

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO  
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

**FLÁVIA NOCÊRA VIECHINESKI**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME TRANSPARENTE  
POLIMÉRICO HIDROFÓBICO PARA APLICAÇÃO EM SUPERFÍCIES DE VIDRO**

**Ponta Grossa**

**2015**

**FLÁVIA NOCÊRA VIECHINESKI**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME TRANSPARENTE  
POLIMÉRICO HIDROFÓBICO PARA APLICAÇÃO EM SUPERFÍCIES DE VIDRO**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre em Engenharia de Produção, do Programa de Mestrado em Engenharia de Produção da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campus Ponta Grossa.

Orientador: Sergio Mazurek  
Tebcherani

Agência financiadora: Capes

**Ponta Grossa**

**2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca  
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa  
n.24/15

V656 <sup>\*\*\*\*</sup> Viechineski, Flávia Nocêra

Preparação e caracterização de filme transparente polimérico hidrofóbico para aplicação em superfícies de vidro. / Flávia Nocêra Viechineski. -- Ponta Grossa, 2015.

43 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

1. Hidrofobia - Química. 2. Polímeros. 3. Engenharia de produção. I. Tebcherani, Sergio Mazurek. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Título.

CDD 670.42



**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**

**Campus Ponta Grossa**

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**

**ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**



### **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Título da Dissertação Nº 260 /2015

### **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME TRANSPARENTE POLIMÉRICO HIDROFÓBICO PARA APLICAÇÃO EM SUPERFÍCIES DE VIDRO**

por

Flávia Nocêra Viechineski

Esta dissertação foi apresentada às 9 horas da manhã do dia 09 de fevereiro de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, com área de concentração em Gestão Industrial, linha de pesquisa em Gestão do Conhecimento e Inovação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. O candidato foi argüido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo citados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Thiago Sequinel (UEPG)

Prof. Dr. Antônio Carlos de Francisco  
(UTFPR)

Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski (UEPG)

Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani  
(UTFPR) – *Orientador*

Prof. Dr. Aldo Braghini Junior (UTFPR)  
Coordenador do PPGEP

**A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NO DEPARTAMENTO DE  
REISTROS ACADÊMICOS DA UTFPR- CÂMPUS PONTA GROSSA.**

**Dedico esse trabalho aos meus pais, marido e filho, pelo apoio oferecido durante esses anos.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao professor Sergio Mazurek Tebcherani, meu orientador, pelo auxílio na realização desta pesquisa.

Aos professores Luciano Fernandes e Elenise Sauer por disponibilizarem seus laboratórios para realização da pesquisa.

À CAPES pela concessão da bolsa.

## RESUMO

VIECHINESKI, F.N. **Preparação e caracterização de filme transparente polimérico hidrofóbico para aplicação em superfícies de vidro.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UTFPR, 2015.

A demanda dos consumidores, incentiva o desenvolvimento de novos produtos pelas organizações, incluindo elevação dos níveis de qualidade, preço e prazo compatíveis com o mercado. Buscando desenvolver um hidrofóbico funcional, de fácil produção e aplicação, elaborou-se uma composição polimérica capaz de gerar um filme transparente utilizando o polímero poli (cloreto de vinila), cera de parafina e nitrobenzeno. O comportamento do produto desenvolvido é comparado com produtos comerciais de maior aceitação e vendas no mercado nacional, segundo reportagem de junho de 2010, da revista Quatro Rodas, sendo eles: *Water off* e *Waterlux*. O produto que apresentou maior ângulo de contato entre o líquido e o substrato foi o desenvolvido:  $102^\circ$ , seguido pelo *Water off*:  $84^\circ$  e depois o *Waterlux*:  $65^\circ$ . Para iniciar o rolamento da gota, o vidro com produto desenvolvido necessita ser inclinado  $7^\circ$ , o *Water off*:  $6^\circ$  e o *Waterlux*:  $10^\circ$ . Através da caracterização por microscopia de força atômica (FEG-SEM) observou-se a formação de irregularidades nas microestruturas, sendo que, o material desenvolvido apresentou um maior número delas, justificando assim a redução na molhabilidade das gotas e eficiência no deslizamento das mesmas. Constatou-se que o filme produzido manteve a espessura uniforme durante toda extensão aplicada do vidro, e sua efetiva adesão ao substrato contribuiu para a durabilidade do filme sobre o substrato. A composição do material desenvolvido contendo apenas materiais apolares impede a solubilização do filme pelas gotas de água polares garantindo a eficiência e durabilidade da aplicação.

**Palavras-chave:** hidrofóbico, filme polimérico, ângulo de contato, Efeito Lótus.

## ABSTRACT

VIECHINESKI, F.N. **Preparation and characterization of hydrophobic polymeric film for application on glass surfaces.** Dissertation (Master in Production Engineering) Graduate Program in Production Engineering, UTFPR, 2015.

Consumer demand, encourages the development of new products by organizations, including elevated levels of quality, price and time compatible with the market. Seeking to develop a functional water-repellent, easy production and application, we elaborated a polymer composition capable of generating a transparent film using poly (vinyl chloride), paraffin wax and nitrobenzene. The developed product behavior is compared to commercial products of greater acceptance and sales in the domestic market, according to a report of June 2010, the magazine Quatro Rodas, as follows: Water off and Waterlux. The product with the highest contact angle between the liquid and the substrate was developed: 102°, followed by Water off: 84° and then the Waterlux: 65°. To start rolling drop, the glass product developed needs to be tilted 7°, the Water off: 6° and the Waterlux: 10°. Through the characterization by atomic force microscopic (AFM) observed the formation of irregularities in the microstructures, and the material developed had a greater number of them, thus justifying the reduction in wetting drops and efficiency in sliding of the same. It was found that the film produced remained uniform thickness throughout extension applied glass, and its effective adhesion to the substrate contributed to the durability of the film on the substrate. The composition of the developed material nonpolar materials containing only prevents the solubilization of the film by water droplets polar ensuring efficiency and durability application.

Keywords: hydrophobic polymeric film, contact angle, Lotus Effect.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Imagens em microscopia eletrônica de varredura de plantas hidrofóbicas. (A) Nelumbo nucifera, (B) Liriodendron Chines, (C) Euphorbia myrsinites, (D) Colocasia esculenta, (E) Alocasia macrorrhiza. ....	16
Figura 2	Molhabilidade de ângulo de contato.....	21
Figura 3	Tensão superficial de um líquido.....	21
Figura 4	Ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida .....	22
Figura 5	Modelo de Wenzel.....	24
Figura 6	Modelo de Cassie-Baxter .....	25
Figura 7	Gota de água em superfície vítrea .....	31
Figura 8	Gota de água sobre o hidrofóbico desenvolvido: (a) sem medida de ângulo;(b) com medida de ângulo.....	32
Figura 9	Gota de água sobre o produto Water off: (a) sem medida de ângulo; (b) com medida de ângulo. ....	32
Figura 10	Gota de água sobre o produto Waterlux (a) sem medida de ângulo; (b) com medida de ângulo. ....	33
Figura 11	FEG dos hidrofóbicos: (a) hidrofóbico desenvolvido; (b) Water off ;(c) Waterlux. ....	35
Figura 12	FEG perpendicular dos hidrofóbicos: (a) hidrofóbico desenvolvido; (b) Water off; (c) Waterlux .....	37

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>10</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1 OBJETIVOS .....	13
1.1.1 Objetivo geral .....	13
1.1.2 Objetivos específicos.....	13
1.2 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA .....	13
1.3 JUSTIFICATIVA.....	13
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>15</b>
2.1 SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS .....	15
2.1.1 Molhabilidade das superfícies e ângulo de contato .....	20
2.1.2 Cálculo do ângulo de contato .....	23
2.1.2.1 Superfícies rugosas.....	23
2.1.2.1.1 Modelo de Wenzel .....	23
2.1.2.1.2 Modelo de Cassie-Baxter.....	24
2.1.3 Aplicações para superfícies hidrofóbicas .....	25
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
3.1 PREPARAÇÃO DO FILME REPELENTE A ÁGUA.....	27
3.2 TRANSPARÊNCIA.....	27
3.3 MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO .....	28
3.4 ÂNGULO DE ESCOAMENTO .....	28
3.5 FEG-SEM.....	28
3.6 DURABILIDADE.....	29
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>30</b>
4.1 COMPOSIÇÃO .....	30
4.2 TRANSPARÊNCIA.....	30

4.3	ÂNGULO DE CONTATO .....	31
4.4	ÂNGULO DE ESCOAMENTO .....	33
4.5	FEG-SEM.....	34
4.6	DURABILIDADE.....	37
4.7	COMPARAÇÃO ENTRE HIDROFÓBICOS .....	38
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>39</b>
	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>40</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda dos consumidores, incentiva o desenvolvimento de novos produtos pelas organizações, incluindo elevação dos níveis de qualidade, preço e prazo compatíveis com o mercado. A inovação, nos dias atuais, passa a ser uma ferramenta estratégica, mostrando sua importância na Engenharia de Produção.

Superfícies hidrofóbicas têm aversão a água e apresentam ângulo de contato entre o líquido e a superfície superior  $90^\circ$ . Esse comportamento é conhecido como Efeito Lótus. Essas superfícies são de especial interesse, porque possuem propriedades tais como anti-aderência, anti-contaminação e auto-limpeza. (Nosonovski et al., 2009)

A partir das últimas décadas, estudos sobre superfícies hidrofóbicas foram desenvolvidos proporcionando as mais diversas aplicações. Dentre elas pode-se destacar: proteção de superfícies contra intempéries climáticas (Qi et al., 2009; Jindasuwan et al., 2009), revestimentos a prova d'água para dispositivos e utensílios (Hozumi et al., 1997; Li et al., 2008), superfícies têxteis autolaváveis (Huang et al., 2007; Zimmermann et al., 2008; Xu et al., 2008; Zhao et al., 2010), dentre outros.

