



UNIVERSIDADE
DO ESTADO DE MINAS GERAIS



ESCOLA DE DESIGN

DESIGN E SUSTENTABILIDADE:

Desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas em cerâmicas para a aplicação na construção civil através da deposição de recobrimentos sustentáveis

Tese de doutorado

Linha 1: Tecnologia, Materiais e Ergonomia

Aluna: Liliane Cruz Gomes de Sousa Santos

Orientadora: Prof^a Dr^a Eliane Ayres
Belo Horizonte, 05 de agosto de 2021

Liliane Cruz Gomes de Sousa Santos

DESIGN E SUSTENTABILIDADE:

**Desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas em cerâmicas
para a aplicação na construção civil através da deposição de
recobrimentos sustentáveis**

Tese apresentada à Universidade do Estado de Minas Gerais no Programa de Pós graduação em Design como parte integrante dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Design.

Área de concentração: Tecnologia, Materiais e Ergonomia.

Orientadora: Profa. Dr^a Eliane Ayres

Belo Horizonte, 05 agosto 2021

S237 Santos, Liliane Cruz Gomes de Sousa

Design e Sustentabilidade: Desenvolvimento de superfície super-hidrofóbicas em cerâmicas para aplicação na construção civil através de decomposição de recobrimentos sustentáveis. [Manuscrito] / Liliane Cruz Gomes de Sousa Santos - Belo Horizonte, 2021.

131f.: il. color. fots. Grafs

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Eliane Ayres

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade do Estado de Minas Gerais – UÊMG - como requisito para a obtenção de grau de Doutorado em Design.

1. Sustentabilidade 2. Ecodesign. 3. Cêramica. 4. Autolimpeza. I. Ayres, Eliane. II. Universidade do Estado de Minas Gerais. III. Título.

CDU - 7,05

DESIGN E SUSTENTABILIDADE: Desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas em cerâmicas para a aplicação na construção civil através da deposição de recobrimentos sustentáveis.

Autora: Liliane Cruz Gomes de Souza Santos

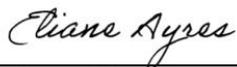
Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final para a obtenção do título de Doutora em Design no Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade do Estado de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 05 de agosto de 2021.

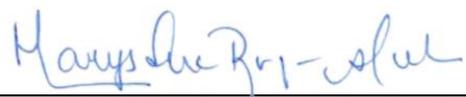

Rita A. C. Ribeiro
Coordenadora Mestrado e Doutorado
MASP 1231056-1
ESCOLA DE DESIGN - UEMG

Prof^a. Rita Aparecida da Conceição Ribeiro
Coordenadora do PPGD

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Eliane Ayres, Dra.
Orientadora
Universidade do Estado de Minas Gerais



Prof^a. Marys Lene Braga Almeida, Dra.
Universidade Federal de Minas Gerais



Prof. Artur Caron Mottin, Dr.

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Prof^a. Sebastiana Luiza Bragança Lana, Dra.

Universidade do Estado de Minas Gerais



Prof^a. Caroline Salvan Pagnan, Dra.

Universidade do Estado de Minas Gerais

A Deus, sempre presente em minha vida.

À minha família que é o meu pilar.

AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Eliane Ayres pelo carinho, amizade, companhia, ensinamentos e orientação.

À UEMG por me propiciar participar desta pesquisa.

Ao Professor Rodrigo Lambert Oréfice - UFMG, por permitir a utilização dos seus equipamentos e laboratórios.

Aos Amigos Monique Cotrim, Orlando Gama, Clara Trindade, Sarah Souza e Daniel Gamarano pela constante prontidão em me ajudar.

Aos meus filhos Paula e Pedro e ao meu marido Rubens, pelo carinho paciência e sabedoria para me ajudar nas horas de aperto.

Aos meus pais, pelo amor incondicional e por sempre acreditarem em mim.

A minhas irmãs pelo apoio.

Ao Mauro Weber, pela ajuda.

À coordenação da Pós Graduação em Design pela ajuda e orientação.

