabilidade, simplicidade, baixo custo e baixo impacto ambiental (PARK; CHO; SEO, 2005). Os resultados acima indicam o jateamento como uma técnica de texturização do substrato adequada para obter uma textura que não varia conforme a direção de medição da rugosidade, em outras palavras uma textura mais isotrópica. Essa qualidade do jateamento é ressaltada pelos modelamentos e experimentos realizados por Ho e colaboradores (HO et al., 2016), que ainda adiciona que a pressão de jateamento, que foi mantida fixa no presente trabalho, é um fator relevante na definição da textura da superfície, ao estar relacionada à altura média das asperezas (representada pelos fatores de rugosidade), assim como sua variação conforme as direções paralelas à superfície.

A Figura 31 apresenta as imagens da estrutura das superfícies super-hidrofóbicas em microscópio eletrônico de varredura, que foram dispostas de modo a simular o *zoom* praticado no equipamento de MEV, desde 50x (Figura 31(a)), onde pode se observar a estrutura microscópica da superfície, até 17000x (Figura 31(d)), onde pode se observar a estrutura submicroscópica.

Figura 31 – Montagem com imagens de MEV demonstrando a estrutura das superfícies super-hidrofóbicas (amostra A4 sem desgaste) em (a) 50x, (b) 350x, (c) 5000x, (d) 17000x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com as imagens apresentadas na Figura 31 é possível observar a estrutura microscópica causada pelo jateamento abrasivo da superfície em preparação da estrutura hierárquica, principalmente até 350x (Figuras 31(a) e 31(b)). À medida que se aumenta a magnificação, é possível observar a estrutura submicroscópica da superfície (Figura 31(d)), que foi possivelmente definida no tratamento das amostras texturizadas de alumínio em água fervente.

Como o presente trabalho trata de SSHs artificiais produzidas através de texturização do substrato de alumínio por jateamento (rugosidade microscópica), seguida de imersão em água destilada e deionizada fervente (rugosidade submicroscópica e nanoscópica) e silanização com solução de HDTMS (revestimento monocamada hidrofobizante) para a produção de uma estrutura hierárquica e hidrofóbica, essa estratégia se enquadra nos processos que envolvem modificação química um material com estrutura hierárquica através de um material com baixa energia superficial (GUO; LIU; SU, 2011).

A reação entre o alumínio e a água pode formar vários tipos de óxidos hidratados (ALWITT, 1976). Entre 90 e 100 °C, uma camada aderente de pseudo-boehmita (AlOOH) é formada, que consiste de um oxi-hidróxido que contém água fisicamente adsorvida (STRÅLIN; HJERTBERG, 1994).

Quando o alumínio é imerso em água fervente, a reação de formação do oxi-hidróxido pode ser acompanhada pela evolução de hidrogênio gasoso na superfície, o que causa uma porosidade e rugosidade intrínseca a esse filme, alterando sua topografia (STRÅLIN; HJERTBERG, 1994). A reação de formação do oxi-hidróxido então pode ser descrita como:



A reação acontece após um período de indução, devido a presença do óxido natural protetivo Al₂O₃. A duração desse período de indução varia com a temperatura da água e a espessura prévia do filme de óxido (STRÅLIN; HJERTBERG, 1994).

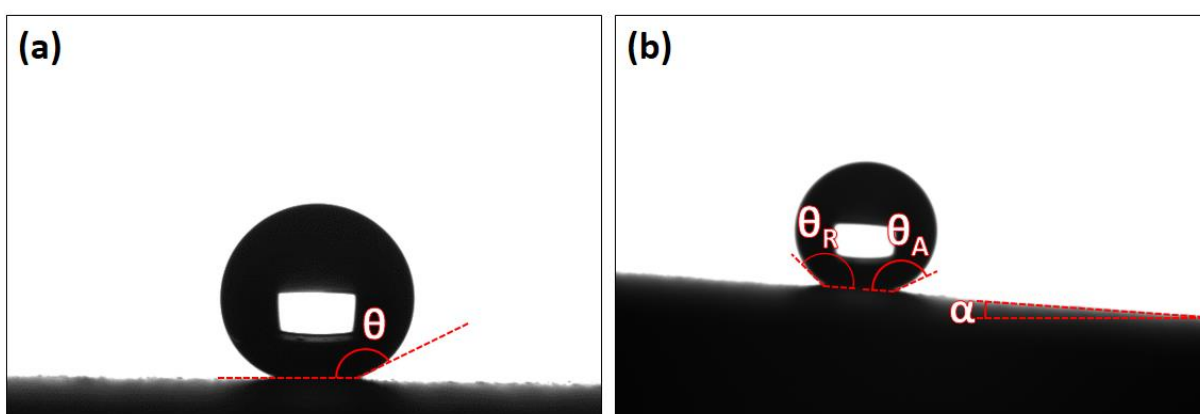
A criação de uma estrutura hierárquica através de imersão de substratos de liga de alumínio em água fervente tem sido usada em uma série de trabalhos que visam a produção de uma superfície super-hidrofóbica artificial (FENG et al., 2014; HE et al., 2012; JAFARI; FARZANEH, 2011; NGO; CHUN, 2018; REN; YANG; ZHAO, 2004;

ZHOU et al., 2012). Entretanto, apenas o trabalho de Hassan, Saadi e Karabacak (2017) explora a associação entre o jateamento para produção de uma microestrutura e de imersão em água fervente a fim de obter uma estrutura hierárquica, para uma liga de cobre (99,5% Cu). Alguns trabalhos, como o de Cho (2013) e Zhi (2017), também fazem uso do jateamento para esse fim em ligas de alumínio, porém com outras técnicas para obtenção da nanoestrutura e outros reagentes hidrofobizantes.

O uso de hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS) como precursor para deposição de uma monocamada de silano hidrofobizante associado a substratos de alumínio aparece em poucos trabalhos além da monografia de (SOARES, 2014), da qual esse trabalho deriva. Rodošek e seus colaboradores (RODOŠEK et al., 2017) usa HDTMS em uma mistura de silanos e fluorocarbonos para a produção de filmes protetivos para a liga AA2024, sem o objetivo da super-hidrofobicidade. O trabalho de Kumar e Gogoi (KUMAR; GOGOI, 2018) usa HDTMS em substratos de alumínio texturizados por ataque químico, com o objetivo de se obter uma SSH.

A Figura 32 apresenta uma amostra super-hidrofóbica representativa com seu alto ângulo de contato (acima de 150°) e baixa histerese do ângulo de contato (abaixo de 10°), refletindo também em um baixo ângulo de rolamento.

Figura 32 – Resultado representativo de uma amostra super-hidrofóbica (a) ângulo de contato estático $\theta = 158,58^\circ$; (b) histerese do ângulo de contato $\Delta\theta = \theta_A - \theta_R = 3,57^\circ$ e ângulo de rolamento $\alpha = 4,27^\circ$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 7 apresenta os resultados para o ângulo de contato estático, a histerese do ângulo de contato e o ângulo de rolamento para as amostras produzidas, separadas nos grupos definidos no jateamento, relacionado à distância de jateamento.

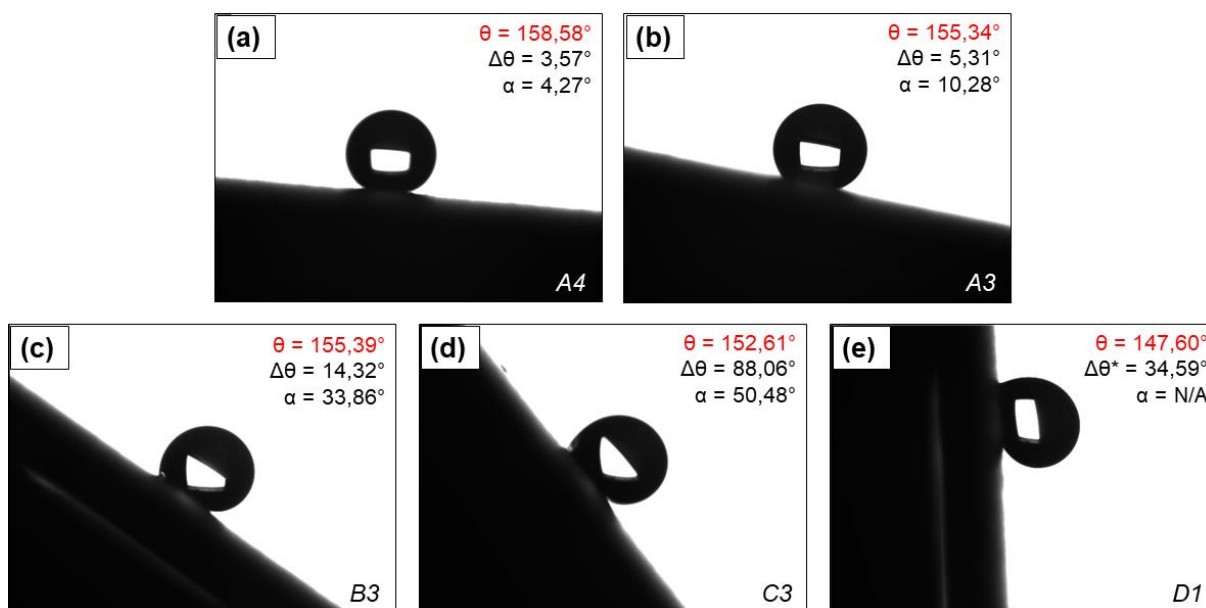
Tabela 7 – Resultados da análise da molhabilidade das amostras antes do desgaste abrasivo, na forma de ângulo de contato estático θ , histerese do ângulo de contato $\Delta\theta$ e ângulo de rolamento α .

Grupo		Parâmetro de molhabilidade		
		θ [°]	$\Delta\theta$ [°]	α [°]
A	\bar{x}	155,58	11,82	12,56
	σ	2,36	10,46	7,87
B	\bar{x}	155,66	7,92	21,45
	σ	1,36	4,75	12,02
C	\bar{x}	154,39	22,22	25,50
	σ	1,36	3,22	17,69
D	\bar{x}	153,30	24,49	50,06
	σ	4,12	8,76	29,82

A Tabela 7 permite observar que apesar de todos grupos de amostras antes do desgaste apresentarem médias de ângulos de contato estático acima de 150°, alguns grupos (C e D) possuem amostras cuja média da histerese do ângulo de contato está acima de 10°, considerando a dispersão total, o que as desqualifica como superfícies verdadeiramente super-hidrofóbicas pela definição (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2009).

A média do ângulo de contato se manteve praticamente constante (por volta de 154-155°), não se podendo fazer uma correlação com a distância de jateamento. Os valores referentes à molhabilidade dinâmica se mostraram bastante variáveis, como indica a Figura 33.