Essa dissertação tem por objetivo desenvolver um hidrofóbico funcional, de fácil produção e aplicação. A avaliação da eficiência do produto leva em consideração: transparência, molhamento, ângulo para iniciar o escoamento, aderência ao substrato. Os resultados obtidos serão comparados a dois hidrofóbicos mais vendidos no mercado nacional, segundo a Revista Quatro Rodas em reportagem de 2010: *Water off* e *Waterlux*.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um hidrofóbico funcional, de fácil produção e aplicação.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Testar materiais que apresentem propriedades de repelência a água.
- Elaborar uma composição hidrofóbica.
- Avaliar as propriedades do hidrofóbico desenvolvido.
- Comparar as características do hidrofóbico desenvolvido, do *Water off* e do *Waterlux*.

## 1.2 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

Muitos hidrofóbicos para vidros foram lançados no mercado, mas, são avaliados por muitos clientes como insatisfatórios. Pautado nessa deficiência de mercado, procurou-se desenvolver um produto que combine boas propriedades de repelência a água, baixo ângulo de deslizamento, transparência, custo competitivo. A substância desenvolvida será comparada com os hidrofóbicos de vidros existentes no mercado nacional.

## 1.3 JUSTIFICATIVA

Vários filmes hidrofóbicos foram desenvolvidos ao longo dos últimos anos,

tentando acompanhar tendências do mercado para aplicação na proteção de superfícies, de autolimpeza, para melhora da visibilidade, como por exemplo, no uso em vidros, paredes e superfícies metálicas. Também são estudados esses filmes hidrofóbicos para evitar que a água ou outros líquidos danifiquem aparelhos eletrônicos, tecidos e, em muitos desses casos para impedir ainda fatores como corrosão, proliferação de fungos e bactérias, entre outras aplicações.

A produção de um hidrofóbico inicialmente surgiu da necessidade de desenvolver um produto mais eficiente que os já existentes no mercado, isso significa maior ângulo de contato entre o líquido e o sólido; ângulo para iniciar o rolamento da gota pequeno; maior tempo de duração do produto; transparência.

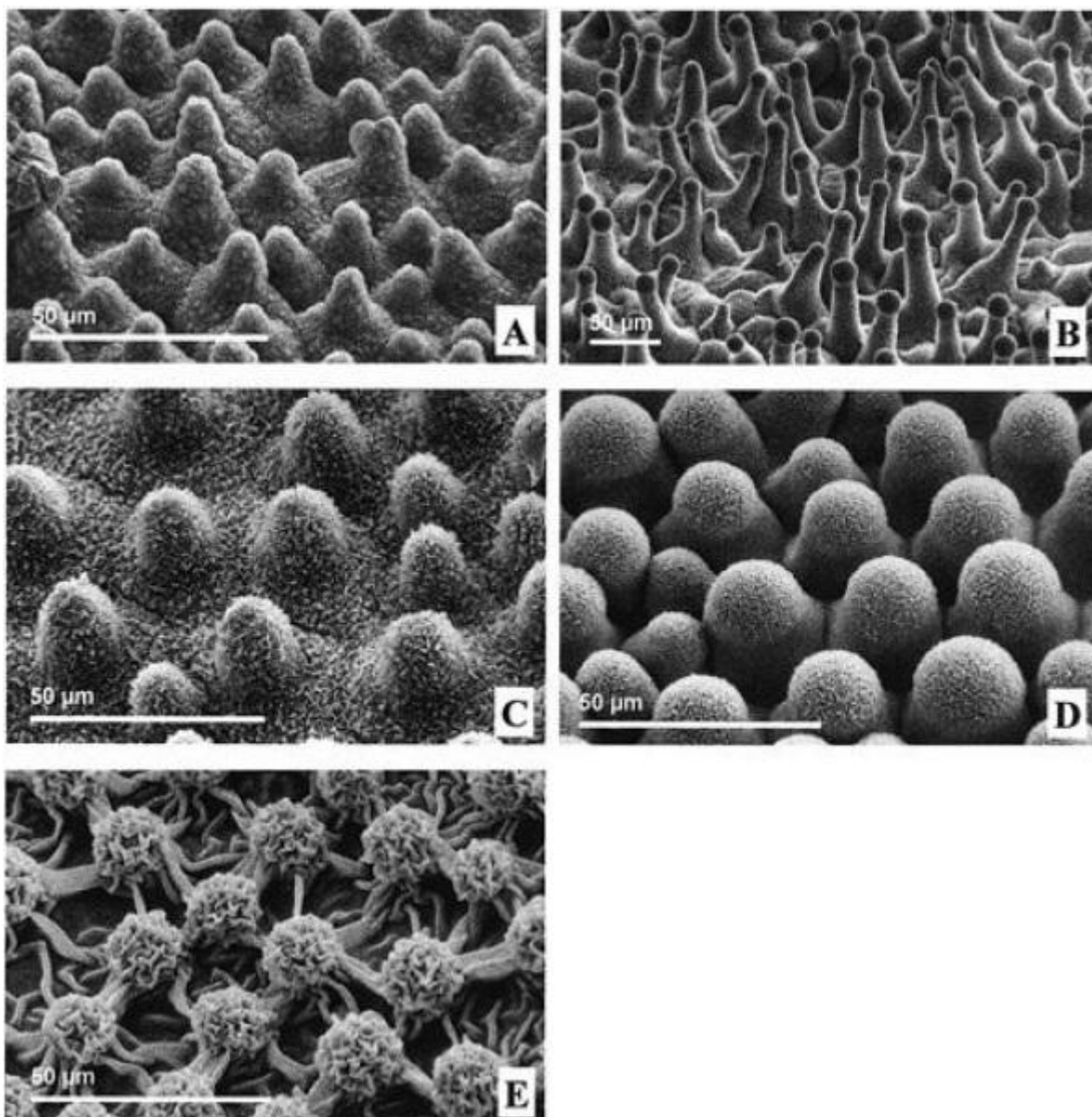
A fim de avaliar se as características do hidrofóbico desenvolvido são superiores ou inferiores as dos hidrofóbicos encontrados no mercado, o produto formulado nesse trabalho será comparado ao *Water off* da Wurth e ao *Waterlux* da Luxcar, que segundo uma reportagem publicada na revista Quatro Rodas em junho de 2010, são os mais vendidos e melhor avaliados pelos clientes.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS

A palavra hidrofobia vem do grego, e significa medo doentio de água ou líquidos. O homem observando na natureza algumas superfícies com essas características vem procurando aplicar na indústria algumas teorias a fim de desenvolver superfícies com tais propriedades. Por definição, a Biomimética é a expressão usada pelos cientistas para relatar os materiais desenvolvidos capazes de imitar a natureza, seja no *design*, adaptação ou derivação. (Brushan et al., 2011)

Observada em vários tipos de superfícies (Figura 1), tais como folhas de lótus, folhas de arroz, asas de borboleta, olhos de mosquito, asas de cigarra, pétalas de rosas vermelhas, patas de lagartixa, besouros do deserto, teias de aranha e escamas de peixe, a hidrofobicidade e super-hidrofobicidade são exemplos de biomimética que os pesquisadores tentam aplicar no dia-a-dia. (Oliveira, 2011)



**Figura 1** Imagens em microscopia eletrônica de varredura de plantas hidrofóbicas. (A) *Nelumbo nucifera*, (B) *Liriodendron Chines*, (C) *Euphorbia myrsinites*, (D) *Colocasia esculenta*, (E) *Alocasia macrorrhiza*.

Fonte: adaptado de Oliveira, 2011.

Na Figura 1(A) é possível observar a microscopia da planta *Nelumbo nucifera*, (B) *Liriodendron Chines*, (C) *Euphorbia myrsinites*, (D) *Colocasia esculenta*, (E) *Alocasia macrorrhiza*. Cada planta representada apresenta uma estrutura com variação de relevo, com partes mais elevadas e formação de microcavidades entre elas. Teoricamente essa fisionomia com formação de microcavidades é responsável pela característica hidrofóbica da planta.



Um número crescente de publicações tem aparecido desde os anos 1990 indicando um grande interesse científico e tecnológico sobre esse tipo de superfície repelente.

No ano de 1997, Hozumi et al. apresentaram um filme hidrofóbico transparente feito por deposição química a vapor assistida por plasma de radiofrequência. Os autores utilizaram três tipos de fluoralquil silano e obtiveram ângulos de contato das gotas de água com o filme de cerca de  $107^\circ$  e verificaram que os ângulos de contato dependiam do tamanho dos radicais dos grupos contendo flúor.

Uma das aplicações para superfícies hidrofóbicas é a deposição sobre tecidos. Em 2007, Huang et al. relataram sobre a funcionalização da superfície da seda por pulverização de politetrafluoretileno. Através de caracterização usando microscopia de força atômica e espectroscopia de infravermelho foi possível caracterizar a molhabilidade do tecido, percebendo-se um aumento significativo do ângulo de contato do líquido com o tecido de  $68^\circ$  para cerca de  $138^\circ$ . Também foi possível verificar que o aumento da pressão de pulverização reduz o ângulo de contato.

No ano de 2008, Meng et al. conseguiram preparar uma superfície metálica super-hidrofóbica, formando ângulo de contato da superfície com a água de  $158^\circ$  e ângulo de  $155^\circ$  com óleo. Para isso, foram controlados os parâmetros, como o comprimento da cadeia, a concentração, o tempo de processo e a textura obtida nos diferentes substratos metálicos.

Li et al. em 2008, utilizaram o metil potássio siliconato para fabricar superfície hidrofóbica sobre a celulose através de um método de solução de imersão. O silanol formou-se por uma reação de polimetilsilano com  $CO_2$ . Esse processo de reação resultou na ligação covalente de um polimetilsilano com as superfícies das fibras de celulose. Assim formam-se rugosidades microescalares, provocando um caráter hidrofóbico aliado a uma durabilidade satisfatória. O ângulo de contato obtido entre a superfície e a água foi de  $157^\circ$ .(Li et al.,2008)

Zimmermann et al. (2008), elaboraram com um procedimento de revestimento em fase gasosa para tecidos fabricados a partir de fibras naturais e sintéticas usando polimetilsiloxano. Os melhores resultados obtidos foi com o tecido de poli (tereftalato de etileno) resistente a água a longo prazo.