Ao funcionário Rodrigo, pela sua eficiência e prontidão.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica e Tecnológica Desenvolvimento Rural (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), a Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

"Failure is not an option"

Gene Kranz

RESUMO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas vem recebendo atenção cada vez maior devido às potenciais propriedades que podem ser incorporadas à superfície de metais, vidros, cerâmicas e polímeros, como por exemplo, superfícies autolimpantes. O chamado Ecodesign é um método de projetar novos produtos, em uma perspectiva ecologicamente correta, que impeça ou diminua os impactos ambientais dos produtos. A proposta da presente pesquisa é desenvolver um produto orientado para a sustentabilidade para recobrimento de substratos cerâmicos, de forma a se alcançar superfícies super-hidrofóbicas, utilizando produtos derivados de fontes renováveis, em substituição aos produtos comumente utilizados para essa finalidade. O substrato usado neste estudo foi o azulejo queimado sem vitrificação. Com o objetivo de controlar a rugosidade nas superfícies, foram sintetizadas dois tipos de sílica: a sílica de arroz (rh-SiO₂) e a sílica mesoporosa (m-SiO₂). Essas duas sílicas foram sintetizadas, juntamente com a sílica fumada (f-SiO₂), adquirida pronta, foram aplicadas nas superfícies dos substratos. Para um melhor nivelamento e uniformidade das dispersões das sílicas em suas superfícies, foi aplicada uma camada de sacrifício utilizando um solvente natural (limoneno) e um polímero de baixa tensão superficial (EPS). As amostras foram hidrofobizadas com três hidrofobizantes provenientes de fontes naturais: ácido esteárico (STA), óleo de mamona hidrogenado (HCO) e breu (BR). Para comparação, um hidrofobizante comercial (Dynasytan®), comumente utilizado para este fim, foi empregado nas amostras-controle. O melhor resultado obtido para o ângulo de contato foi 161° utilizando o Dynasytan® em conjunto da sílica de arroz (rh-SiO₂). Um ângulo de contato de 151° foi obtido com os produtos alternativos e totalmente sustentáveis sílica de arroz (rh-SiO₂) e óleo de mamona hidrogenado (HCO). Este resultado pode ser considerado promissor quanto à utilização de materiais alternativos para a criação de superfícies super-hidrofóbicas.

Palavras-chave: Sustentabilidade, Ecodesign, Cerâmicas, Autolimpeza

ABSTRACT

In recent years, the development of superhydrophobic surfaces has received increasing attention due to the potential properties that can be incorporated into the surface of metals, glass, ceramics and polymers, such as self-cleaning surfaces. The so-called Ecodesign is a method of designing new products, in an ecologically correct perspective, which prevents or reduces the environmental impacts of products. The purpose of this research is to develop a sustainable product for coating ceramic substrates, to achieve super-hydrophobic surfaces, using products derived from renewable sources, replacing the products commonly used for this purpose. The substrate used in this study was the fired tile without glazing. To control surface roughness, two types of silica were synthesized: rice silica (rh-SiO₂) and mesoporous silica (m-SiO₂). These two synthesized silicas, together with fumed silica (f-SiO₂), purchased ready-made, were applied to the substrate surfaces. For a better leveling and uniformity of silica dispersions on their surfaces, a sacrificial layer was applied using a natural solvent (limonene) and a low surface tension polymer (EPS). The samples were hydrophobized with three hydrophobizing agents from natural sources: stearic acid (STA), hydrogenated castor oil (HCO) and rosin (BR). For comparison, a commercial hydrophobizer (Dynasylan®), commonly used for this purpose, was used in the control samples. The best result obtained for the contact angle was 161° using Dynasylan® together with rice silica (rh-SiO₂). A contact angle of 151° was obtained with the alternative and fully sustainable products rice silica (rh-SiO₂) and hydrogenated castor oil (HCO). This result can be considered promising for the use of alternative materials for the creation of super-hydrophobic surfaces.