Figura 33 – Resultados representativos de molhabilidade dinâmica (histerese do ângulo de contato $\Delta\theta$ e ângulo de rolamento α). As amostras A4 e A3 ((a) e (b)) denotam amostras super-hidrofóbicas pela definição, enquanto as amostras B3, C3 e D1 ((c), (d) e (e)) apresentam diferentes graus de adesão à fase líquida ao mesmo tempo que um alto ângulo de contato estático θ , chegando à situação da amostra D1 onde não há rolamento (nesse caso a histerese do ângulo se refere à diferença dos ângulos de avanço e recuo com a superfície inclinada a 90°).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 33, algumas amostras representativas indicam a grande variação dos parâmetros de molhabilidade dinâmica (histerese do ângulo de contato $\Delta\theta$ e ângulo de rolamento α). Nas Figuras 33(a) e 33(b) estão amostras consideradas super-hidrofóbicas pela definição feita a partir da biomimética do “efeito lótus” (alto ângulo de contato estático θ e baixa histerese e ângulo de rolamento), enquanto as amostras das Figuras 33(c), 33(d) e 33(e) apresentam diferentes graus de adesão da fase líquida simultâneo a um alto ângulo de contato estático.

Essa grande variação enquanto os valores de ângulo de contato estático se mantêm constantes acima de 150° leva a cenários onde as SSHs apresentam baixa molhabilidade ao mesmo tempo que uma alta adesão de água, sugerindo que um estado intermediário entre o “efeito pétala” (alta adesão) e o “efeito lótus” (baixa adesão) pode estar presente nas amostras produzidas, como foi observado em exemplos naturais (BHUSHAN; HER, 2010; FENG et al., 2008) e artificiais (KARAMAN et al., 2012).

Do ponto de vista topográfico, uma possível explicação desses diferentes estados de molhamento na SSH em questão pode estar na aleatoriedade de altura e disposição das asperezas introduzidas pelo jateamento, que em certas regiões da amostra pode ter causado pontos onde houve aderência das gotículas (penetração da fase líquida na estrutura microscópica).

4.2 Depois do desgaste

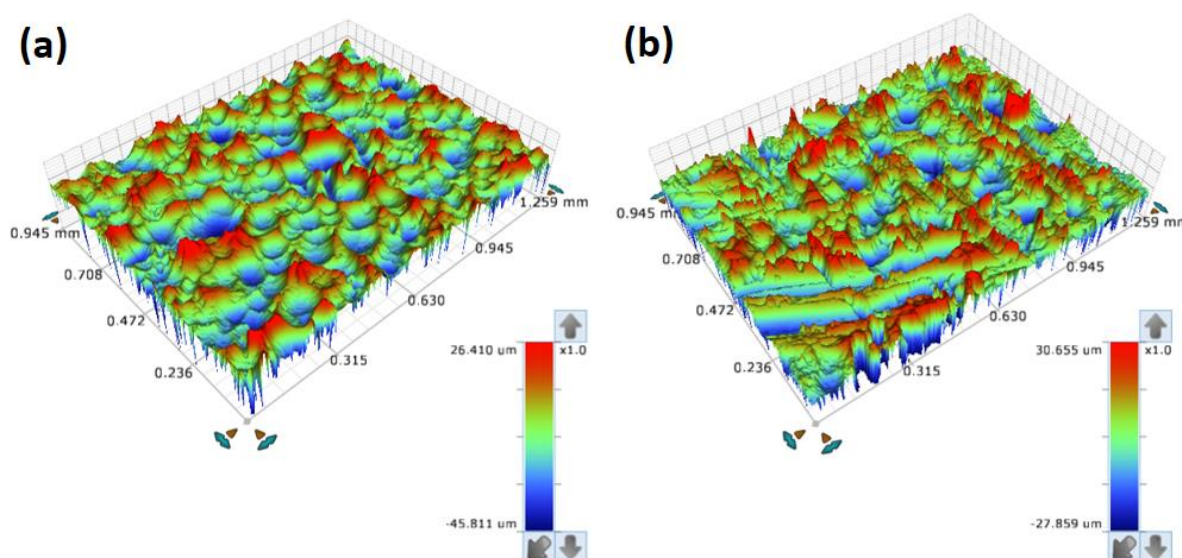
Visto que as amostras não apresentaram variação significativa nos valores de rugosidade e de ângulo de contato médio, elas foram redistribuídas de modo a ter uma duplicata para cada número de ciclos de desgaste, como apresenta a Tabela 8.

Tabela 8 – Sistema de redistribuição das amostras no ensaio de desgaste.

Amostras	Número de ciclos
A2, B1	2
A3, B2	5
A4, B3	10
C2, D1	15
C3, D3	20
C4, D4	25

Os perfis tridimensionais das amostras antes do desgaste analisadas por perfilômetro óptico se mostraram similares entre si. A Figura 34 apresenta uma amostra representativa antes e depois do ciclo de desgaste (25 ciclos).

Figura 34 – Topografia da superfície obtida por perfilômetro óptico da amostra C4 (a) antes do desgaste e (b) depois de 25 ciclos de desgaste.

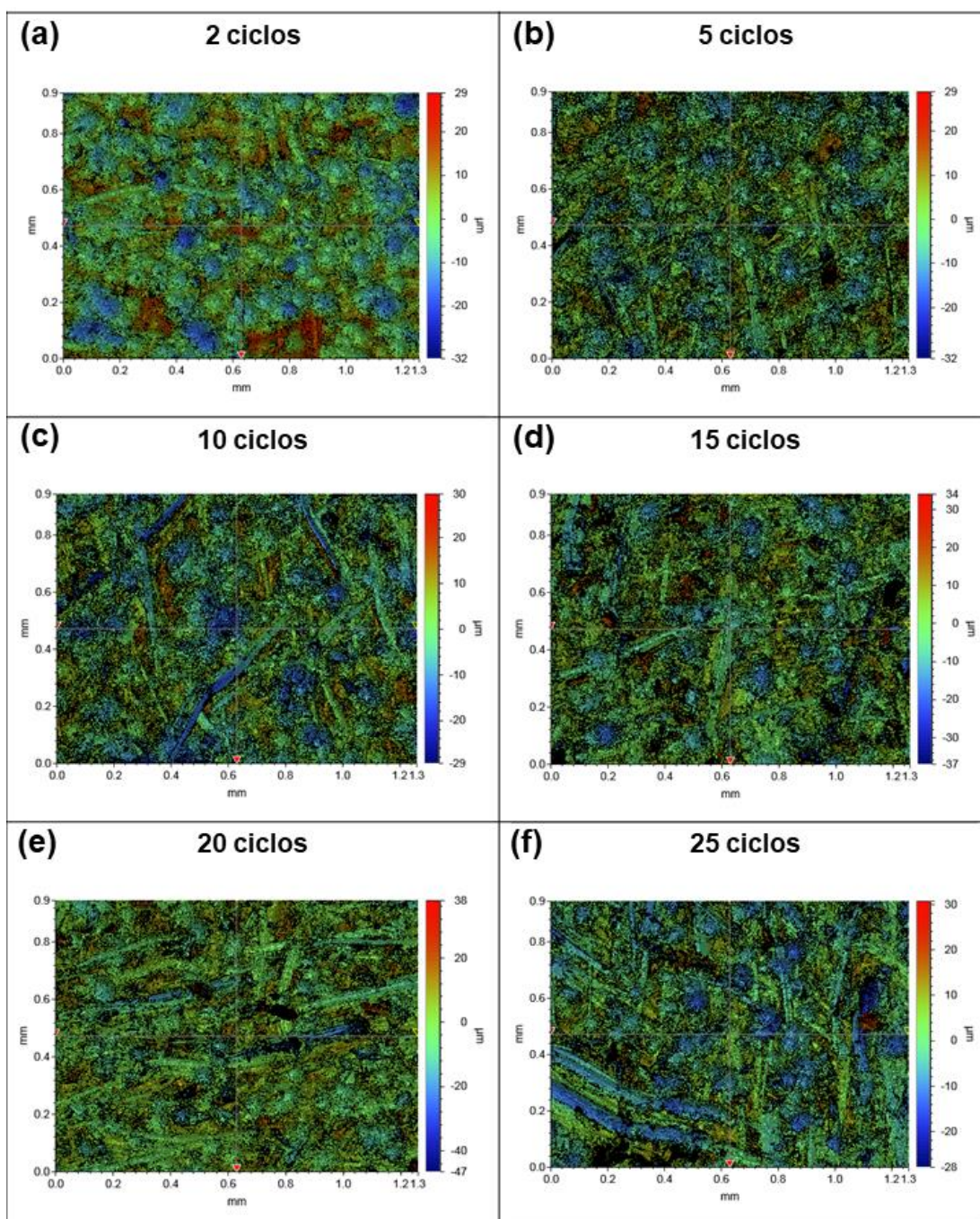


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Figura 34, pode ser observado que a topografia da superfície é alterada em relação ao estado inicial pela introdução de marcas profundas (indicada pela cor azul na escala) que atravessam a textura, o que indica que houve uma deformação plástica causada pelo abrasivo utilizado no ensaio de desgaste.

A Figura 35 mostra a morfologia das superfícies das amostras submetidas a diferentes ciclos de desgaste abrasivo.

Figura 35 – Visão superior em perfilômetro óptico de uma amostra de cada quantidade de ciclos empregada no desgaste.



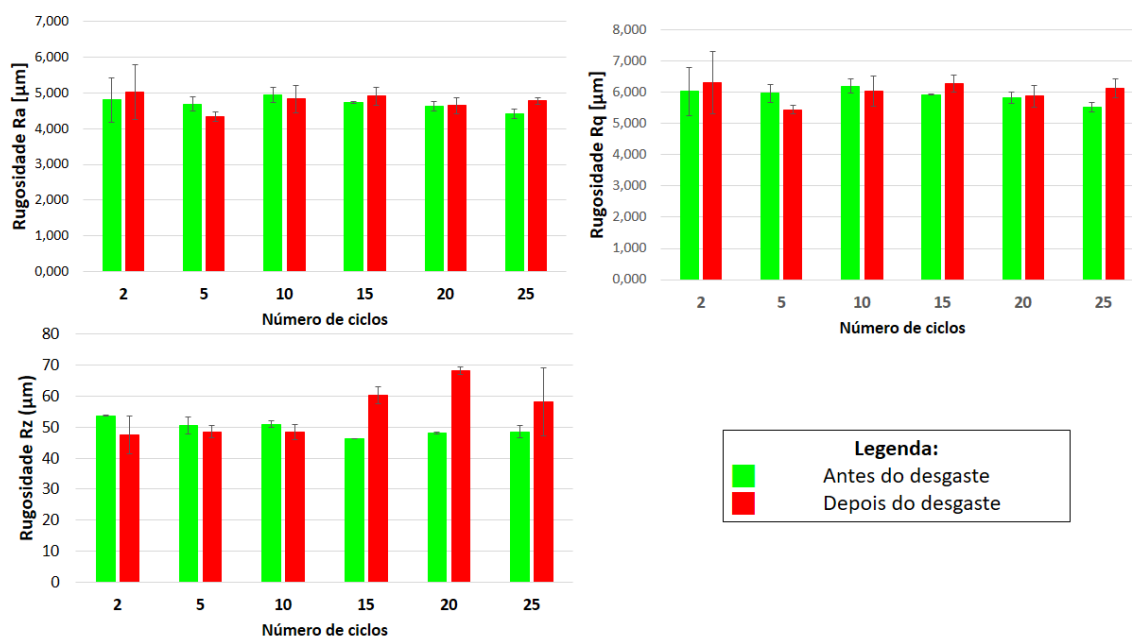
Fonte: Autor

Os resultados presentes na Figura 35 apresentam o efeito do desgaste na topografia das amostras jateadas, imersas em água fervente e silanizadas. À medida que o número de ciclos aumenta, as marcas de desgaste se tornam mais numerosas e profundas, descaracterizando a topografia obtida inicialmente.