Hou et al. (2008) prepararam uma superfície baseada em metil-silicone polipropileno usando um método de moldagem simples. A microestrutura e o ângulo

de deslizamento foram alterados a medida que a relação dos constituintes foi alterada. A molhabilidade também variou com a temperatura, com resultados compreendidos de 60° até 140°.

Xu et al. (2008) empregaram um método hidrotérmico para criar superfícies super-hidrofóbicas em tecidos de algodão. Primeiramente cristais de ZnO foram preparados e aplicados a fibras de algodão. Em seguida, as fibras com as matrizes nanométricas de ZnO foram orientadas para formar rugosidade nanoescalada. O material foi modificado por dodeciltimetoxisilano a fim de obter superfícies hidrofóbicas. Esse método mostrou boa reprodutibilidade em laboratório e baixo custo envolvido em equipamentos utilizados.

Kong et al. (2008) desenvolveram um estudo sobre uma nova maneira de imersão pelo método de Sion para fabricação de superfícies hidrofóbicas em substratos de cobre. As folhas de cobre foram preparadas por imersão sequencial em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e nitrato de cobre e a estrutura super-hidrofóbica foi obtida pela deposição de fluorodeciltrietoxisilano com um ângulo de contato de 150°.

Qi et al. em 2009, demonstraram uma técnica para geração de superfície hidrofóbica e anti-reflexo, que consiste na superfície de silício estruturada com gravação química. Após um tratamento fluoralquilsilano, a superfície estruturada apresentou o ângulo de contato de 169° e o ângulo de deslizamento inferior a 3°.

Jindasuwan et al. apresentaram um estudo em 2009 que mostra um substrato de vidro, revestido por uma película obtida camada por camada por um eletrólito, seguido de  $SiO_2$  e um silano semifluorinados, a prova d'água, imitando uma folha de lótus. O ângulo de contato conseguido para esse estudo foi de 132° a 154°.

Liu et al. (2009) fizeram estudos de filmes super-hidrofóbicos em substratos de zinco por uma técnica de imersão simples em solução de metanol por 5 dias a temperatura ambiente seguido de um tratamento térmico. A angulação obtida foi de  $151^\circ \pm 2$ . O filme mostrou ser um revestimento resistente a corrosão eficaz para imersão em cloreto de sódio por cerca de um mês.

He et al. em 2010, relataram um método de anodização eletroquímica para sintetizar nanoestruturas de óxido de zinco em grande escala usando um eletrólito de ácido fluorídrico e metanol. Em menos de uma hora eles obtiveram diferentes tipos de nanoestruturas apenas controlando a concentração do eletrólito e os tempos de reação. Eles também demonstraram a alteração da estabilidade da superfície úmida

pela aplicação de potencial externo sobre os filmes nanoestruturados de óxido de zinco sobre o efeito de um campo elétrico. (He et al.,2010)

Resultados relevantes foram obtidos para superfícies hidrofóbicas de cobre, tanto em uma ampla gama de temperaturas quanto contato com líquidos corrosivos em diferentes concentrações de pH. Em 2010 Pan et al. utilizaram uma técnica de gravação com cetiltrimetil de amônio através de ultra-som na superfície de *wafer* de cobre via  $HNO_3$ . A superfície super-hidrofóbica apresentou ângulo de contato com a água de  $158^\circ$  e ângulo de deslizamento  $2,7^\circ$ , com porosidade moderada de 37,8%. (Pan et al.,2010)

Gu et al.(2010) desenvolveu a aplicação de filmes nanoestruturados de  $WO_3$  sobre placas de alumina e tungstênio por um método hidrotérmico. Controlando o processo de adsorção e dessorção associada aos depósitos de Ag por  $WO_3$ , rápidas mudanças de super-hidrofilicidade e super-hidrofobicidade acontecem. Esta capacidade de reversão de umedecimento poderá ser aplicado em dispositivos inteligentes.

Wu et al. em 2010, fabricaram uma superfície com micro e nano escala estruturada de ZnO pelo método hidrotérmico alcalino. O ângulo de contato da água nessa superfície foi baixa, mas depois da inserção do teflon, o ângulo de contato para  $168^\circ$ . Os estudos microestruturais do ZnO apresentou a estrutura de superfície de cristal na forma de rosa, que foi responsável tanto por superfícies super-hidrofílicas e super-hidrofóbicas. A superfície preparada também apresentou alta estabilidade química, mesmo após imersão da amostra em água durante 15 dias. O método foi simples de controlar, de baixo custo e com uma gama de aplicações potenciais.

Zhao et al. (2010) desenvolveram estudo em tecidos de algodão altamente hidrofóbicos via montagem eletrostática, camada por camada, de multicamadas polieletrólito/sílica nanoparticulada sobre fibras de algodão, seguido de um tratamento fluoralquilsilano. A morfologia das fibras nanoparticuladas revestidas de sílica, resultando na variedade da hidrofobicidade, através do número de camadas depositadas. O ângulo de contato estático foi de  $150^\circ$  no caso de uma ou múltiplas camadas.

Hozumi et al. (2011) fizeram uso de um método de deposição de vapor químico, que é uma técnica onde reagentes gasosos podem ser depositados sobre um substrato para formar uma película sólida não volátil. Esse estudo foi direcionado para superfícies de alumínio e titânio utilizando um vapor de





tetrametilciclotetrasiloxano, e apenas controlando a temperatura de aplicação a superfície, as gotas do líquido escorreram quando a superfície foi ligeiramente inclinada.

Como é possível constatar, vários filmes hidrofóbicos foram desenvolvidos ao longo dos últimos anos, tentando acompanhar uma tendência no mercado e de aplicação para proteção de superfícies, de autolimpeza, para melhora da visibilidade, como por exemplo, no uso em vidros, paredes e superfícies metálicas. Também são estudados esses filmes hidrofóbicos para evitar que a água ou outros líquidos danifiquem aparelhos eletrônicos, tecidos e, em muitos desses casos para impedir ainda fatores como corrosão, proliferação de fungos e bactérias, entre outras aplicações.

### **2.1.1 Molhabilidade das superfícies e ângulo de contato**

A molhabilidade é uma propriedade importante das superfícies hidrofóbicas e está relacionada com a tendência que um líquido tem de se espalhar ou não sobre uma determinada superfície (Liu et al., 2013).

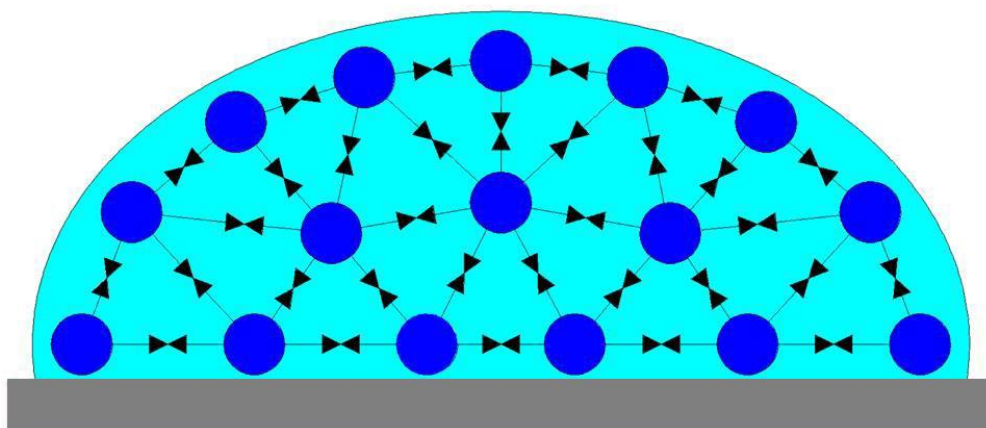
Na Figura 2, são apresentadas as relações entre a molhabilidade das gotas, ou seja, seu ângulo de contato com a superfície e suas classificações.

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\Theta < 10^\circ$	$\Theta < 90^\circ$	$\Theta > 90^\circ$	$\Theta > 150^\circ$

**Figura 2 Molhabilidade de ângulo de contato**

Fonte: Oliveira, 2011.

A forma de uma gota é determinada pela tensão superficial do líquido. Em um líquido puro, a molécula é puxada com igual força em todas as direções pelas moléculas vizinhas, resultando numa força líquida igual a zero. No entanto, as moléculas expostas à superfície não tem moléculas vizinhas em todas as direções para proporcionar esse equilíbrio de forças.

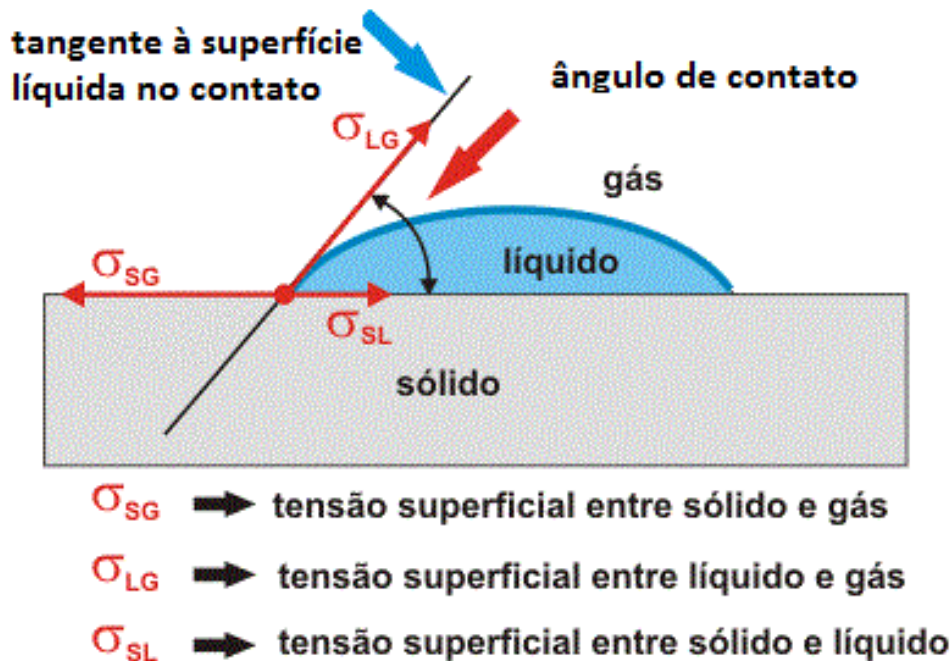


**Figura 3 Tensão superficial de um líquido**

Fonte: Verplanck et al., 2007.