Keywords: Sustainability, Ceramic, Self-cleaning.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Efeito autolimpante em uma superfície hidrofóbica. As gotas, por exemplo de chuva, escorrem pela superfície levando consigo os grãos e poeira que estejam pelo caminho.	3
Figura 2 - Fatores que impactam nos processos de design.....	10
Figura 3 - Sistema biomimético inspirado na alça de Henle.....	13
Figura 4 - Sistema biomimético inspirado na alça de Henle.....	14
Figura 5 - Comportamento responsivo da pinha à variação da umidade. a) úmida e fechada e b) seca e aberta.	17
Figura 6 - Protótipos de fachada responsiva a variação na umidade.	17
Figura 7 - Estrutura hierárquica na superfície da Flor de Lótus.	18
Figura 8 - Medida de ângulo de contato na interface gota, líquido, vapor.	21
Figura 9 - Gota no estado de Wenzel.....	23
Figura 10: Gota no estado de Cassie-Baxter.	23
Figura 11 - Ângulo de deslizamento.	25
Figura 12 - Superfície modificada com estruturas hierárquicas. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	28
Figura 13 - Imagens ópticas de uma gotícula de água em uma superfície padronizada com uma linha definida pelo usuário com tamanho de etapa de 1,0 mm (a) antes do revestimento por imersão e (b) após o revestimento por imersão e em uma superfície definida pelo usuário superfície modelada em grade com tamanho de etapa de 1,0 mm (c) antes do revestimento por imersão e (d) após o revestimento por imersão.	31
Figura 14 - Resultados da molhabilidade nas amostras impressas em 3D com padrões de linha definidos pelo usuário após o revestimento por imersão: (a) ângulos de contato, (b) ângulos de deslizamento.....	32
Figura 15 - a) Casca de arroz, b) cinzas da casca de arroz, c) sílica.	37
Figura 16- a) Estrutura triglicerídeos e b) Estrutura química ácido rinoleico.	38
Figura 17- Fotografia de uma gota de água depositada em superfície super-hidrofóbica.....	41
Figura 18- Estrutura ácido abiético.....	43

Figura 19 – Estrutura do Limoneno.	45
Figura 20 - Processo dip-coating: 1- Imersão, 2-Emersão, 3-Deposição e Drenagem, 4-Evaporação.	48
Figura 21 - Diagrama representativo de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura convencional.	49
Figura 22 - Espectro eletromagnético.....	50
Figura 23 - Molhabilidade de uma superfície de acordo com o seu ângulo de contato.....	52
Figura 24 - Esquema do funcionamento do difratograma.....	53
Figura 25 - Índices de Miller de planos comuns na base cúbica.	54
Figura 26 - Difratograma do cristal de NaCl com indicação de seus respectivos índices de Miller.	54
Figura 27 - Método espectrofotométrico.....	55
Figura 28 - Gráfico de refletância espectral.....	55
Figura 29 - Metodologia do Design de Engenharia.....	57
Figura 30 - Procedimento Experimental.	62
Figura 31 - Preparação dos substratos. [1] Marcação; [2] Corte; [3] Lavagem; [4] Secagem a 200°C.....	63
Figura 32 - Preparação da camada de sacrifício. [1] Agitação da mistura EPS/limoneno com concentração 40% m/v; [2] Aplicação com pincel na superfície do substrato.	63
Figura 33 - Representação simplificada da sequência de preparação das sílicas mesoporosas (m-SiO ₂). [1] Mistura TEOS/CTAB; [2] Agitação com aquecimento a 40°C; [3] Secagem em estufa a 80°C; [4] Sílica mesoporosa.	64
Figura 34 - Representação simplificada da sequência de preparação das sílicas de arroz (rh-SiO ₂), (m-SiO ₂). Fonte: A autora, 2021.....	65
Figura 35 - Etapas de deposição das sílicas nas superfícies: [1] Dispersão; [2] Pulverização; [3] Tratamento térmico a 550 °C para aglutinação das partículas de sílica. Fonte: A autora, 2021.....	66
Figura 36 - Hidrofobização das amostras com (PFDTs, STA, BR) por imersão [1] e secagem à temperatura ambiente [2]. Fonte: A autora, 2021.	67