Para a amostra com menor severidade de desgaste (2 ciclos), se observa regiões significativas de picos de rugosidade, representados na Figura 35 pela cor vermelha. Essas regiões vão se tornando menos numerosas à medida que o desgaste se torna mais severo, o que sugere que os picos das asperezas estão sendo perdidos com a progressão do desgaste, um mecanismo de falha esperado para superfícies super-hidrofóbicas expostas a desgaste mecânico (Figura 13a).

O efeito do ensaio de desgaste na rugosidade (avaliada pelos parâmetros R_a , R_q e R_z), assim como os valores médios de rugosidade anterior ao desgaste estão apresentados graficamente na Figura 36.

Figura 36 – Evolução da rugosidade (parâmetros R_a , R_q e R_z) com o número de ciclos de desgaste.



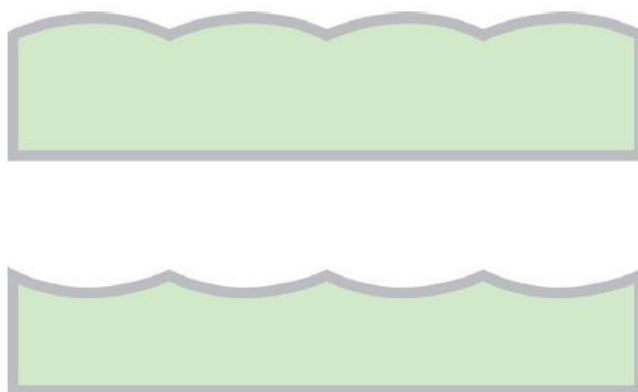
Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, na maior parte da área desgastada que foi investigada, mesmo para amostras submetidas a 25 ciclos de desgaste, a textura introduzida pelo jateamento ainda pode ser observada e os riscos introduzidos ainda possuem profundidade na

escala das cavidades geradas pelo jateamento, por volta de 20 μm . Em outras palavras, apesar da morfologia ter mudado através da introdução de marcas de desgaste, ainda existem regiões que remetem à superfície original, o que pode ser interpretado também pelos valores de rugosidade não se terem se alterado de forma significativa entre as amostras.

Ainda sobre a Figura 36, a partir da análise da evolução da rugosidade com o número de ciclos de desgaste, não foi possível estabelecer uma correlação nem entre as condições sem e com desgaste, nem com o aumento do número de ciclos de desgaste. Isso também pode ser atribuído à escolha dos parâmetros de rugosidade, que não representam completamente a topografia da superfície, ou do método de análise, que tende a tomar uma média da topografia da região analisada. Por exemplo, o valor de R_a não fornece nenhuma informação quanto ao formato dos picos da rugosidade em questão, podendo um mesmo valor estar relacionado a superfícies com topografias totalmente distintas e, por consequência, com propriedades totalmente distintas (LEACH, 2014). A Figura 37 ilustra essa discrepância, que pode ocorrer para todos parâmetros que tomam um perfil bidimensional a partir de uma superfície tridimensional, como R_q e R_z .

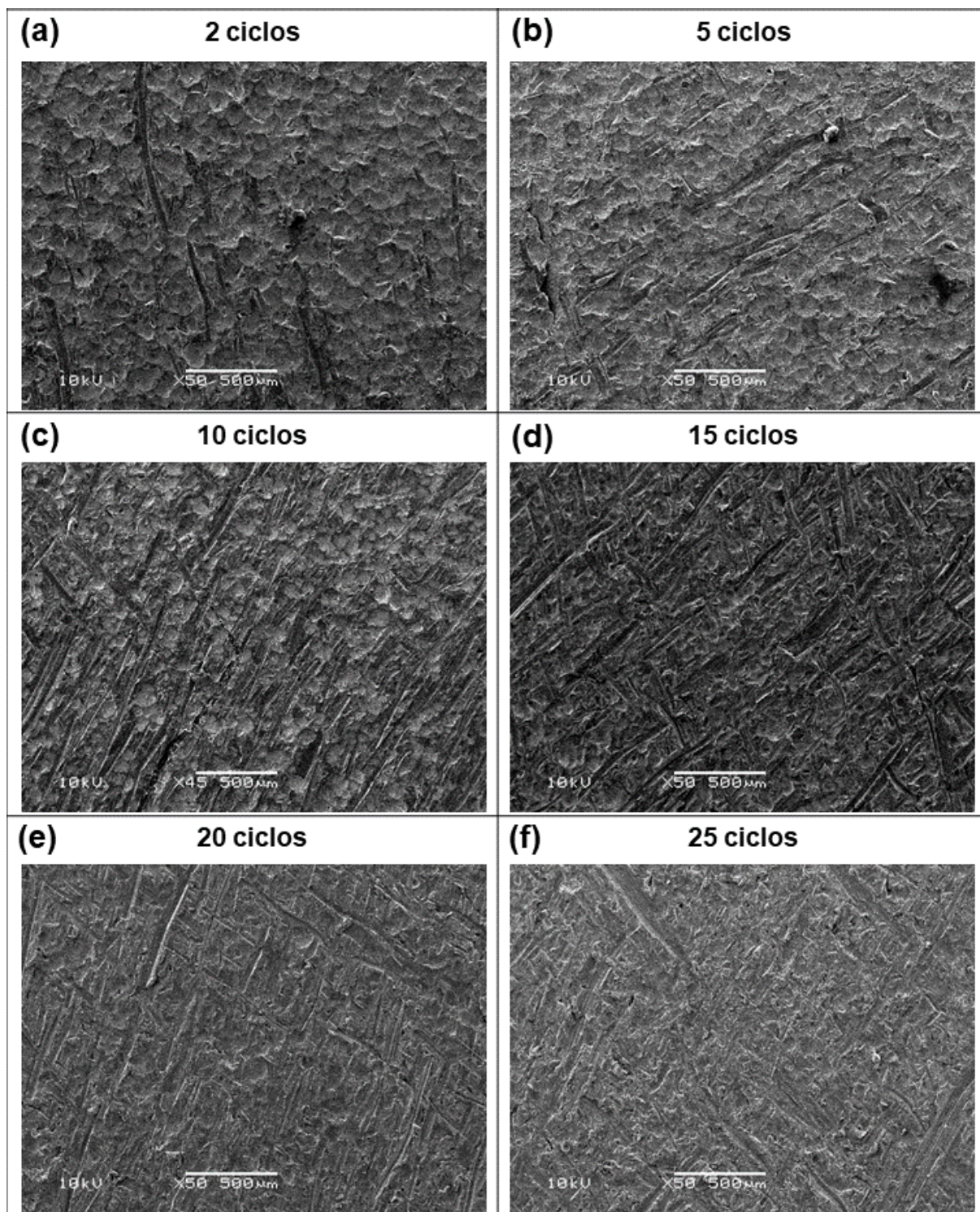
Figura 37 – Perfis topográficos com mesmo R_a mas com diferentes formatos de rugosidade.



Fonte: Adaptado de (LEACH, 2014).

A Figura 38 apresenta imagens em MEV de amostras representativas de cada ciclo de desgaste abrasivo a que as amostras foram submetidas.

Figura 38 – Imagens em MEV de amostras representativas de cada ciclo de desgaste ao qual as amostras foram submetidas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

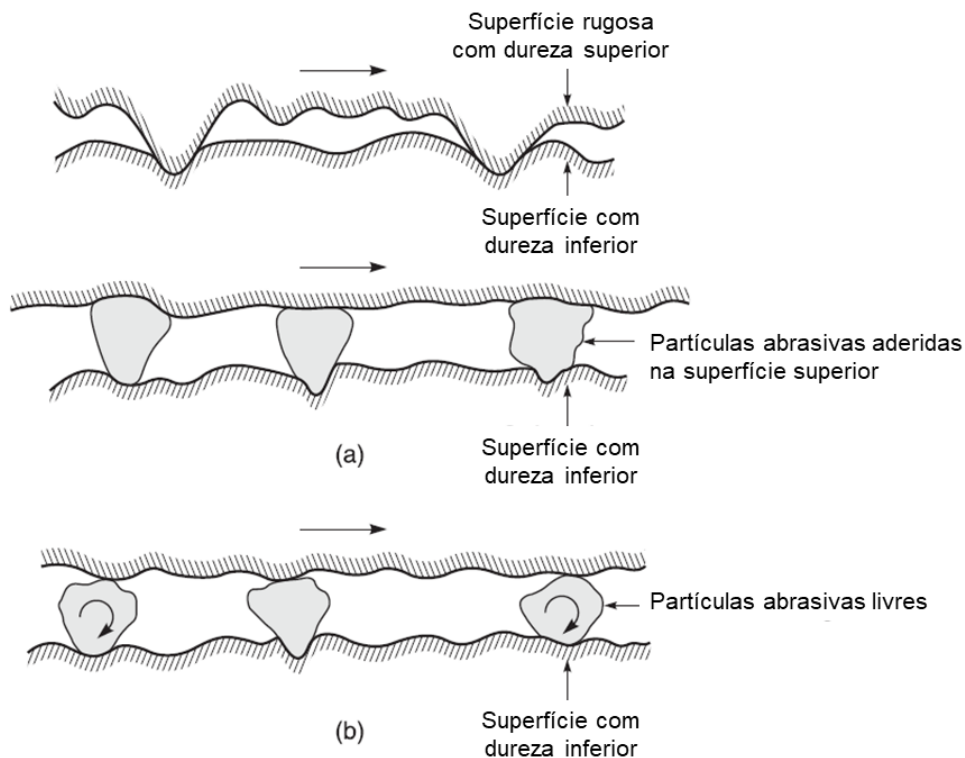
Em complemento à análise das superfícies desgastadas analisadas em perfilômetro óptico (Figura 35), as imagens apresentadas na Figura 38 evidenciam o aumento das marcas de desgaste à medida que se aumenta o número de ciclos de desgaste,

descaracterizando a superfície previamente super-hidrofóbica ou de molhabilidade extremamente baixa.

Ao levar em consideração que as estimativas apontam que dois terços de todo o desgaste encontrado nas superfícies de engenharia ocorrem por mecanismos de abrasão e adesão, pode-se restringir a investigação do tipo de desgaste para esses dois mecanismos, em detrimento dos outros tipos que envolvem fadiga superficial, impacto erosivo, corrosão ou dano por arco elétrico (BHUSHAN, 2013). Além disso, o ensaio de desgaste realizado no abrasímetro Taber, ao utilizar um abrasivo cerâmico com dureza prevista superior ao da SSH analisada, sugere que o desgaste abrasivo é o principal tipo de desgaste responsável pela modificação das propriedades da superfície.