Como observado na Figura 3, essas moléculas são puxadas para o interior pelas moléculas vizinhas, originado pela criação de uma pressão interna. Como resultado, o líquido contrai a sua área de superfície para manter a menor energia livre de superfície. (Latthe et al., 2012; Yuan et al., 2013; Snoeijer et al., 2008)

Segundo Nunes (2008), quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida, como na Figura 4, forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o gasoso, cuja posição de equilíbrio depende das forças associadas às tensões interfaciais. Neste caso, o ângulo  $\Theta$ , chamado de ângulo de contato, é definido entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido num ponto da linha de contato com o sólido.



**Figura 4** Ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida  
Fonte: Nunes, 2008.

Na Figura 4, pode-se observar que quanto menor o ângulo de contato maior é a molhabilidade. Procura-se desenvolver uma superfície hidrofóbica, com baixa molhabilidade e até mesmo uma superfície super-hidrofóbica, que não molha.

Portanto, uma das formas de quantificar a hidrofobicidade de uma superfície é através da medida do ângulo de contato estático de uma gota de um líquido com uma superfície. Quanto maior o valor desse ângulo, menos suscetível à interação da

água com a superfície. (Nunes, 2008)

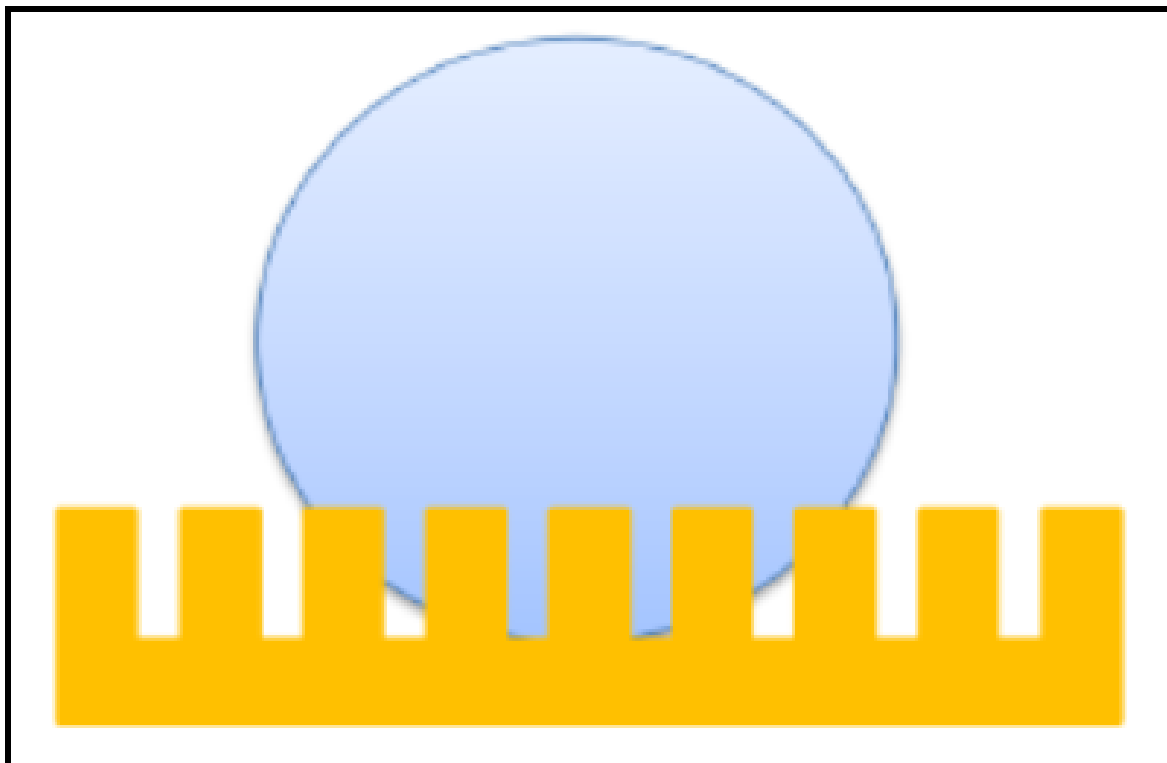
## **2.1.2 Cálculo do ângulo de contato**

### **2.1.2.1 Superfícies rugosas**

A molhabilidade de uma determinada superfície pode ser determinada essencialmente pela estrutura química da superfície e a rugosidade da mesma. Para descrever o efeito da rugosidade numa superfície existem os modelos teóricos de Wenzel e de Cassie-Baxter, que correspondem aos estados que minimizam a energia do sistema (Cassie et al., 1944; Verplanck et. al, 2007; Wenzel, 1936;).

#### **2.1.2.1.1 Modelo de Wenzel**

Segundo a teoria de Wenzel, proposta em 1936, o líquido entra em contato com toda a superfície rugosa, preenchendo todas as cavidades existentes na superfície, tal como se pode ver na Figura 5.



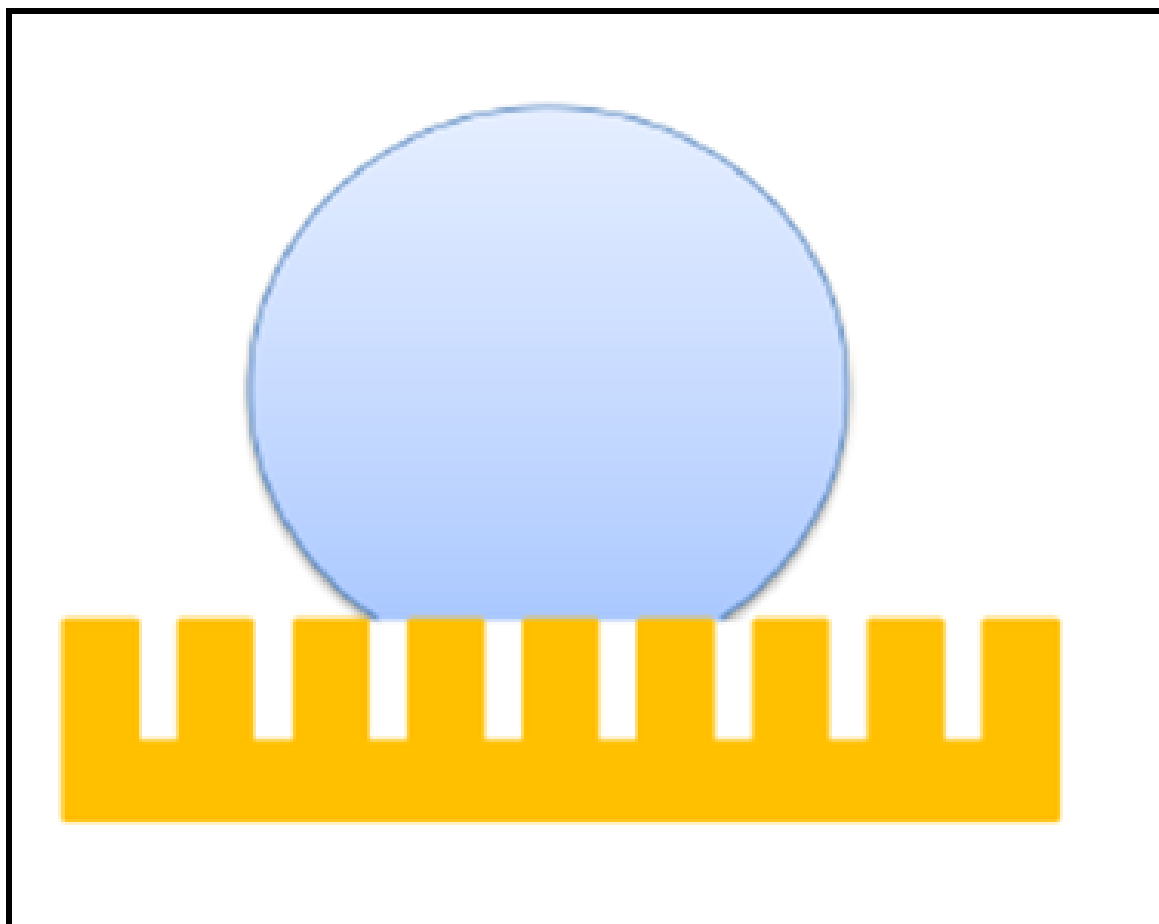
**Figura 5 Modelo de Wenzel**  
**Fonte: Gao,L.;McCarthy,T.J.,2006.**

Wenzel considerava que a rugosidade é um parâmetro capaz de induzir tanto o caráter hidrofílico quanto hidrofóbico numa superfície. (Wenzel, 1936; Martines et al, 2005)

#### **2.1.2.1.2 Modelo de Cassie-Baxter**

O modelo de Cassie-Baxter foi proposto em 1944, o qual assume que o líquido não molha completamente a superfície rugosa, devido a existência de ar entre as depressões, como representado na Figura 6. (Cassie et al. 1944; Sheng et al, 2007).