Figura 37 - Hidrofobização com (HCO) por imersão na solução a uma temperatura de 60 °C e secagem à temperatura ambiente [2].	68
Figura 38 - Sílica derivada de cinza de casca de arroz logo após a lixiviação com HCl.	72
Figura 39 - (a) Sílica como recebida (b) Após a lixiviação com HCl e depois do tratamento térmico a 650 °C.	72
Figura 40 -Silicato de sódio (a) e sílica-gel (b), após reação com hidróxido de sódio e acidificação com ácido sulfúrico, respectivamente.	74
Figura 41 -Sílica rh-SiO ₂ conforme foi caracterizada e aplicada.	74
Figura 42c - Imagem de MEV: Sílica de arroz (rh-SiO ₂).	77
Figura 43b - Imagem de MEV: substrato cerâmico recoberto com camada de sacrifício (CCS).	78
Figura 44 - Imagens de MEV do substrato recoberto com: (a) rh-SiO ₂ (b) m-SiO ₂ e (c) f-SiO ₂ .	79
Figura 45 - Imagem de MEV da amostra SCS rh-SiO ₂ / STA.	80
Figura 46 - Imagem de MEV CCS rh- SiO ₂ / STA.	80
Figura 47 - Imagem de MEV SCS rh-SiO ₂ / HCO (a) e detalhes das nano fibras do HCO (b).	81
Figura 48 - Imagem de MEV CCS rh-SiO ₂ / HCO.	82
Figura 49 - Imagem de MEV CCS rh-SiO ₂ / BR.	82
Figura 50 - Imagem de MEV CCC rh-SiO ₂ / BR.	83
Figura 51 a e b mostram os espectros de FTIR correspondentes ao silicato intermediário e do produto final (rh-SiO ₂).	83
Figura 52 Difractograma de raios X (DRX) da sílica obtida.	84
Figura 53- Diagrama para o espaço de cores CIELAB/L*a*b*.	91
Figura 54 - Diferença de cor (ΔE*) entre os substratos cerâmicos recobertos e o substrato puro (padrão).	92
Figura 55 - Efeitos principais para ângulo de contato.	94
Figura 56 - Interações para o ângulo de contato.	95
Figura 57 - Sugestões de paginação do produto.	97
Figura 58 - Produto no formato 5cmx5cm aplicado em uma fachada.	98

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Procedimentos realizados para a obtenção das amostras experimentais da pesquisa.....	59
Tabela 2- Procedimentos realizados para a obtenção das amostras-controle.....	60
Tabela 3 - Medidas de ângulo de contato com a água (amostras-controle)	85
Tabela 4 - Medidas de ângulo de contato com a água das amostras hidrofobizadas com STA (SCS).	87
Tabela 5 - Medidas de ângulo de contato com a água das amostras hidrofobizadas com HCO (SCS)	87
Tabela 6 - Medidas de ângulo de contato com a água das amostras hidrofobizadas com breu (SCS).....	88
Tabela 7 - Medidas de ângulo de contato com a água das amostras hidrofobizadas com STA (CCS).....	89
Tabela 8 - Medidas de ângulo de contato das amostras hidrofobizadas com HCO (CCS)	90
Tabela 9 - Medidas de ângulo de contato das amostras hidrofobizadas com breu (CCS)	90
Tabela 10- <i>Worksheet</i> (matriz) fornecido pelo Minitab® com as combinações e número mínimo de experimentos. A - camada de sacrifício, B - Tipo de sílica, C- Hidrofobizante.	93
Tabela 11 - Informações dos fatores.	94

LISTA DE ABREVIATURAS

AEA	<i>American Electronics Association</i>
AlCl ₃	Cloreto de alumínio
BET	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
BR	Breu
CCS	Com camada de sacrifício
CMC	Carboximetil celulose
CN	Nanocristais de celulose
DfE	<i>Design for Environment</i>
DRX	Difratometria de raios X
EPS	Poliestireno expandido
EUA	Estados Unidos da América
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
f-SiO ₂	Partículas de sílica fumada
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GRAS	<i>Generally recognized as safe</i>
HCO	Óleo de Mamona Hidrogenado
K/S	Solidez da cor
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
m-SiO ₂	Partículas de sílica mesoporosa
NP	Nanopartículas
NP Ag	Nanopartículas de prata
NP SiO ₂	Nanopartículas de sílica
PLA	Poliácido láctico
PEG	Polietileno glicol
PFDTs	<i>1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrimetoxissilano</i>
PS	Poliestireno
RHA	Cinza proveniente da queima da casca de arroz
rh-SiO ₂	Partículas de sílica da casca de arroz
SCS	Sem camada de sacrifício
STA	Ácido esteárico

TEOS	Tetraetoxissilano
TPLA	Ácido poliláctico
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de zinco
ΔE	Varição total de cor
θ	Ângulo de contato de Young

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.2. Objetivos	5
Objetivo geral	5
Objetivos específicos	5
1.3. Justificativa	6
1.4. Estrutura da tese	6
2. Revisão Bibliográfica	8
2.1. Ecodesign	8
2.2. Interseção entre Design e Engenharia	9
2.3. Sustentabilidade na construção civil	12
2.4. Design e biomimética	15
2.5. Criação de superfícies superanfifóbicas	20
2.6. Alternativas sustentáveis para revestimentos super-hidrofóbicos	32
2.6.1. Sílica da casca de arroz	33
2.6.2. Óleo de Mamona hidrogenado (Rícino)	38
2.6.3. Ácido esteárico (STA)	41
2.6.4. Breu	43
2.6.5. Poliestireno e limoneno	44
2.7. Método Sol-Gel de deposição de filmes finos	47
2.7.1. Processo Dip-Coating	48
2.8. Técnicas de Caracterização	48
2.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
2.8.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	50
2.8.3. Medidas de ângulo de contato	52
2.8.4. Difratometria de raios X (DRX)	52
2.8.5. Avaliação da mudança de coloração (ΔE^*)	54
2.8.1. Método BET - Teoria de adsorção multimolecular	56
3. Metodologia	57