A Figura 39 apresenta as duas principais situações no desgaste abrasivo: abrasão de dois corpos e abrasão de três corpos.

Figura 39 – Representação das duas situações principais no desgaste abrasivo: (a) abrasão de dois corpos e (b) abrasão de três corpos.

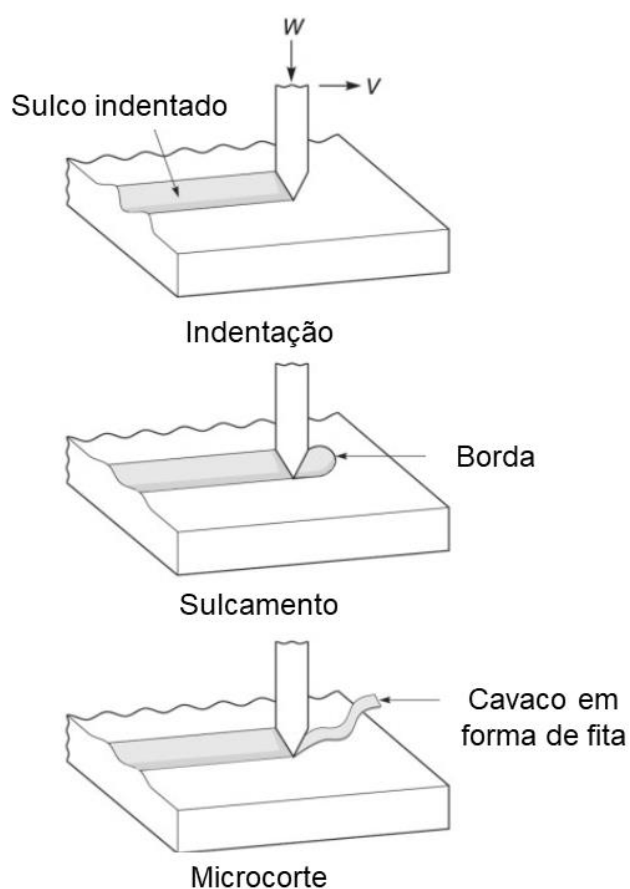


Fonte: Adaptado de (BHUSHAN, 2013).

Em relação ao sistema estudado, se espera que as duas situações podem contribuir para o desgaste, devido à diferença de dureza entre o abrasivo cerâmico do ensaio Taber e o amostra de alumínio jateado e também porque a progressão do desgaste remove material do topo da estrutura hierárquica, juntamente com o revestimento hidrofóbico (como ilustrado anteriormente na Figura 13a), que pode agir como um terceiro corpo entre as superfícies que participa dos próximos ciclos de desgaste. Além disso, partículas do próprio abrasivo podem desprender e atuar de forma semelhante.

A deformação plástica induzida pelo desgaste abrasivo pode acontecer por vários mecanismos que incluem indentação, sulcamento e microcorte, como ilustra a Figura 40, sendo que quaisquer destes formam marcas de desgaste paralelas à direção do deslizamento (BHUSHAN, 2013).

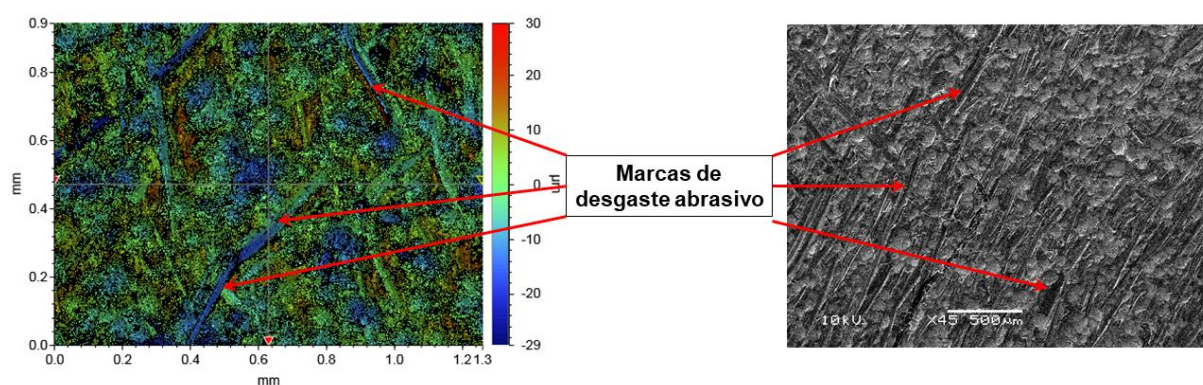
Figura 40 – Mecanismos de formação de marcas de desgaste por deformação plástica da superfície oposta ao abrasivo: indentação, sulcamento e microcorte.



Fonte: Adaptado de (BHUSHAN, 2013).

Os resultados da caracterização da superfície, ao fazer uma varredura da topografia da parte desgastada da amostra, permite observar os aspectos que se relacionam às características de um desgaste abrasivo. A Figura 41 apresenta duas imagens, uma obtida por perfilometria óptica e MEV, de uma amostra submetida a 10 ciclos no ensaio Taber, isoladas das Figuras 35 e 38, respectivamente, para destacar as marcas de desgaste.

Figura 41 – Imagens do perfilômetro óptico e do MEV de uma amostra submetida a 10 ciclos de desgaste no abrasímetro Taber, destacando as marcas de deformação plástica.

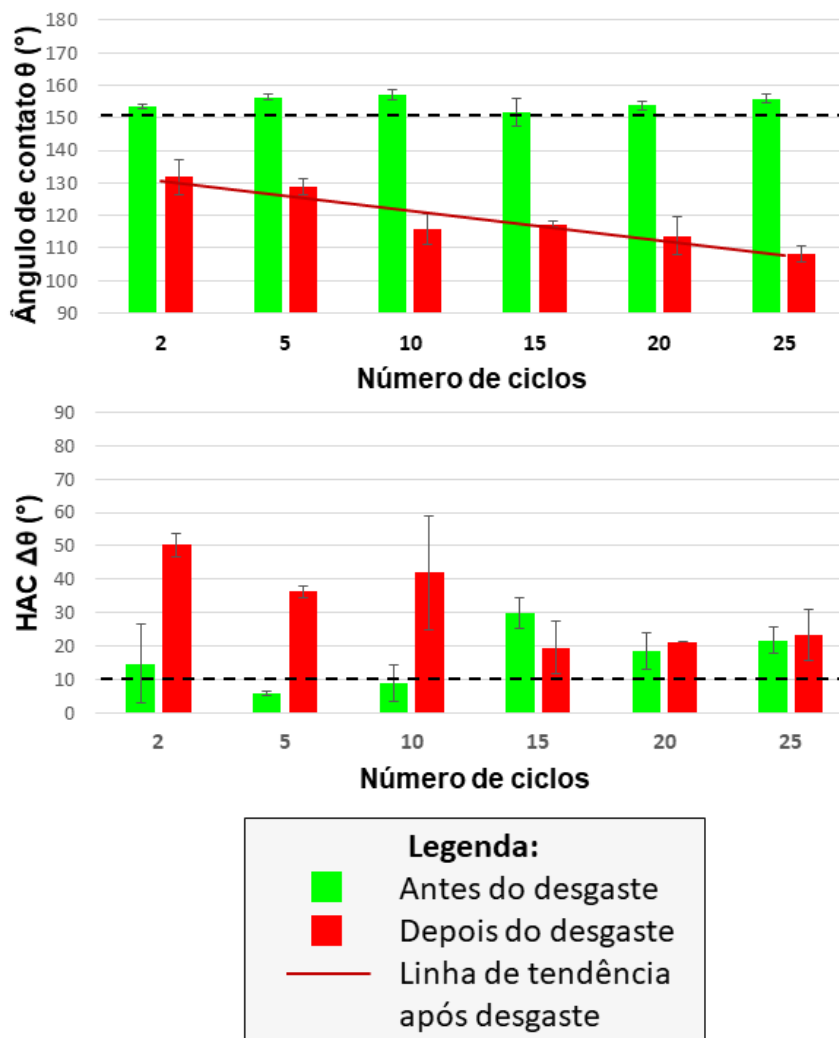


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao reunir as características do desgaste abrasivo com a observação da topografia da amostra desgastada, indica-se que este tipo de desgaste é majoritário na alteração da superfície, não se podendo descartar a participação do desgaste adesivo apesar de não ser observado de forma clara.

Em relação ao efeito do desgaste na molhabilidade das superfícies das amostras, observou-se que para todas amostras há adesão da gotícula após o desgaste, pois não houve rolamento da gotícula mesmo quando a superfície estava inclinada a 90°. A Figura 42 oferece uma visualização gráfica de como o ângulo de contato e a histerese do ângulo de contato evolui com o número de ciclos de desgaste abrasivo, juntamente com a região que qualifica uma SSH.

Figura 42 – Resultados gráficos da relação entre o número de ciclos de desgaste com (a) o ângulo de contato estático θ e (b) a histerese do ângulo de contato (HAC) $\Delta\theta$. A linha tracejada nos gráficos corresponde ao requisito para se considerar a amostra super-hidrofóbica ($\theta > 150^\circ$; $\Delta\theta < 10^\circ$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os resultados apresentados na Figura 40 é possível observar a clara diminuição do ângulo de contato estático com o desgaste abrasivo em relação a condição sem desgaste, assim como a tendência de diminuição do ângulo de contato com o aumento do número de ciclos de desgaste, de uma forma aproximadamente linear como se observa na linha de tendência presente na Figura 40a. Quanto aos valores de histerese do ângulo de contato, é possível observar um claro aumento entre a amostra com e sem desgaste até um número de 10 ciclos de desgaste, que justamente correspondem às amostras cujas dispersão de valores de θ e $\Delta\theta$ caem na região que qualifica uma SSH por definição. A relação entre número de ciclos e histerese não se mostra evidente na condição com desgaste.

A notória diminuição do ângulo de contato causada pelo desgaste e aumento da histerese do ângulo de contato então pode estar associada à destruição da estrutura hierárquica causada pelo desgaste abrasivo, afetando ambas escalas micro- e nanoscópica.

Ao introduzir marcas na topografia, os ciclos de desgaste abrasivo podem desestabilizar a estrutura de pacotes de ar abaixo da fase líquida, permitindo seu contato com a fase sólida, o que pode levar a uma diminuição do ângulo de contato e ancoragem de gotículas que rolam sobre a superfície desgastada, como consequência do aumento da histerese do ângulo de contato.

A destruição da topografia especial produzida para se obter uma SSH é a causa da diminuição do ângulo de contato e do aumento da histerese do ângulo de contato, novamente por conta da incapacidade de manter uma estrutura composta de sólido e ar em contato com a fase líquida, o que é apontado como uma das causas da baixa molhabilidade estática e dinâmica das SSHs (CHOI et al., 2009).