**Figura 6 Modelo de Cassie-Baxter**  
**Fonte: Gao,L.;McCarthy,T.J. 2006**

Neste caso, a interface da superfície do líquido é na verdade, uma interface que consiste em duas fases, nomeadamente uma interface líquido-sólido e uma interface líquido-vapor, onde cada uma das fases contribui com um ângulo de contato diferente. Quando uma gota evidencia o comportamento do estado de Cassie-Baxter, a pequena área de contato entre esta e a superfície sólida permite que a gota role facilmente sobre a superfície. (Cassie et al.,1944; Eral et al,2006; Sheng et al,2007;)

### **2.1.3 Aplicações para superfícies hidrofóbicas**

Aplicações de produtos em superfícies a fim de lhes conferir propriedades hidrofóbicas vêm aumentando cada vez mais, seja por sua capacidade de proteção de superfícies, pela propriedade de autolimpeza ou simplesmente pela capacidade de repelência à água.

As superfícies hidrofóbicas são muito usadas na área dos têxteis com o intuito de produzir roupas e calçados impermeáveis à água da chuva ou com a capacidade de serem autolaváveis, podendo até evitar o desenvolvimento de algumas bactérias, mesmo sem adição de bactericidas, apenas evitando que o tecido mantenha-se úmido. (Sawhney et al, 2008 e Vilcnik et al, 2009).

Nos metais, devido à presença de oxigênio, o processo de corrosão ocorre de forma natural, ainda mais se a peça apresentar alguma ranhura. Com a adição do filme hidrofóbico, muitos metais ficam com sua superfície protegida do meio externo e podem ser aplicáveis onde seriam desejáveis autolimpeza e repelência. Nesse ramo as aplicações ainda são limitadas devido alguns metais serem expostos a altas temperaturas e desgaste, sendo que nesse casos os hidrofóbicos não resistiriam. (Meng et al., 2008;Liu et al., 2009;)

Os estudos sobre hidrofobicidade em dispositivos e aparelhos eletrônicos é hoje uma das aplicações mais desejadas. Existem substâncias hidrofóbicas que são aplicadas a celulares, por exemplo, que são extremamente finas possibilitando a transparência e não modificando as características físicas do aparelho, além de não afetar no seu desempenho e ainda aumentar sua vida útil. (Pereira et al., 2010)

Revestimentos hidrofóbicos podem também ser aplicados em fachadas da construção civil, louças, janelas, veículos, a fim de exibirem propriedades autolimpantes, dispensando a lavagem, o que contribui para a redução de água e detergente, reduzindo assim o impacto ambiental (Karthick et al, 2008; Pereira et al., 2010).

Superfícies hidrofóbicas podem também ser usadas em embarcações, por exemplo, onde ocorre a redução da fricção, permitindo que estas adquiram maiores velocidades. Em estruturas submersas, protegendo-as da corrosão e da incrustação animais e vegetais. (Pereira et al.,2010)

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizadas substâncias principais, o polímero e a cera. O polímero utilizado foi escolhido por apresentar elevada aderência ao substrato, boa capacidade de hidrofobicidade, resistência quando aplicado ao substrato, por não alterar a aparência do substrato, ter durabilidade, ser resistente à fotodecomposição e não possuir substâncias pegajosas que venham a permitir a aglutinação de pó e sujeira.

A cera foi utilizada por possuir maleabilidade, resistência à água e ao vapor de água, ductilidade, dureza, propriedade lubrificante, adesiva.

#### **3.1 PREPARAÇÃO DO FILME REPELENTE A ÁGUA**

Na fabricação do hidrofóbico utilizou-se as seguintes matérias-primas: polímero poli (cloreto de vinila) fornecido em forma de filme pela empresa Vulcan, com pureza de 69,44%; parafina granulada fornecida pela AMC do Brasil, com pureza de 98% e o solvente nitrobenzeno do fornecedor Synth com pureza 99,5%.

A solubilização do polímero poli (cloreto de vinila) foi realizada utilizando como solvente o nitrobenzeno, a proporção foi de 1 grama de PVC para 66 mililitros de nitrobenzeno. O processo ocorreu a uma temperatura de 170°C e uma agitação de 500 rpm. Após o polímero ficar totalmente dissolvido, adicionou-se 21 gramas de cera de parafina e manteve-se a agitação e o aquecimento até que ela fosse totalmente solubilizada.

O produto líquido foi borrifado sobre a superfície de vidro e dispersado com auxílio de um pano macio. Após 3 minutos em média o solvente evaporou da superfície e o filme solidificou-se.

#### **3.2 TRANSPARÊNCIA**

A transparência foi analisada visualmente a fim de avaliar se o filme

depositado não alteraria a fisionomia do substrato vítreo, permitindo a passagem de luz e sem causar nenhum reflexo.

### **3.3 MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO**

A medida do ângulo de contato foi utilizada para avaliar quantitativamente a molhabilidade da superfície do substrato sólido pela água. A imagem do ângulo de contato das gotas de água (cerca de 5 mm de diâmetro) foi capturada na posição perpendicular ao substrato com auxílio de uma câmera digital e os ângulos de contato foram medidos com recurso do software Cooling Tech. Esse programa permitiu o ajuste do perfil da gota e determina o ângulo de contato entre o líquido e a superfície do vidro.

### **3.4 ÂNGULO DE ESCOAMENTO**

O ângulo de escoamento foi avaliado através da medida da inclinação da placa de vidro necessária para iniciar o escoamento da gota de água (medindo 5 mm) sobre os hidrofóbicos depositados no substrato. Quando a gota deslizou, foi possível observar a capacidade de escoar totalmente, não deixando sinais de água sobre a superfície, sendo este, um indicador importantíssimo da capacidade hidrofóbica de um material.

### **3.5 FEG-SEM**

A análise FEG-SEM da superfície do filme/substrato foi realizada com objetivo

de visualizar a microestrutura do hidrofóbico formado sobre a superfície do vidro. A análise FEG-SEM perpendicular mostra a espessura do filme formado, uniformidade, aderência ao substrato. O aparelho utilizado para a análise foi o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-SEM), da marca JEOL, modelo 7500F.

### **3.6 DURABILIDADE**

Após aplicação dos hidrofóbicos nas superfícies vítreas, estas foram expostas a ação externa dos raios solares e as interpéries. A durabilidade foi avaliada, portanto, pelo tempo em que os filmes resistiram sobre o substrato exposto a variações climáticas, sem perder suas propriedades de repelência a água.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 COMPOSIÇÃO

Após testar cada polímero e cera, a composição ideal com as respectivas quantidades de matéria- prima e fornecedores é apresentada na tabela 1.

**Tabela 1 Materiais e quantidade utilizada no hidrofóbico**

<b>MATÉRIA-PRIMA</b>	<b>QUANTIDADE</b>	<b>FORNCEDOR/PUREZA</b>
<b>Policloreto de vinila- PVC</b>	1 grama	Vulcan / 69,44 % de pureza
<b>Cera Parafínica</b>	21 gramas	AMC do Brasil/ 98 % de pureza
<b>Nitrobenzeno</b>	66 mililitros	Synth / 99,5 % de pureza

**Fonte: o autor**

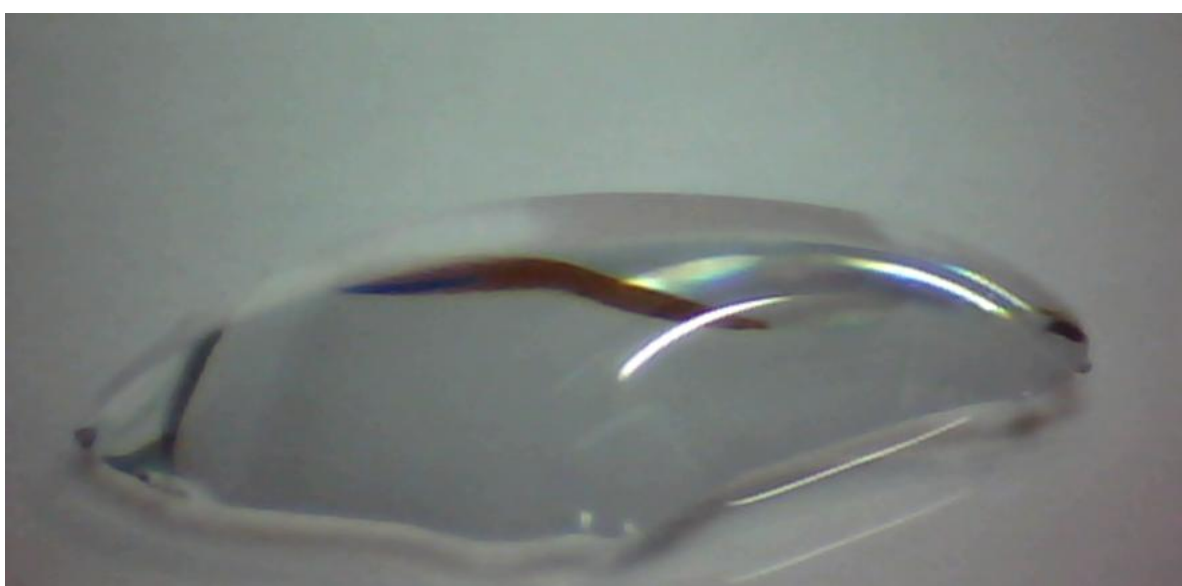
### 4.2 TRANSPARÊNCIA

Visualmente, todos os hidrofóbicos estudados apresentaram transparência. Os três possuem uma mesma metodologia de deposição, e apesar de na primeira etapa de aplicação apresentaram algumas manchas sobre o substrato, que, posteriormente com a passagem do pano macio espalhando o produto, o mesmo tornou-se transparente sobre a superfície vítrea.

Todos os repelentes estudados também apresentaram texturas semelhantes, mantendo o vidro liso como antes da aplicação. O uso do hidrofóbico trouxe a vantagem de proteção do substrato, contra riscos na superfície. Caso o filme seja riscado por algum material, o mesmo poderia ser removido e reaplicado, garantindo assim novamente sua propriedade de hidrofobicidade.

### 4.3 ÂNGULO DE CONTATO

A superfície vítrea, antes da aplicação dos produtos não apresentava propriedades hidrofóbicas, como é possível observar na Figura 7, onde uma gota de água está depositada sobre a superfície. Nessa imagem pode-se notar que a gota se espalhou, apresentando um ângulo de contato muito pequeno com relação ao sólido, e a placa de vidro quando submetida a inclinação manteve as gotas aderidas na superfície do vidro.