3.1. Visão geral da pesquisa experimental	58
3.2. Procedimento Experimental	62
3.3. Caracterizações	68
3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	68
3.3.1. Difração de raios X (DRX)	69
1.3.4. Ensaio de sorção gasosa	69
3.3.2. Medidas de ângulo de contato	69
3.3.1. Avaliação da mudança de cor (ΔE^*)	69
4. Resultados e discussão	71
4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	83
4.3. Difração de raios X (DRX)	84
4.4. Medidas de ângulo de contato	85
4.5. Avaliação da mudança de coloração (ΔE)	91
4.6. Análise estatística	93
4.6.1. Tabela do Experimento	93
4.6.2. Informações dos Fatores	94
4.7. Desenvolvimento do produto	96
5. Conclusões	99
5.1. Propostas de continuidade da pesquisa	101
6. Referências	103

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Em um processo de criação de um produto, é necessário atentar-se para aspectos além da estética. De um modo geral, as pesquisas para o desenvolvimento de produtos têm como objetivo escolher materiais que sejam funcionais e possuam facilidade e baixo custo no processo de produção.

A interação entre a engenharia e o design alia a criatividade e a técnica, permitindo a otimização dos processos e desenvolvendo produtos que atendam melhor às necessidades dos usuários. A metodologia que trata da interação entre o design e a engenharia é denominada "*Creative Engineering Design Process*", que consiste em uma sequência de ações que determinam um fluxo de trabalho (BARCELOS *et al.*, 2016). Nessa metodologia, para facilitar a visualização do processo, são utilizados fluxogramas que são desenvolvidos de acordo com os objetivos que se deseja alcançar. Assim, o processo é abordado de forma holística, visualizando-se problemas e soluções como um todo, e de forma sistêmica gerando-se etapas cíclicas. A engenharia e o design atuam na relação entre o homem e o meio. Os designers focam mais nas condições fisiológicas, psicológicas e sociais, enquanto os engenheiros trabalham os aspectos orgânicos, físicos, químicos e econômicos. Desta forma, pode-se dizer que o design considera os aspectos estéticos e perceptíveis próprios da natureza humana para o desenvolvimento de produtos, e a engenharia utiliza-se da tecnologia para o desenvolvimento desses produtos.

Outro fator a ser observado no processo produtivo, é o uso de tecnologias limpas para se reduzir os impactos ambientais negativos e a preservação dos recursos naturais. O Ecodesign é uma metodologia que trabalha de modo a projetar novos produtos de orientados para a sustentabilidade ambiental. Na bibliografia de Manzini *et al.*, (2008) encontram-se sugestões para se atingir os objetivos do Ecodesign:

[...] O conceito de ciclo de vida, que aqui introduzimos, refere-se às trocas (*input* e *output*) entre o ambiente e o conjunto dos processos que acompanham o ‘nascimento’, ‘vida’ e ‘morte’ de um produto.” (MANZINI; VEZZOLI, 2008, p. 91)

E, segundo Kiperstok, (2002):

[...] os caminhos para a não geração de resíduos são vários: devemos repensar as matérias primas que utilizamos e rever os processos de fabricação, discutindo porque estes geram perdas de material e energia, e considerando se algumas dessas perdas, devidamente processadas, não seriam insumos para outros processos [...] Todas essas ações resultariam na Prevenção da Poluição [...](KIPERSTOK 2002, p. 34)

O estudo de superfícies tem despertado grande interesse nas áreas acadêmica e industrial nas últimas décadas (MOTLAGH *et al.*, 2015). Do ponto de vista de sua superfície, um material pode ser classificado como hidrofóbico ou hidrofílico, de acordo capacidade de molhamento de sua superfície em manter contato com a água, em decorrência de interações intermoleculares. Essa propriedade é a molhabilidade do material. Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SINS, 2019), no Brasil são consumidos, em média, 153,9 litros de água tratada por habitante por dia. Superfícies repelentes à água (ou hidrofóbicas) podem se tornar autolimpantes, tendendo a manter o objeto limpo, diminuindo o consumo de água e reduzindo o uso de detergentes. Na construção civil, esses materiais são muito procurados principalmente para revestimento de fachadas em locais onde a limpeza é de difícil acesso.