Como introduzido na parte da revisão bibliográfica que tratava dos aspectos tribológicos da superfícies super-hidrofóbicas, o mecanismo de desgaste da molhabilidade quando estas estão exposta a desgaste abrasivo consiste primeiramente na remoção da camada hidrofobizante, expondo o substrato hidrofílico texturizado (VERHO et al., 2011). No caso estudado, assume-se que o fino revestimento de silano sobre a estrutura hierárquica é removido no topo da textura, como pode indicar a planificação dos picos da rugosidade observado no perfilômetro óptico, quanto maior o número de ciclos (Figura 35). Nesses pontos, o substrato de alumínio (mais especificamente óxido de alumínio que se forma espontaneamente ao ar) é exposto e interage com a fase líquida estática e dinâmica.

A progressão do desgaste, ao promover redução da altura das asperezas, altera o regime de molhamento, favorecendo uma molhabilidade estática relativamente baixa (na forma de alto ângulo que se aproxima de 90°) juntamente com valores altos de molhabilidade dinâmica (alta histerese do ângulo de contato/ângulo de inclinação, ou alta adesão da fase líquida). Além disso, a introdução de pontos hidrofílicos na amostra é a causa da perda da estabilidade da interface composta ar-sólido em contato com a fase líquida, que é responsável pelo alto ângulo de contato e baixa histerese do ângulo de contato (CHECCO; GUENOUN; DAILLANT, 2003). Em cima

da associação do aumento do ângulo de contato com o aumento da rugosidade e da diminuição da histerese do ângulo de contato com a presença da interface composta em contato com a fase líquida (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2007b), o desgaste abrasivo, ao descaracterizar a topografia da superfície, promove a diminuição do ângulo de contato e aumento da HAC entre as condições sem e com desgaste.

Levando em consideração o sistema estudado, a fim de evitar a presença de diferentes regimes de molhamento coexistindo na amostra, e principalmente evitar os regimes super-hidrofóbicos onde há adesão da fase líquida, como o “efeito pétala”, se faz necessária uma técnica que introduza uma rugosidade microscópica mais regular ou um maior controle sobre o jateamento e os seus inúmeros parâmetros de controle (pressão, distância do jato, formato, dureza, velocidade e ângulo de incidência das partículas). Além disso, garantir a homogeneidade e estabilidade do filme hidrofobizante contribuirá na definição de um regime de molhamento único através da amostra.

Com o objetivo de aumentar a estabilidade mecânica da superfície super-hidrofóbica, é fundamental investir em soluções que aumentem a estabilidade da rugosidade microscópica do substrato, como um substrato composto por um material mais resistente ou a produção de uma topografia da superfície que seja menos suscetível ao desgaste. No caso da estratégia de produzir a estrutura hierárquica em materiais intrinsecamente hidrofóbicos, a durabilidade da SSH estará associada às propriedades mecânicas do material, como uma alta dureza e resistência ao desgaste.

5 CONCLUSÕES

- O jateamento se mostrou uma técnica adequada para a produção de uma textura isotrópica na superfície dos substratos de alumínio, ou seja, quando a rugosidade nas direções principais através da superfície, como analisadas em rugosímetro, se mostrou parecida. Apesar do parâmetro distância ter sido alterado, não se observou efeito nos valores de rugosidade, dentro da janela de investigação. Como vantagens do uso de jateamento como técnica de texturização, podem ser citadas a escalabilidade, simplicidade de configuração, baixo custo e baixo impacto ambiental em relação a outras técnicas, o que torna uma alternativa a ser investida na produção da estrutura hierárquica de uma superfície super-hidrofóbica.
- A associação de jateamento para produzir uma rugosidade microscópica com o tratamento das amostras em água fervente para criar uma rugosidade submicro-/nanoscópica resultou em uma estrutura hierárquica passível de revestimento hidrofóbico de silano hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS) para obtenção de uma superfície super-hidrofóbica.
- Todas amostras produzidas apresentaram ângulos de contato estático (θ) acima de 150° , porém algumas dessas amostras apresentaram diferentes valores de histerese de ângulo de contato (HAC) (acima de 10° pela definição de uma SSH), resultando em diferentes graus de adesão da fase líquida. Isso pode estar associado à presença de estados super-hidrofóbicos intermediários entre os denominados “efeito lótus” (alto θ , baixa HAC e adesão) e “efeito pétala” (alto θ , alta HAC e adesão). A possível causa é a aleatoriedade de altura e distribuição das asperezas criadas no jateamento.
- O desgaste abrasivo realizado no abrasímetro Taber 5155 causou descaracterização da estrutura hierárquica produzida. Os resultados de perfilômetro óptica e microscópio eletrônico de varredura demonstram que ao aumentar o número de ciclos de desgaste, os picos da topografia foram desgastados e as marcas se tornam mais numerosas e profundas.

- Os resultados da análise da molhabilidade estática e dinâmica apontam que o desgaste abrasivo, por causar dano à estrutura hierárquica, ocasiona instabilidade da estrutura composta de ar e sólido em contato com a fase líquida, além de introdução de pontos hidrofílicos. A consequência é a diminuição do ângulo de contato com o aumento do número de ciclos e aumento da histerese do ângulo de contato em relação à condição não-desgastada, observada até 10 ciclos de desgaste.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Explorar o jateamento como técnica de produção de uma rugosidade microscópica para as SSHs, através da variação de parâmetros como distância (além do intervalo investigado nesse trabalho), pressão, tamanho e formato das partículas, ângulo de incidência, velocidade e número de passagens do jato, a fim de estabelecer seus efeitos na topografia e na molhabilidade.
- Manter constante uma série de parâmetros de jateamento e realizar o revestimento hidrofobizante com outros materiais para observar se há alteração no comportamento tribológico da SSH.
- Testar outros metais como substrato, tal como outras ligas de alumínio, ligas de ferro, de cobre, de níquel, levando em consideração os seus diferentes comportamentos perante o jateamento, uma técnica (que pode variar em relação à utilizada) que produza uma estrutura nanoscópica sobre a rugosidade micrométrica e a aderência com o revestimento hidrofobizante que também pode se alterar.
- Investigar outras técnicas de texturização que podem aumentar a robustez mecânica da SSH.
- Avaliar a SSH em questão por outros métodos de avaliação da durabilidade, sem deixar de considerar a análise da molhabilidade estática e dinâmica simultaneamente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, N. K. Principles of water-repellency. In: MOILLIET, J. L. (Ed.). **Waterproofing and water-repellency**. Amsterdam: Elsevier, 1963. p. 1–23.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 4287**: especificações geométricas do produto (GPS) – Rugosidade: método do perfil – termos, definições e parâmetros da rugosidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.

BALL, P. Shark skin and other solutions. **Nature**, [s. l.], v. 400, p. 507–509, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/22883>>. Acesso em: 15 out. 2018.

BARTELL, F. E.; SHEPARD, J. W. The effect of surface roughness on apparent contact angles and on contact angle hysteresis. I. The system paraffin–water–air. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 2, p. 211–215, 1953. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/j150503a017>>. Acesso em: 13 out. 2018.

BARTHWAL, S.; KIM, Y. S.; LIM, S. H. Mechanically robust superamphiphobic aluminum surface with nanopore-embedded microtexture. **Langmuir**, [s. l.], v. 29, n. 38, p. 11966–11974, 2013.

BASU, B. B. J.; PARANTHAMAN, A. K. A simple method for the preparation of superhydrophobic PVDF-HMFS hybrid composite coatings. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 255, n. 8, p. 4479–4483, 2009.

BAYER, I. On the durability and wear resistance of transparent superhydrophobic coatings. **Coatings**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 12, 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-6412/7/1/12>>

BAYER, L. S. et al. Transforming anaerobic adhesives into highly durable and abrasion resistant superhydrophobic organoclay nanocomposite films: A new hybrid spray adhesive for tough superhydrophobicity. **Applied Physics Express**, [s. l.], v. 2, n. 12, p. 2–5, 2009.

BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.

BHUSHAN, B.; HER, E. K. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal. **Langmuir**, [s. l.], v. 26, n. 11, p. 8207–8217, 2010.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 56, n. 1, p. 1–108, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>>. Acesso em: 14 out. 2018.

BHUSHAN, B.; NOSONOVSKY, M. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s. l.], v. 368, n. 1929, p. 4713–4728, 2010.

BICO, J.; THIELE, U.; QUÉRÉ, D. Wetting of textured surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 206, n. 1–3, p. 41–46, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00061-4)>. Acesso em: 17 out. 2018.

BITTOUN, E.; MARMUR, A. The role of multiscale roughness in the lotus effect: Is it essential for super-hydrophobicity? **Langmuir**, [s. l.], v. 28, n. 39, p. 13933–13942, 2012.

BOINOVICH, L. B. et al. Femtosecond laser treatment for the design of electro-insulating superhydrophobic coatings with enhanced wear resistance on glass. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 2080–2085, 2014.

BORMASHENKO, E. et al. Wetting properties of the multiscaled nanostructured polymer and metallic superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, [s. l.], v. 22, n. 24, p. 9982–9985, 2006.

BORMASHENKO, E. Why does the Cassie-Baxter equation apply? **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 324, n. 1–3, p. 47–50, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.03.025>>. Acesso em: 20 out. 2018.

BORMASHENKO, E. et al. “Petal Effect” on Surfaces Based on Lycopodium : High-Stick Surfaces Demonstrating High Apparent Contact Angles. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 113, p. 5568–5572, 2009.

CABRAL, A. M. et al. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions: Composition of the films formed. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 54, n. 4, p. 322–331, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.08.001>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

CAO, L.; HU, H.-H.; GAO, D. Design and fabrication of micro-textures for inducing a superhydrophobic behavior on hydrophilic materials. **Langmuir**, [s. l.], v. 23, n. 8, p. 4310–4314, 2007.

CAO, L.; WAN, Y.; ZHANG, Q. Fabrication and mechanical durability of superhydrophobic films on aluminum. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 410, p. 35–38, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.035>>

CARRÉ, A.; MITTAL, K. L. **Superhydrophobic Surfaces**. Boca Raton: CRC, 2009.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Trans. Faraday Soc.**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 546–551, 1944. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/TF9444000546>>. Acesso em: 12 set. 2018.

CHANG, F. M. et al. High contact angle hysteresis of superhydrophobic surfaces: Hydrophobic defects. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 95, n. 6, 2009.

CHECCO, A.; GUENOUN, P.; DAILLANT, J. Nonlinear dependence of the contact angle of nanodroplets on contact line curvature. **Physical Review Letters**, [s. l.], v. 91, n. 18, p. 1–4, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.186101>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

CHEN, K.; ZHOU, S.; WU, L. Facile fabrication of self-repairing superhydrophobic coatings. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 50, n. 80, p. 11891–11894, 2014.

CHEN, K. et al. Robust superhydrophobic surface with controlled adhesion: in situ growth depending on its bulk phase composition and environment. **Advanced Materials Interfaces**, [s. l.], v. 5, p. 1800444, 2018.

CHEN, W. et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. **Langmuir**, [s. l.], v. 15, n. 13, p. 3395–3399, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la990074s>>. Acesso em: 15 out. 2018.

CHEN, Z.; NOSONOVSKY, M. Revisiting lowest possible surface energy of a solid. **Surface Topography: Metrology and Properties**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 045001, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2051-672X/aa84c9>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

CHENG, Y. T. et al. Microscopic observations of condensation of water on lotus leaves. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 87, n. 19, p. 1–3, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2130392>>. Acesso em: 29 out. 2018.