**Figura 7 Gota de água em superfície vítrea**  
**Fonte: O autor**

Quando aplicado o hidrofóbico na superfície do vidro, observou-se a formação de uma gota (Figura 8(a)). Com auxílio do software Cooling Tech, consegue-se medir essa angulação, mostrada na Figura 8 (b).

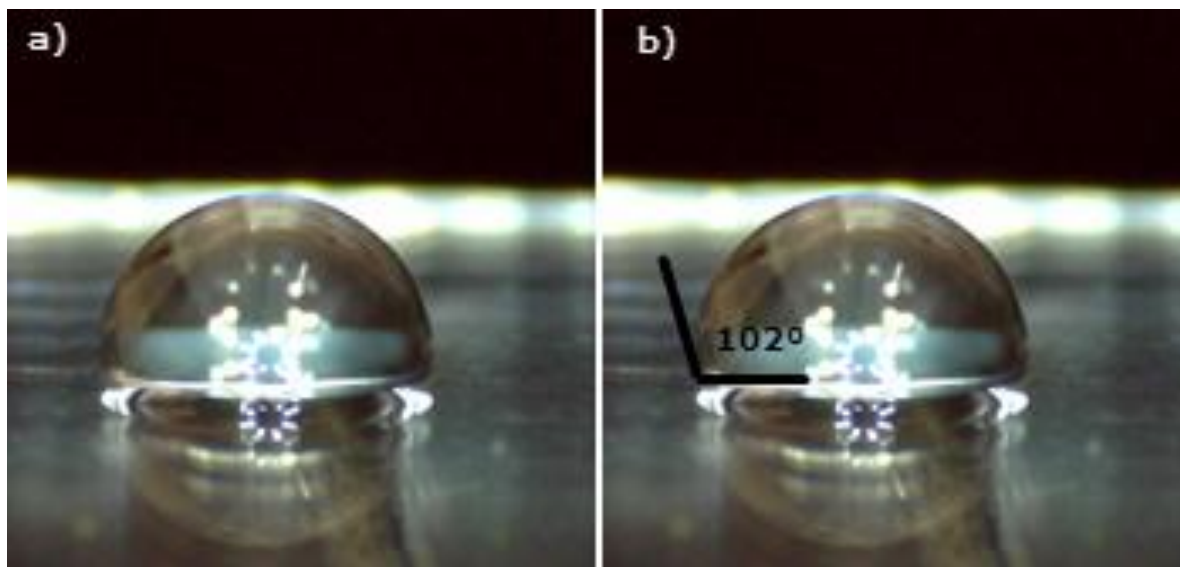


Figura 8 Gota de água sobre o hidrofóbico desenvolvido: (a) sem medida de ângulo; (b) com medida de ângulo.

Fonte: o autor

Para essa superfície, o ângulo de contato entre a gota e o sólido foi determinado em  $102^\circ$ . Nessa medida para o valor obtido tem-se que o regime de angulação do filme polimérico desenvolvido é super-hidrofóbico segundo a classificação mostrada na Figura 2.

Na Figura 9 (a) tem-se a gota depositada na superfície onde foi adicionado o *Water off*, e sua angulação medida na Figura 9 (b).

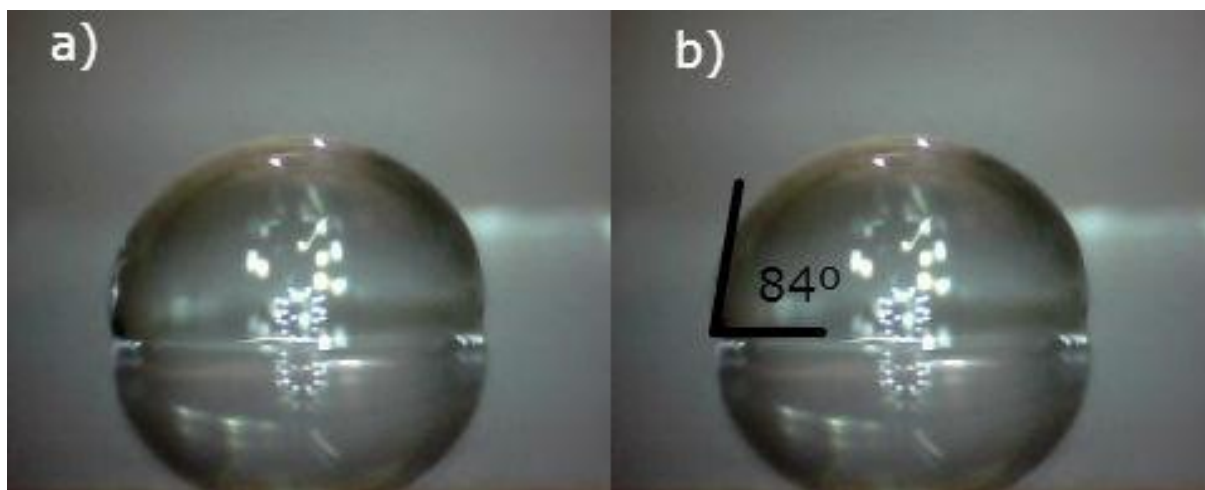


Figura 9 Gota de água sobre o produto *Water off*: (a) sem medida de ângulo; (b) com medida de ângulo.

Fonte: o autor



Com ângulo de contato obtido de aproximadamente  $84^\circ$ , e apresentando um regime de repelência hidrofóbico segundo a Figura 2.

Na Figura 10 (a) tem-se a gota depositada sobre o repelente *Waterlux*, e na Figura 10 (b) o ângulo da gota foi medido.

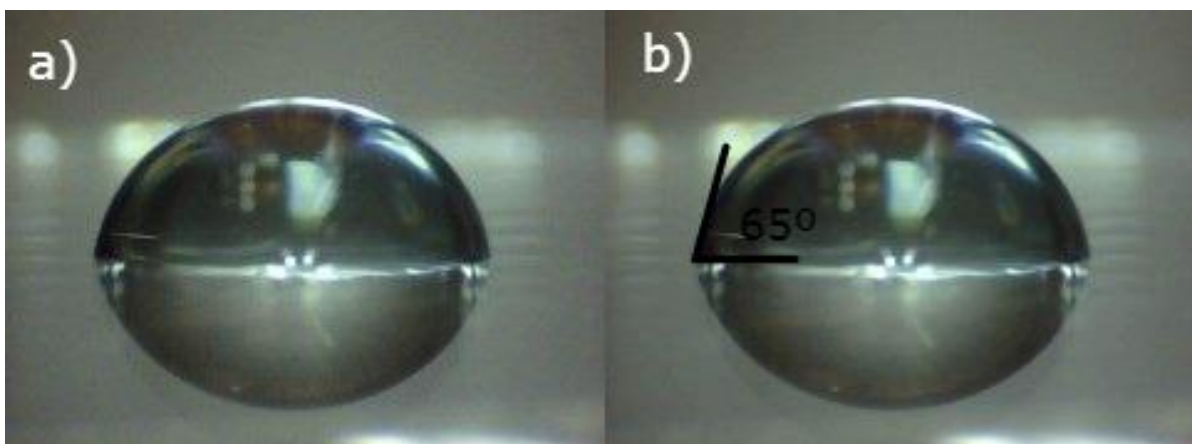


Figura 10 Gota de água sobre o produto *Waterlux* (a) sem medida de ângulo; (b) com medida de ângulo.

Fonte: o autor

Com valor de aproximadamente  $65^\circ$ , a gota encontra-se em um regime hidrofóbico segundo a Figura 1. A angulação obtida é menor do que para o hidrofóbico desenvolvido e o *Water off*.

Portanto o repelente que apresentou maior ângulo de contato da gota de água com a superfície foi o produto desenvolvido. A classificação de repelência para ele é super-hidrofóbico, superando nesse quesito os demais repelentes, que por ordem de hidrofobicidade são *Water off* e *Waterlux*.

#### 4.4 ÂNGULO DE ESCOAMENTO

O ângulo de escoamento para os hidrofóbicos foi obtido através do uso de um equipamento para medida de ângulo. A placa de vidro foi colocada ao lado do equipamento e submetida a inclinação, com a gota depositada sobre ela. Quando a gota inicia seu escoamento foram anotados os valores. Para o hidrofóbico

desenvolvido esse ângulo foi de 7°, para o *Water off*, o ângulo foi de 6° e para o *Waterlux*, o ângulo foi de 10°.

Esse ângulo obtido diz respeito ao momento em que a gota inicia seu movimento sobre a placa de vidro. A gota percorre toda a extensão do substrato até deixar a superfície. Apenas para o *Waterlux*, por algumas regiões onde a gota passava, deixava resquícios de líquido (pequenas gotículas); para os demais as gotas de água escorregavam uniformemente, garantindo assim a limpeza do substrato.

#### **4.5 FEG-SEM**

Através do FEG foi possível observar as microestruturas de cada hidrofóbico. Na Figura 11 (a), temos a micrografia do hidrofóbico desenvolvido; na Figura 11 (b) temos a micrografia para o hidrofóbico *Water off*; e para a Figura 11 (c) temos a micrografia para o hidrofóbico *Waterlux*.