CHILD, T. F.; VAN OOIJ, W. J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals and improve paint adhesion. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, [s. l.], v. 77, n. 2, p. 64–70, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00202967.1999.11871249>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

CHO, H. et al. A simple fabrication method for mechanically robust superhydrophobic surface by hierarchical aluminum hydroxide structures. **Current Applied Physics**, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 762–767, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.021>>

CHOI, W. et al. A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 339, n. 1, p. 208–216, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.027>>. Acesso em: 28 out. 2018.

CHOLEWINSKI, A. et al. Bio-inspired polydimethylsiloxane-functionalized silica particles - epoxy bilayer as a robust superhydrophobic surface coating. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 254, p. 230–237, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.020>>

CHU, Q.; LIANG, J.; HAO, J. Facile fabrication of a robust super-hydrophobic surface on magnesium alloy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 443, p. 118–122, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.10.055>>

CHU, Z.; SEEGER, S. Robust superhydrophobic wood obtained by spraying silicone nanoparticles. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 28, p. 21999–22004, 2015.

DAVIS, A. et al. Nanocomposite coating superhydrophobicity recovery after prolonged high-impact simulated rain. **RSC Advances**, [s. l.], v. 4, n. 88, p. 47222–47226, 2014. a.

DAVIS, A. et al. Spray impact resistance of a superhydrophobic nanocomposite coating. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 60, n. 8, p. 3025–3032, 2014. b.

DE GENNES, P.-G.; BROCHARD-WYART, F.; QUERÉ, D. **Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves**. New York: Springer, 2004.

DE GRAEVE, I. et al. Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 59, n. 3, p. 224–229, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.09.006>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

DENG, X. et al. Transparent, thermally stable and mechanically robust superhydrophobic surfaces made from porous silica capsules. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 23, n. 26, p. 2962–2965, 2011.

DENG, X. et al. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating. **Science**, [s. l.], v. 335, n. 6064, p. 67–70, 2012.

DONALDSON, E. C.; ALAM, W. **Wettability**. Houston: Gulf Publishing Company, 2008. Disponível em: <<http://books.google.com/books/about/Wettability.html?id=EQ1BAQAAQBAJ&pgis=1>>. Acesso em: 5 out. 2018.

DUPRÉ, M. A. **Théorie mécanique de la chaleur**. Paris: Gauthier-Villars, 1869.

DUSSAN V., E. B.; CHOW, R. T.-P. On the ability of drops or bubbles to stick to non-horizontal surfaces of solids. **Journal of Fluid Mechanics**, [s. l.], v. 137, p. 1, 1983. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/S002211208300227X>>. Acesso em: 8 out. 2018.

DYETT, B. P.; WU, A. H.; LAMB, R. N. Mechanical stability of surface architecture-consequences for superhydrophobicity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 21, p. 18380–18394, 2014.

EMELYANENKO, A. M. et al. Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 332, p. 513–517, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.202>>

EXTRAND, C. W. Model for contact angles and hysteresis on rough and ultraphobic surfaces. **Langmuir**, [s. l.], v. 18, n. 21, p. 7991–7999, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la025769z>>. Acesso em: 11 out. 2011.

FENG, L. et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 14, n. 24, p. 1857–1860, 2002. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.200290020>>. Acesso em: 11 out. 2018.

FENG, L. et al. Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 41, n. 7, p. 1221–1223, 2002. b. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20020402\)41:7%3C1221::AID-ANIE1221%3E3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20020402)41:7%3C1221::AID-ANIE1221%3E3.0.CO;2-G)>. Acesso em: 16 out. 2018.

FENG, L. et al. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 42, n. 7, p. 800–802, 2003.

FENG, L. et al. Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force. **Langmuir**, [s. l.], v. 24, n. 8, p. 4114–4119, 2008.

FENG, L. et al. Superhydrophobic aluminum alloy surface: Fabrication, structure, and corrosion resistance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 441, p. 319–325, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.09.014>>. Acesso em: 26 nov. 2018.

FRANQUET, A. et al. Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 384, n. 1, p. 37–45, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01805-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01805-8)>. Acesso em: 21 nov. 2018.

FRANQUET, A. et al. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 48, n. 9 SPEC., p. 1245–1255, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00832-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00832-0)>. Acesso em: 21 nov. 2018.

FURMIDGE, C. G. L. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. **Journal of Colloid Science**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 309–324, 1962. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(62\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0095-8522(62)90011-9)>. Acesso em: 22 out. 2018.

GABBARDO, A. D. **Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce (III) e estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/96633>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

GAMBHIRANANDA, S. **Srimad Bhagavad Gita**. [s.l.] : Project Gutenberg, 2000.

- GAO, L.; MCCARTHY, T. J. Contact angle hysteresis explained. **Langmuir**, [s. l.], v. 22, n. 14, p. 6234–6237, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la06254j>>. Acesso em: 31 out. 2018.
- GENG, Z.; HE, J. An effective method to significantly enhance the robustness and adhesion-to-substrate of high transmittance superamphiphobic silica thin films. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 2, n. 39, p. 16601–16607, 2014.
- GROTEN, J.; RÜHE, J. Surfaces with combined microscale and nanoscale structures: A route to mechanically stable superhydrophobic surfaces? **Langmuir**, [s. l.], v. 29, n. 11, p. 3765–3772, 2013.
- GUO, Z.; LIU, W. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. **Plant Science**, [s. l.], v. 172, n. 6, p. 1103–1112, 2007.
- GUO, Z.; LIU, W.; SU, B. L. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 353, n. 2, p. 335–355, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.047>>. Acesso em: 12 set. 2018.
- HALL, D. M.; BURKE, W. Wettability of leaves of a selection of new zealand plants. **New Zealand Journal of Botany**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 283–298, 1974. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/0028825X.1974.10428872>>. Acesso em: 20 nov. 2018.
- HASSAN, L. B.; SAADI, N. S.; KARABACAK, T. Hierarchically rough superhydrophobic copper sheets fabricated by a sandblasting and hot water treatment process. **International Journal of Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 93, n. 1–4, p. 1107–1114, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00170-017-0584-7>>. Acesso em: 26 nov. 2018.
- HE, B.; LEE, J.; PATANKAR, N. A. Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 248, n. 1–3, p. 101–104, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.09.006>>. Acesso em: 31 out. 2018.
- HE, M. et al. Hierarchically structured porous aluminum surfaces for high-efficient removal of condensed water. **Soft Matter**, [s. l.], v. 8, n. 25, p. 6680–6683, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c2sm25828e>>. Acesso em: 28 nov. 2018.
- HENSEL, R. et al. Biologically inspired omniphobic surfaces by reverse imprint lithography. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 26, n. 13, p. 2029–2033, 2014.
- HERMINGHAUS, S. Roughness-induced non-wetting. **Europhysics Letters**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 165–170, 2000.

- HO, H. S. et al. Correlation modeling between process condition of sandblasting and surface texture: a multi-scale approach. **Scanning**, [s. l.], v. 38, n. 3, p. 191–201, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/sca.21254>>. Acesso em: 26 nov. 2018.
- HÖHNE, S. et al. Superhydrophobic alumina surfaces based on polymer-stabilized oxide layers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 210, n. 16, p. 1263–1271, 2009.
- HOLLOWAY, P. J. The effects of superficial wax on leaf wettability. **Annals of Applied Biology**, [s. l.], v. 63, n. 1, p. 145–153, 1969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7348.1969.tb05475.x>>. Acesso em: 20 nov. 2018.
- HOLLOWAY, P. J. Surface factors affecting the wetting of leaves. **Pesticide Science**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 156–163, 1970. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ps.2780010411>>. Acesso em: 20 nov. 2018.
- HOSHIAN, S. et al. Robust superhydrophobic silicon without a low surface-energy hydrophobic coating. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 941–949, 2015.
- HOZUMI, A.; TAKAI, O. Preparation of ultra water-repellent films by microwave plasma-enhanced. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 303, n. 1–2, p. 222–225, 1997. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00076-X)>. Acesso em: 13 out. 2018.
- HOZUMI, A.; TAKAI, O. Preparation of silicon oxide films having a water-repellent layer by multiple-step microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 334, n. 1–2, p. 54–59, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01116-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01116-X)>. Acesso em: 11 out. 2018.
- HU, C. et al. Constructing non-fluorinated porous superhydrophobic SiO₂-based films with robust mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 551, n. May, p. 65–73, 2018.
- HUANG, W. H.; LIN, C. S. Robust superhydrophobic transparent coatings fabricated by a low-temperature sol-gel process. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 305, p. 702–709, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.179>>
- HWANG, G. B. et al. Buoyancy increase and drag-reduction through a simple superhydrophobic coating. **Nanoscale**, [s. l.], v. 9, p. 7588–7594, 2017.
- JAFARI, R.; FARZANEH, M. Fabrication of superhydrophobic nanostructured surface on aluminum alloy. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [s. l.], v. 102, n. 1, p. 195–199, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-010-6131-0>>. Acesso em: 26 nov. 2018.

JIN, C. et al. Silver mirror reaction as an approach to construct a durable, robust superhydrophobic surface of bamboo timber with high conductivity. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 635, p. 300–306, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.047>>

JIN, H. et al. Preservation of superhydrophobic and superoleophobic properties upon wear damage. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 485–488, 2013.

JIN, M. et al. Superhydrophobic aligned polystyrene nanotube films with high adhesive force. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 17, n. 16, p. 1977–1981, 2005.

JOHNSON, R. E.; DETTRE, R. H. Contact angle hysteresis. In: FOWKES, F. M. (Ed.). **Contact angle, wettability, and adhesion**. 43. ed. [s.l.] : American Chemical Society, 1964. p. 112–135.

JOKINEN, V. et al. Durable superhydrophobicity in embossed CYTOP fluoropolymer micro and nanostructures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 434, p. 207–212, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.061>>

JUNG, Y. C.; BHUSHAN, B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 17, n. 19, p. 4970–4980, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/19/033>>. Acesso em: 5 set. 2018.

JUNG, Y. C.; BHUSHAN, B. Mechanically Durable Carbon Nanotube-Composite Hierarchical Structures with Superhydrophobicity, Self-Cleaning, and Low-Drag. **ACS Nano**, [s. l.], v. 3, n. 12, p. 4155–4163, 2009.

KARAMAN, M. et al. Self-supporting superhydrophobic thin polymer sheets that mimic the nature's petal effect. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 259, p. 542–546, 2012.

KONDRASHOV, V.; RÜHE, J. Microcones and nanograss: Toward mechanically robust superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, [s. l.], v. 30, n. 15, p. 4342–4350, 2014.

KUMAR, A.; GOGOI, B. Development of durable self-cleaning superhydrophobic coatings for aluminium surfaces via chemical etching method. **Tribology International**, [s. l.], v. 122, n. December 2017, p. 114–118, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.02.032>>. Acesso em: 26 nov. 2018.

KUMAR, D. et al. Development of durable self-cleaning coatings using organic-inorganic hybrid sol-gel method. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 344, p. 205–212, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.105>>

KUNUGI, Y.; NONAKU, T. Electro-organic reactions on organic electrodes. Part 18. Electrolysis using composite-plated electrodes. Part VII. Preparation of ultrahydrophobic electrodes and their electrochemical properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 353, p. 209–215, 1993. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80297-U](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80297-U)>. Acesso em: 13 out. 2018.

KUSUMAATMAJA, H.; YEOMANS, J. M. Modeling contact angle hysteresis on chemically patterned and superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, [s. l.], v. 23, n. 11, p. 6019–6032, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la063218t>>. Acesso em: 30 out. 2018.

LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. Superhydrophobic states. **Nature Materials**, [s. l.], v. 2, n. 7, p. 457–460, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat924>>. Acesso em: 29 out. 2018.

LATTHE, S. S. et al. Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 256, n. 1, p. 217–222, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.113>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

LEACH, R. Surface topography characterisation. In: LEACH, R. (Ed.). **Fundamental principles of engineering nanometrology**. 2nd. ed. San Diego: William Andrew, 2014. p. 241–294.

LI, H. et al. Super-“Amphiphobic” Aligned Carbon Nanotube Films. **Angewandte Chemie**, [s. l.], v. 113, n. 9, p. 1793–1796, 2001. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20010504\)113:9%3C1793::AID-ANGE17930%3E3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20010504)113:9%3C1793::AID-ANGE17930%3E3.0.CO;2-I)>. Acesso em: 16 out. 2018.

LI, M. et al. A robust and versatile superhydrophobic coating: Wear-resistance study upon sandpaper abrasion. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 480, n. February, p. 738–748, 2019.

LI, W.; AMIRFAZLI, A. Microtextured superhydrophobic surfaces: A thermodynamic analysis. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 132, n. 2, p. 51–68, 2007. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.01.001>>. Acesso em: 30 out. 2018.

LI, W.; AMIRFAZLI, A. Superhydrophobic surfaces: Adhesive strongly to water? **Advanced Materials**, [s. l.], v. 19, n. 21, p. 3421–3422, 2007. b.

LI, Y. et al. Fabrication of a superhydrophobic coating with high adhesive effect to substrates and tunable wettability. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 328, p. 475–481, 2015.

LINSKENS, H. F. Quantitative Bestimmung der Benetzbarkeit von Blattoberflächen. **Planta**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 591–600, 1950. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01939624>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

- LIU, L.; XU, F.; MA, L. Facile fabrication of a superhydrophobic Cu surface via a selective etching of high-energy facets. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 116, n. 35, p. 18722–18727, 2012.
- LIU, Y. et al. One-step modification of fabrics with bioinspired polydopamine@octadecylamine nanocapsules for robust and healable self-cleaning performance. **Small**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 426–431, 2015.
- LIU, Y.; XU, Q.; LYONS, A. M. Durable, optically transparent, superhydrophobic polymer films. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 470, n. October 2018, p. 187–195, 2019.
- MA, J. et al. Superhydrophobic metallic glass surface with superior mechanical stability and corrosion resistance. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 104, n. 17, 2014.
- MA, M.; HILL, R. M. Superhydrophobic surfaces. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 193–202, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2006.06.002>>. Acesso em: 5 set. 2018.
- MAHADEVAN, L.; POMEAU, Y. Rolling droplets. **Physics of Fluids**, [s. l.], v. 11, n. 9, p. 2449–2453, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.870107>>. Acesso em: 9 out. 2018.
- MANDELBROT, B. B. **The fractal geometry of nature**. New York: W. H. Freeman and Company, 1982.
- MARMUR, A. Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be? **Langmuir**, [s. l.], v. 19, n. 20, p. 8343–8348, 2003.
- MARMUR, A. The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability. **Langmuir**, [s. l.], v. 20, n. 9, p. 3517–3519, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la036369u>>. Acesso em: 31 out. 2018.
- MARMUR, A. From hydrophilic to superhydrophobic: theoretical conditions for making high-contact-angle surfaces from low-contact-angle materials. **Langmuir**, [s. l.], v. 24, n. 38, p. 7573, 2008.
- MARTINES, E. et al. Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. **Nano Letters**, [s. l.], v. 5, n. 10, p. 2097–2103, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl051435t>>. Acesso em: 5 set. 2018.
- MATERNE, T.; BUYL, F. De; WITUCKI, G. L. Organosilane technology in coating applications: Review and perspectives. **Dow Corning**, [s. l.], p. 1–16, 2012.
- MILIONIS, A.; LOTH, E.; BAYER, I. S. Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 229, p. 57–79, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.007>>
- MITTAL, K. L. **Silanes and Other Coupling Agents**. Boca Raton: VSP, 2009. v. 5

MIWA, M. et al. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, [s. l.], v. 16, n. 13, p. 5754–5760, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la991660o>>. Acesso em: 11 out. 2018.

MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 52, n. 27 SPEC. ISS., p. 7486–7495, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.086>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

MORTAZAVI, V.; KHONSARI, M. M. On the degradation of superhydrophobic surfaces: A review. **Wear**, [s. l.], v. 372–373, p. 145–157, 2017.

MURASE, H. et al. Interactions between heterogeneous surfaces of polymers and water. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 54, n. 13, p. 2051–2062, 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.1994.070541307>>. Acesso em: 13 out. 2018.

NADERIZADEH, S.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. S. Interfacing superhydrophobic silica nanoparticle films with graphene and thermoplastic polyurethane for wear/abrasion resistance. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 519, p. 285–295, 2018.

NAHUM, T. et al. Superhydrophobic durable coating based on UV-photoreactive silica nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 131, n. 23, p. 41122, 2014.

NAKAJIMA, A. et al. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. **Langmuir**, [s. l.], v. 16, n. 15, p. 7044–7047, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la000155k>>. Acesso em: 13 out. 2018.

NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Recent studies on superhydrophobic films. **Monatshefte für Chemie**, [s. l.], v. 132, n. 1, p. 31–41, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s007060170142>>. Acesso em: 12 set. 2001.

NAKAJIMA, B. A. et al. Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminum acetylacetonate. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 11, n. 16, p. 1365–1368, 1999. Disponível em: <[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199911\)11:16%3C1365::AID-ADMA1365%3E3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199911)11:16%3C1365::AID-ADMA1365%3E3.0.CO;2-F)>. Acesso em: 13 out. 2018.

NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. **Annals of Botany**, [s. l.], v. 79, n. 6, p. 667–677, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1006/anbo.1997.0400>>. Acesso em: 4 out. 2018.

NGO, C.; CHUN, D. Control of laser-ablated aluminum surface wettability to superhydrophobic or superhydrophilic through simple heat treatment or water boiling post-processing. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 435, p. 974–982, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.185>>. Acesso em: 26 nov. 2018.

NGUYEN-TRI, P. et al. Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 132, n. April, p. 235–256, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.042>>

NISHINO, T. et al. The lowest surface free energy based on –CF₃ alignment. **Langmuir**, [s. l.], v. 15, n. 13, p. 4321–4323, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la981727s>>. Acesso em: 12 out. 2018.

NORTON, F. J. **Waterproofing treatment of materials**, 2386259, 1945.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. **Ultramicroscopy**, [s. l.], v. 107, n. 10–11, p. 969–979, 2007. a.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Biomimetic superhydrophobic surfaces: Multiscale approach. **Nano Letters**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 2633–2637, 2007. b.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 270–280, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.004>>. Acesso em: 13 set. 2018.

OGAWA, K. et al. Development of a transparent and ultrahydrophobic glass plate. **Japanese Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 32, n. 4 B, p. 614–615, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JJAP.32.L614>>. Acesso em: 13 out. 2018.

ONDA, T. et al. Super-water-repellent fractal surfaces. **Langmuir**, [s. l.], v. 12, n. 9, p. 2125–2127, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la950418o>>. Acesso em: 13 set. 2018.

ÖNER, D.; MCCARTHY, T. J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. **Langmuir**, [s. l.], v. 16, n. 20, p. 7777–7782, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la000598o>>. Acesso em: 21 out. 2018.

PALANIVEL, V.; HUANG, Y.; VAN OOIJ, W. J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 53, n. 2, p. 153–168, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.07.008>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

PARK, D. S.; CHO, M. W.; SEO, T. I. Mechanical etching of micro pockets by powder blasting. **International Journal of Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 25, n. 11–12, p. 1098–1104, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00170-003-1941-2>>. Acesso em: 26 nov. 2018.

PATANKAR, N. A. Transition between superhydrophobic states on rough surfaces. **Langmuir**, [s. l.], v. 20, n. 17, p. 7097–7102, 2004.

PENG, C. et al. The anti-icing and mechanical properties of a superhydrophobic coating on asphalt pavement. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 190, p. 83–94, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.128>>

PLUEDDEMANN, E. P. **Silane coupling agents**. 2nd. ed. New York: Springer Science+Business Media, 1991.

QUÉRÉ, D. Rough ideas on wetting. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, [s. l.], v. 313, n. 1–2, p. 32–46, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(02\)01033-6](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(02)01033-6)>. Acesso em: 13 out. 2018.

QUÉRÉ, D. Non-sticking drops. **Reports on Progress in Physics**, [s. l.], v. 68, n. 11, p. 2495–2532, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/11/R01>>. Acesso em: 18 out. 2018.

QUÉRE, D.; LAFUMA, A.; BICO, J. Slippery and sticky microtextured solids. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 14, n. 10, p. 1109–1112, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/10/307>>. Acesso em: 30 out. 2018.

RAIMONDO, M. et al. Wetting behavior and remarkable durability of amphiphobic aluminum alloys surfaces in a wide range of environmental conditions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 258, p. 101–109, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.076>>

RAS, R. H. A.; MARMUR, A. **Non-wettable Surfaces: Theory, Preparation and Applications**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2017. Disponível em: <<http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781782623953>>

REN, G. et al. A simple way to an ultra-robust superhydrophobic fabric with mechanical stability, UV durability, and UV shielding property. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 522, p. 57–62, 2018.

REN, S.; YANG, S.; ZHAO, Y. Nano-tribological study on a super-hydrophobic film formed on rough aluminium substrates. **Acta Mechanica Sinica**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 159–164, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02484260>>. Acesso em: 28 nov. 2018.

RENTSCHLER, I. Die Wasserbenetzbarkeit von Blattoberflächen und ihre submikroskopische Wachsstruktur. **Planta**, [s. l.], v. 96, n. 2, p. 119–135, 1971. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00386362>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 224, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b712575p>>. Acesso em: 13 set. 2018.

RODOŠEK, M. et al. Protective coatings for AA 2024 based on cyclotetrasiloxane and various alkoxy silanes. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 126, n. March, p. 55–68, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corosci.2017.06.011>>. Acesso em: 26 nov. 2018.

SACILOTTO, D. G. **Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltriétoxissilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/134902>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

SCHAKENRAAD, J. M. et al. Patency of small caliber, superhydrophobic e-PTFE vascular grafts; a pilot study in the rabbit carotid artery. **Cells and materials**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 193–199, 1992. Disponível em: <<http://www.narcis.nl/publication/RecordID/oai%3Apure.rug.nl%3Apublications%2F1199d69f-3a8f-43e4-8d3b-562b2cb3d012>>. Acesso em: 22 out. 2018.