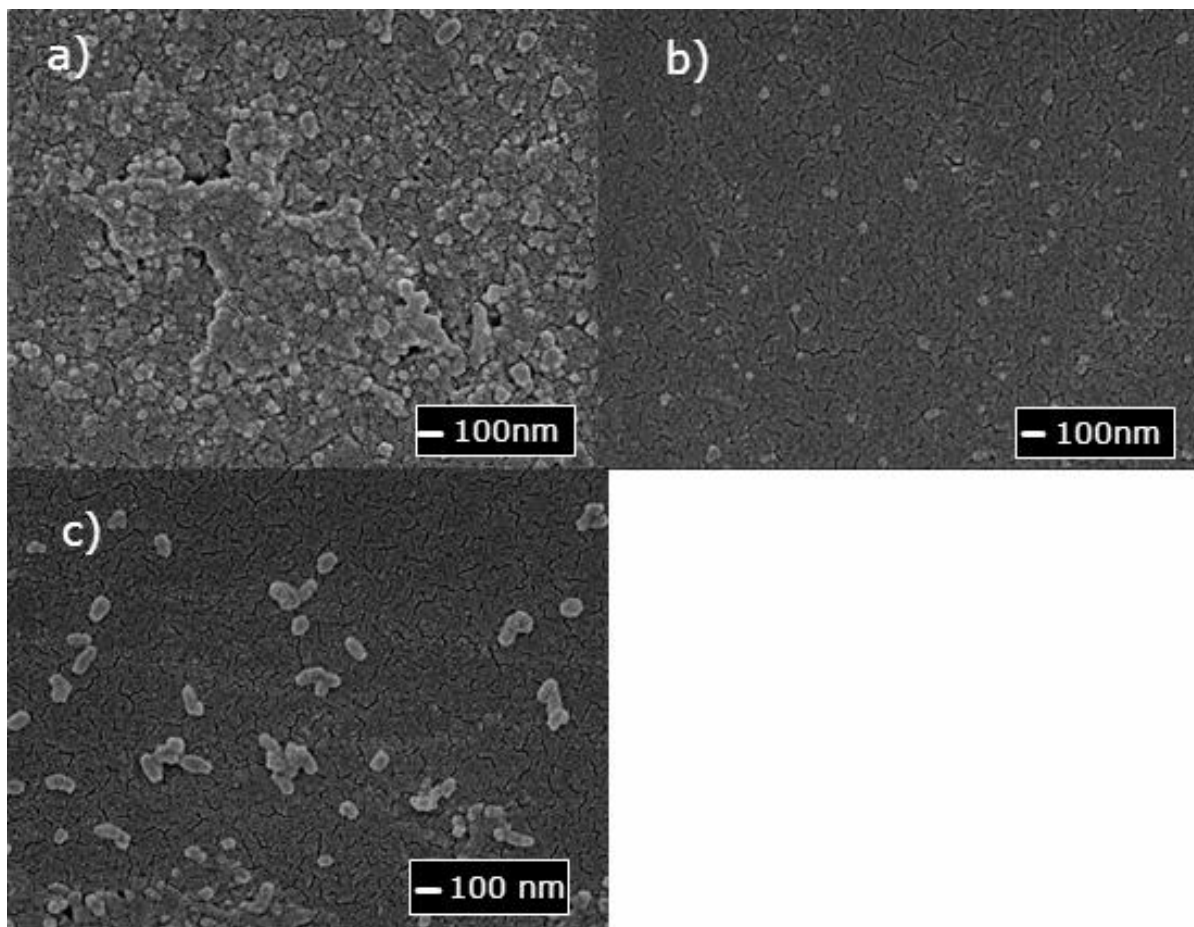


Figura 11 FEG dos hidrofóbicos: (a) hidrofóbico desenvolvido; (b) *Water off* ;(c) *Waterlux*.  
Fonte: o autor

Os três hidrofóbicos apresentaram a tendência de formação de uma macroestrutura repleta de irregularidades. Para o material desenvolvido, é possível observar regiões com maior número de irregularidades. Estas, por sua vez, são responsáveis pelo confinamento de ar, mantendo a gota “suspensa” na estrutura do filme, impedindo sua penetração, segundo o modelo de Cassie-Baxter. Isso faz com que o ângulo de contato entre a gota e o substrato seja maior, conferindo ao material caráter super-hidrofóbico e longevidade de cerca de 3 meses.

Para o *Water off* quase não se vê essas irregularidades, e a composição do produto contém várias matérias-primas, como tensoativo catiônico, etanol, álcool isopropílico, PIB e hexano. A utilização desses materiais, muitos deles com caráter polar reduz o tempo de vida do produto no substrato, sendo que o tempo de permanência do mesmo é de cerca de 2 semanas.

Para o *Waterlux*, é possível também observar algumas irregularidades, porém bem menos que para o material desenvolvido. A composição desse material é

polidimetilsiloxano, álcool isopropílico e ácido cítrico. Apesar do fabricante garantir o efeito hidrofóbico, o material não ocorreu de forma satisfatória, pois o ângulo de contato da gota com o substrato foi pequeno, o valor do ângulo de deslizamento é elevado e ainda a gota não escorre totalmente pela superfície, deixando partes da gota que deslizou pelo caminho. Após certo tempo com a gota depositada sobre a superfície, o líquido começa a se espalhou pelo substrato.

A microestrutura irregular, repleta de relevos variados assemelhasse a microestrutura de plantas, como apresentado na Figura 1. No entanto, a natureza consegue reproduzir isso de forma idêntica em todas as superfícies hidrofóbicas, enquanto que para a produção artificial dessa estrutura, ocorrem variações que dependem da aplicação, não conseguindo serem reproduzidas com extrema precisão, mesmo utilizando o mesmo produto.

Como é difícil reproduzir essas microestruturas em toda a extensão do substrato, é importantíssimo o uso de substâncias apolares na composição do hidrorrepelente. Quando a microestrutura formada não apresentar tantas irregularidades, o caráter do produto garantirá as propriedades hidrofóbicas.

Pode-se observar na Figura 11 que além de regiões onde o filme depositado apresenta irregularidades na estrutura, há também outras partes onde o filme parece mais uniforme. O fato é que essas regiões não deixam de ser hidrofóbicas, pois além da presença de irregularidades na estrutura do filme, outro fator também contribui para a hidrorrepelência, que é o uso de substâncias apolares para a formação do filme. Como a molécula da água é polar, e o filme formado é apolar, não ocorre uma interação entre os dois. Isso explica o fato das regiões que não apresentam irregularidade manterem sua repelência, como mostrado na Figura 11.

Há também nas Figuras 11 algumas trincas no filme, mas que visualmente não interferem na fisionomia do vidro e, funcionalmente, não interferem no escoamento das gotas.

As microscopias eletrônicas de varredura permitiram analisar as imagens perpendiculares dos filmes, como mostra as Figuras 12 (a) para o hidrofóbico desenvolvido; 12 (b) para o *Water off*; e 12 (c) para o *Waterlux*.

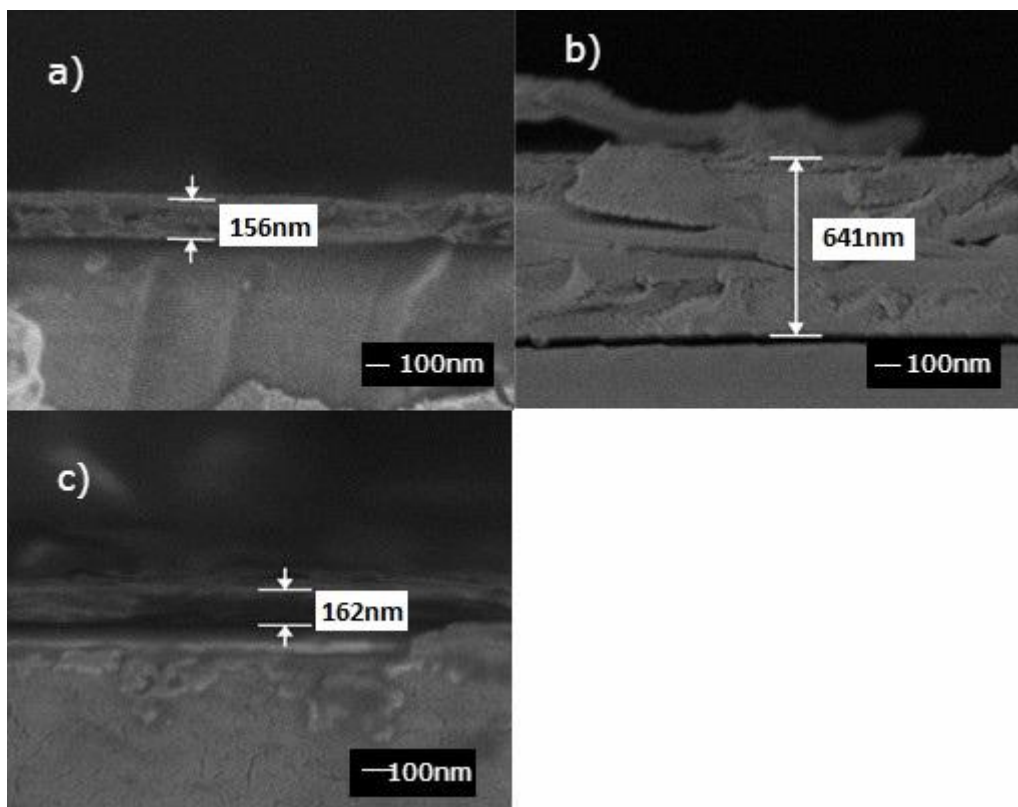


Figura 12 FEG perpendicular dos hidrofóbicos: (a) hidrofóbico desenvolvido; (b) *Water off*; (c) *Waterlux*  
 Fonte: o autor

Constatou-se que o filme formado na Figura 12 (a), está distribuído de maneira uniforme por todo o substrato, garantindo assim o efeito hidrofóbico em toda a extensão do vidro. Essa uniformidade também é visível na fig 12 (c).

Para o produto *Water off*, na Figura 12 (b) o filme formado é extremamente irregular, podendo não garantir as propriedades adequadas a toda extensão do substrato. Também observou-se que a aderência do filme ao substrato não aparentou ser tão eficaz, o que pode reduzir a longevidade do produto.

#### 4.6 DURABILIDADE

Após disposição da gota de água sobre o hidrofóbico *Waterlux*, notou-se que esta espalhava-se pela superfície pouco tempo após a aplicação, considerando assim uma durabilidade nula.

Para o hidrofóbico *Water off*, a durabilidade sobre a superfície vítrea é de duas semanas após exposição as interpéries. Finalmente, o hidrofóbico desenvolvido manteve suas propriedades quando submetido a ação externa por 3 meses.