SEYEDMEHDI, S. A.; ZHANG, H.; ZHU, J. Fabrication of superhydrophobic coatings based on nanoparticles and fluoropolyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 128, n. 6, p. 4136–4140, 2013.

SHIBUICHI, S. et al. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 3654, n. 96, p. 19512–19517, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp9616728>>. Acesso em: 13 out. 2018.

SHIRTCLIFFE, N. J. et al. Porous materials show superhydrophobic to superhydrophilic switching. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 25, p. 3135–3137, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b502896e>>. Acesso em: 19 out. 2018.

SHIRTCLIFFE, N. J. et al. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 161, n. 1–2, p. 124–138, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2009.11.001>>. Acesso em: 5 set. 2018.

SIMOVICH, T.; WU, A. H.; LAMB, R. N. Energy efficient one-pot synthesis of durable superhydrophobic coating through nylon micro-rods. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 295, p. 203–206, 2014.

SOARES, J. B. **Estudo e caracterização de revestimentos superhidrofóbicos para aletas de trocadores de calor de ar condicionado**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/159312>>. Acesso em: 4 out. 2018.

STEELE, A. et al. Conformal ZnO nanocomposite coatings on micro-patterned surfaces for superhydrophobicity. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 518, n. 19, p. 5426–5431, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.084>>

STEELE, A. et al. Linear abrasion of a titanium superhydrophobic surface prepared by ultrafast laser microtexturing. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, [s. l.], v. 23, n. 11, 2013.

STEELE, A.; BAYER, I.; LOTH, E. Adhesion strength and superhydrophobicity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 125, p. E445–E452, 2012. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1002/app.36312>>

STRÅLIN, A.; HJERTBERG, T. Influence of surface composition on initial hydration of aluminium in boiling water. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 74, p. 263–275, 1994. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)90007-8)>. Acesso em: 26 nov. 2018.

SUN, M. et al. Artificial lotus leaf by nanocasting. **Langmuir**, [s. l.], v. 21, n. 19, p. 8978–8981, 2005.

TADANAGA, K.; KATATA, N.; MINAMI, T. Super-water-repellent Al₂O₃ coating films with high transparency. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 42, n. 191337, p. 1996–1998, 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02943.x>>. Acesso em: 13 out. 2018.

TAM, J. et al. Wear stability of superhydrophobic nano Ni-PTFE electrodeposits. **Wear**, [s. l.], v. 374–375, p. 1–4, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.023>>

TANG, X. et al. A facile procedure to fabricate nano calcium carbonate-polymer-based superhydrophobic surfaces. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 2245–2249, 2014. a.

TANG, Y. et al. Fabrication of superhydrophobic polyurethane/MoS₂ nanocomposite coatings with wear-resistance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 459, p. 261–266, 2014. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.07.018>>

TENJIMBAYASHI, M.; SHIRATORI, S. Highly durable superhydrophobic coatings with gradient density by movable spray method. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 116, n. 11, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4895777>>

TIAN, X.; VERHO, T.; RAS, R. H. A. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications. **Science**, [s. l.], v. 352, n. 6282, p. 142–143, 2016.

TONG, W. et al. Mechanically robust superhydrophobic coating for aeronautical composite against ice accretion and ice adhesion. **Composites Part B**, [s. l.], v. 176, n. August, p. 107267, 2019.

VAN OOIJ, W. J. et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes - An overview. **Tsinghua Science and Technology**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 639–664, 2005. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1007-0214\(05\)70134-6](https://doi.org/10.1016/S1007-0214(05)70134-6)>. Acesso em: 21 nov. 2018.

VAN OOIJ, W. J. et al. Overview: The Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. **Silicon Chemistry**, [s. l.], v. 3, n. 1–2, p. 11–30, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11201-005-4407-6>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

VENKATESWARA RAO, A. et al. Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 332, n. 2, p. 484–490, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.012>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

VERHO, T. et al. Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 673–678, 2011.

WANG, F. et al. Mechanically durable superhydrophobic surfaces prepared by abrading. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 114, n. 12, 2013. a.

WANG, H. et al. Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 50, n. 48, p. 11433–11436, 2011.

WANG, H. et al. Robust, superamphiphobic fabric with multiple self-healing ability against both physical and chemical damages. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 5, n. 20, p. 10221–10226, 2013. b.

WANG, H. et al. Robust, electro-conductive, self-healing superamphiphobic fabric prepared by one-step vapour-phase polymerisation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in the presence of fluorinated decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and fluorinated alkyl silane. **Soft Matter**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 277–282, 2013. c.

WANG, J. et al. Superhydrophobic behavior achieved from hydrophilic surfaces. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 95, n. 8, p. 5–8, 2009.

WANG, S.; JIANG, L. Definition of superhydrophobic states. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 19, n. 21, p. 3423–3424, 2007.

WANG, M.; PENG, M.; LI, Y. W. Y. Toward durable and robust superhydrophobic cotton fabric through hydrothermal growth of ZnO for oil/water separation. **Cellulose**, [s. l.], v. 26, n. 13, p. 8121–8133, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02635-2>>

WANG, P. et al. Fabrication of mechanically robust superhydrophobic steel surface with corrosion resistance property. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, p. 39699–39703, 2017.

WANG, Y. et al. Superhydrophobic surfaces created by a one-step solution-immersion process and their drag-reduction effect on water. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 24, p. 18909–18914, 2015.

WATSON, G. S. et al. Putative functions and functional efficiency of ordered cuticular nanoarrays on insect wings. **Biophysical Journal**, [s. l.], v. 94, n. 8, p. 3352–3360, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1529/biophysj.107.109348>>. Acesso em: 20 nov. 2018.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie50320a024>>. Acesso em: 12 set. 2018.

WU, J. et al. Self-healing of the superhydrophobicity by ironing for the abrasion durable superhydrophobic cotton fabrics. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 3, p. 1–6, 2013.

WU, L. et al. Facile preparation of super durable superhydrophobic materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 432, p. 31–42, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.046>>

XIONG, L. et al. Spray-deposition and photopolymerization of organic-inorganic thiol-ene resins for fabrication of superamphiphobic surfaces. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 13, p. 10763–10774, 2014.

XIU, Y. et al. Mechanically robust superhydrophobicity on hierarchically structured Si surfaces. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 21, n. 15, 2010.

XU, L. et al. Transparent, thermally and mechanically stable superhydrophobic coating prepared by an electrochemical template strategy. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 3801–3807, 2015.

XU, Q. F.; MONDAL, B.; LYONS, A. M. Fabricating superhydrophobic polymer surfaces with excellent abrasion resistance by a simple lamination templating method. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 3, n. 9, p. 3508–3514, 2011.

XUE, C. H. et al. Long-lived superhydrophobic colorful surfaces. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 49, n. 34, p. 3588–3590, 2013.

XUE, C. H. et al. Lasting and self-healing superhydrophobic surfaces by coating of polystyrene/SiO₂ nanoparticles and polydimethylsiloxane. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 2, n. 36, p. 15001–15007, 2014.

YAMAUCHI, G. et al. The wetting characteristic of PTFE particulate composites. **Materials Transactions JIM**, [s. l.], v. 37, n. 4, p. 721–728, 1996.

YANAGISAWA, T. et al. Preparation and abrasion resistance of transparent superhydrophobic coating by combining crater-like silica films with acicular boehmite powder. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s. l.], v. 161, n. 1–3, p. 36–39, 2009.

YOKOI, N. et al. Optically transparent superhydrophobic surfaces with enhanced mechanical abrasion resistance enabled by mesh structure. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 7, n. 8, p. 4809–4816, 2015.

YOO, Y. et al. A stacked polymer film for robust superhydrophobic fabrics. **Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 1664–1671, 2013.

YOUNG, T. An essay on the cohesion of fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, [s. l.], v. 95, n. 0, p. 65–87, 1805. Disponível em: <<https://doi.org/10.1098/rstl.1805.0005>>. Acesso em: 4 out. 2018.

YOUNGBLOOD, J. P.; MCCARTHY, T. J. Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly(tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma. **American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 563–564, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma9903456>>. Acesso em: 13 out. 2018.

YU, M. et al. Fabrication of durable and roughness-regeneration superhydrophobic composite materials by hot pressing. **Composites Part B**, [s. l.], v. 179, n. September, p. 107431, 2019.

YUAN, R. et al. Enhancement of adhesion, mechanical strength and anti-corrosion by multilayer superhydrophobic coating embedded electroactive PANI/CNF nanocomposite. **Journal of Polymer Research**, [s. l.], v. 25, p. 151, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10965-018-1550-2>>

ZHANG, J. et al. Facile preparation of durable and robust superhydrophobic textiles by dip coating in nanocomposite solution of organosilanes. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 49, n. 98, p. 11509–11511, 2013. a.

ZHANG, X. et al. Facile fabrication of stable superhydrophobic SiO₂/polystyrene coating and separation of liquids with different surface tension. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 231, p. 414–419, 2013. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.046>>

ZHANG, Y. et al. Mechanically robust, thermally stable, highly transparent superhydrophobic coating with low-temperature sol-gel process. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 75, p. 47357–47365, 2017.

ZHANG, Y.; GE, D.; YANG, S. Spray-coating of superhydrophobic aluminum alloys with enhanced mechanical robustness. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 423, p. 101–107, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.02.024>>

ZHANG, Y. Y. et al. Durable superhydrophobic PTFE films through the introduction of micro- And nanostructured pores. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 339, n. 1, p. 151–157, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.143>>

ZHANG, Z. X. et al. Fabrication of superhydrophobic surface by a laminating exfoliation method. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 2, n. 5, p. 1268–1271, 2014.

ZHAO, Y. et al. Photoreactive azido-containing silica nanoparticle/polycation multilayers: Durable superhydrophobic coating on cotton fabrics. **Langmuir**, [s. l.], v. 28, n. 15, p. 6328–6335, 2012.

ZHI, J.; ZHANG, L. Durable superhydrophobic surface with highly antireflective and self-cleaning properties for the glass covers of solar cells. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 454, n. March, p. 239–248, 2018.

ZHI, J. H. et al. Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 392, p. 286–296, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.049>>

ZHOU, H. et al. Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite: A super durable, robust superhydrophobic fabric coating. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 24, n. 18, p. 2409–2412, 2012.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: Corrosion of AA 2024-T3. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 2163–2175, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00060-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00060-X)>. Acesso em: 21 nov. 2018.

ZHU, X. et al. Robust superhydrophobic surfaces with mechanical durability and easy repairability. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 39, p. 15793–15797, 2011.

ZHU, X. et al. Facile fabrication of a superhydrophobic fabric with mechanical stability and easy-repairability. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 380, n. 1, p. 182–186, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2012.04.063>>

ZIMMERMANN, J. et al. A simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 18, n. 22, p. 3662–3669, 2008.

ZOU, H. et al. Simple approach towards fabrication of highly durable and robust superhydrophobic cotton fabric from functional diblock copolymer. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 1, n. 37, p. 11246–11260, 2013.