A durabilidade é um fator de grande interesse, pois se for necessário aplicar o produto por um número menor de vezes, há economia com compra de material, e conseqüentemente o consumidor não despendirá de seu tempo para efetuar novas aplicações.

#### 4.7 COMPARAÇÃO ENTRE HIDROFÓBICOS

Na quadro 1, é apresentada algumas das características específicas de cada produto hidrofóbico estudado.

HIDROFÓBICO	DESENVOLVIDO	<i>WATER OFF</i>	<i>WATERLUX</i>
<b>TOXIDADE MATÉRIA-PRIMA</b>	Contém nitrobenzeno que é tóxico.	Contém hexano que é tóxico.	Não contém nenhuma matéria-prima tóxica.
<b>APLICAÇÃO</b>	Aplicação padrão e simples		
<b>TEMPO DE SECAGEM</b>	Aproximadamente 3 minutos.	Aproximadamente 3 minutos.	Aproximadamente 3 minutos.
<b>ÂNGULO DE CONTATO</b>	102°	84°	65°
<b>ÂNGULO DE ESCOAMENTO</b>	7°	6°	10°
<b>TRANSPARÊNCIA</b>	Sim	Sim	Sim
<b>DURABILIDADE</b>	3 meses	2 semanas	A gota espalha após certo tempo de aplicação.

Quadro 1 Comparação entre hidrofóbicos  
Fonte: o autor

## 5. CONCLUSÃO

Com esse trabalho foi possível desenvolver uma nova composição repelente capaz de atuar como substância hidrofóbica.

Os resultados desse novo produto pode ser comparado com produtos que vem sendo comercializados como o *Water off* e o *Waterlux*.

Através das análises de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), foi possível constatar que o hidrofóbico que mais se aproximou microscopicamente dos modelos teóricos de hidrofobicidade aceitos atualmente foi o desenvolvido neste trabalho.

As micrografias com maior quantidade de irregularidades na microestrutura, as quais são responsáveis pelo confinamento de ar e conseqüente aumento do ângulo de contato do líquido com o substrato, são referentes a composição desenvolvida neste trabalho.

A aderência ao substrato, que indica uma maior durabilidade do produto sobre o substrato depositado., também é referente a esta nova composição.

Todos os materiais estudados aderiram com facilidade ao substrato, sendo de fácil aplicação e rápida secagem, proporcionando ao substrato vítreo repelência a água e vapores, proteção do substrato e garantindo a transparência do mesmo.

O hidrorrepelente *Waterlux* deixou a desejar em vários quesitos, como ângulo de contato, ângulo de escoamento e eficiência de escoamento e tempo de durabilidade do produto sobre o substrato.

Quando comparam-se custos, os hidrorrepelentes que já estão no mercado apresentam valores de venda semelhantes e o custo de produção permite que a composição desenvolvida tenha valor competitivo no mercado.

Esta nova composição apresentou as melhores características hidrofóbicas comparadas aos demais produtos, como ângulo para iniciar o rolamento da gota pequeno; ângulo de molhabilidade alto, reduzindo o contato da água com a superfície; durabilidade elevada do produto sobre o substrato, o que gera uma redução quanto ao número de aplicações sobre o vidro para se obter o efeito hidrofóbico desejado.

## SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Através do uso de outras técnicas de visualização da microestrutura do filme, é possível avaliar detalhes sobre o relevo e aderência do filme e com isso compreender com maior precisão as propriedades hidrorrepelentes. Uma dessas técnicas é a utilização de microscópio de força atômica, o qual é utilizado para estudo da morfologia das superfícies poliméricas, possibilitando o exame de características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica.

Pode-se estudar outras aplicações para os hidrorrepelentes, envolvendo tecidos e outras superfícies, nas quais o relevo formado pelas fibras já apresenta por si só microcavidades capazes de repelir líquido.

A fim de avaliar a toxicidade do produto desenvolvido, é possível fazer uma análise do ciclo de vida, podendo concluir sobre o impacto ao ecossistema e ao ser humano.



## REFERÊNCIAS

BUTT, H. GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**, p. 1-261, 2013.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-clearing, low adhesion, and drag reduction. **Process in Materials Science**, v.56, n.1, p.1-108, 2011.

CASSIE, A.B.D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v.40, p.546-551, 1944.

ERAL, H.B.; MANNETJE, D.J.C.M.; OH, J.M. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. **Colloid and Polymer Science**, v.291, n.2, p. 247-260, 2012.

GAO, L.; MCCARTHY, T.J. Contact angle hysteresis explained. **Langmuir:the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 22, n. 14, p. 6234-6237, 2006.

GU, C.; ZHANG, J.; TU, J. A strategy of fast reversible wettability and superhydrophobicity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.352, n.2, p. 573-579, 2010.

HE, S. Preparation and properties of ZnO nanostructures by electrochemical anodization method. **Applied Surface Science**, v. 256, n.8, p. 2557-2562, 2010.

HOU, W.; MU, B.; WANG, Q. Studies on wettability of polypropylene/methyl-silicone composite film and polypropylene monolithic material. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 327, n.1, p.120-124, 2008.

HOZUMI, A. et al. Preparation of transparent water-repellent films by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition. **Journal of Materials Science**, v.32, p. 4253-4259, 1997.

HOZUMI, A.; CHENG, D.F.; YAIHASHI, M. Hydrophobic/superhydrophobic oxidized metal surfaces showing negligible contact angle hysteresis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.353, n.2, p.582-587, 2011.

HUANG, F et al. Surface functionalization of silk fabric by PTFE sputter coating. **Journal Materials Science: Polymer fibers**, v.42, p.8025-8028, 2007.

JINDASUWAN, S. et al. Surface characteristics or water-repellent polyetiletrolyte multilayer films containing various silica contents. **Thin Solid Films**, v.517, n.17, p.5001-5005, 2009.

KARTHICK, B.; MAHESHWARI,R. Lotus-Inspired Nanotechnology Applications. **Resonance**, v.13, p. 1141–1145, 2008.

KONG, L. et al. Preparation and characterization of slice-like  $Cu_2OH_3NO_3$  superhydrophobic structure on copper foil. **Applied Surface Science**, v. 254, n.22, p.7255-7258, 2008.

LATTHE, S.S. et al. Recent process in preparation of superhydrophobic surfaces:a review. **Journal of Surfaces Engeneered Materials and Advanced Technology**, v.2, p.76-94, 2012.

LI, S.; ZHANG, S.; WANG, X. Fabrication of superhydrophobic cellulose-based materials through a solution-immersion process. **Langmuir**, v.24, n.10, p.5585-5590, 2008.

LIU, H. et al. Preparation of superhydrophobic coatings on zinc as effective corrosion barriers. **Applied Materials and Interfaces**, v.1, n.6, p. 1150-1153, 2009.

LIU, K.; TIAN, Y.; JIANG, L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Desing, fabrication and application. **Process in Materials Science**, v.58, n.4, p.503-564, 2013.

MARTINES, E. et al. Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. **Nano letters**, v.5, n.10, p. 2097-2103, 2005.

MENG, H. et al. Facile means of preparing superhydrophobic surfaces on common engineering metals. **The Journal of Physical Chemistry C**,v.112, nº 30, p. 11454-11458, 2008.

NAKAJIMA, A. Desing of hydrophobic surfaces for liquid droplet control. **NPG Asia Materials**, v.3, n.5, p. 49-56, 2011.

NOSONOVSKY, M.; BRUSHAN, B. Superhydrophobic Surfaces and Engineering Applications: non-adhesion, energy, green engineering. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.14, n.4, p. 270-280, 2009.

NUNES, B.M.F. Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iônica: estudo da molhabilidade. 2008. 66. Dissertação de mestrado Engenharia de Materiais- Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa ,2008.

OLIVEIRA, M.R.S. Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litográficas. 2011. 106. Tese Doutorado Engenharia Elétrica - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

PAN, L.; DONG, H.; BI, P. Facile preparation of superhydrophobic copper surface by  $HNO_3$  Etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication. **Applied Surface Science**, v.257, n.5, p.1707-1711, 2010.

PEREIRA, A. P. et al. Efeito Lotus. 2010. 20. Mestrado Integrado em Engenharia Química. Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, 2010.

QI, D. et al. Simple approach to wafer-scale self-cleaning antireflective silicone surfaces. **Langmuir**, v. 25, n.14, p. 7769-7772, 2009.

SAWHNEY, A.P.S. et al. Modern Applications of nanotechnology in textiles. **Textile Research Journal**, v. 78, n. 8, p.731-739, 2008.

SHENG, Y.J.; JIANG, S.; TSAO, H.K. Effects of geometrical characteristics of surface roughness on droplet wetting. **The journal of chemical physics**, v.127, n. 23, p.234704-1 - 234704-7, 2007.

SNOEIJER, J.H.; ANDREOTTI, B. A microscopic view on contact angle selection. **Physics of Fluids**, v.20, n.5, 2008.

VERPLANCK, N. et al. Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces. **Nanoscale Research Letters**, v.2, n.12, p.577-596, 2007.

VILCNIK, A. et al. Structural properties and antibacterial effects of hydrophobic and oleophobic sol-gel coatings for cotton fabrics. **Langmuir**, v.25, p.5869, 2009.

WENZEL, R.N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.28, p. 988-994, 1936.

WU, J. et al. Fabrication of a superhydrophobic surfaces with double-scale roughness. **Materials Letters**, v.64, n.11, p. 1251-1253, 2010.

XU, B.; CAI, Z.S. Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics vi a wet chemical route and hydrophobic modification. **Applied Surface Science**, v.254,n.18, p. 5899-5904, 2008.

YANG, F.; HLAVACEK, V. Improvement of PVC wearability by addition of additives. **Powder Technology**, v.103, n.2, p. 182-188, 1999.

ZHAO, Y. et al. Superhydrophobic cotton fabric fabricated y electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy. **Applied Surface Science**, v.256, n.22, p.6736-6742, 2010.

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