Materiais com estas características podem ser considerados orientados para a sustentabilidade ambiental, pois são capazes de atenuar alguns efeitos da poluição urbana, impedindo que as superfícies de casas, prédios, túneis, etc. retenham fuligem, melhorando a segurança e a qualidade de vida (RAIMONDO *et al.*, 2015). O seu uso promove a redução da necessidade de limpeza e a consequente deterioração das superfícies, por exemplo de monumentos históricos. Vidros

hidrofóbicos são de grande utilidade na construção civil, na indústria automobilística, aeronáutica e na fabricação de módulos fotovoltaicos.

Os primeiros estudos registrados sobre superfícies hidrofóbicas tiveram origem na observação da natureza. O efeito lótus, por exemplo, é derivado do caráter super-hidrofóbico da flor de lótus (*Nelumbo nucifera*), que é também autolimpante. Este efeito ocorre devido à presença de nano e microestruturas na superfície da folha, que fazem com que as gotas de água fiquem suspensas, deslizando sobre elas, agrupando e arrastando as partículas de poeira, fungos e bactérias (WONG *et al.*, 2012). A Figura 1 ilustra o efeito autolimpante de uma superfície hidrofóbica, onde as gotas, por exemplo de chuva, escorrem pela superfície levando consigo os grãos e poeira que estejam pelo caminho.

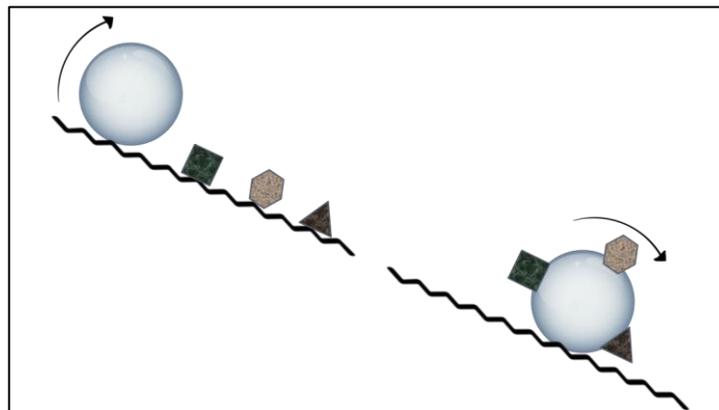


Figura 1 - Efeito autolimpante em uma superfície hidrofóbica. As gotas, por exemplo de chuva, escorrem pela superfície levando consigo os grãos e poeira que estejam pelo caminho.

Fonte: A autora, 2021.

É possível incorporar a propriedade super-hidrofóbica em superfícies, modificando-as por meio de revestimentos de baixa energia superficial, e aumentando a sua rugosidade (WONG *et al.*, 2012). Para se alcançar uma superfície super-hidrofóbica, vários métodos podem ser utilizados. Por meio do processo de estampagem a quente, Toosi *et al.* (2016) conseguiram superfícies super-hidrofóbicas e oleofóbicas. Bhushan *et al.* (2009) também conseguiram superfícies super-hidrofóbicas e oleofóbicas através de padronização litográfica, também chamada de litografia convencional, que consiste na transferência de um padrão

desenhado numa máscara para um determinado material, imprimindo na superfície uma topografia favorável à criação de superfícies autolimpantes. Camargo *et al.*, (2012) obtiveram um vidro antirreflexo com superfície super-hidrofóbica através de revestimento da superfície por imersão *dip-coating*. Inagaki (INAGAKI *et al.*, 2001) melhorou o comportamento hidrofóbico através de deposição a vapor. Muthiah *et al.*, (2010) trabalharam a rugosidade da superfície através da deposição de nanofibras obtidas por eletrospinação (*electrospinning*). Entretanto, muitas destas técnicas são complexas, consomem muito tempo para serem aplicadas e utilizam materiais caros e agressivos ao meio ambiente.

Portanto, o desenvolvimento de um método simples que, combinado com o custo de fabricação relativamente baixo, torna os revestimentos super-hidrofóbicos promissores para várias aplicações. Por exemplo, Wen *et al.* (2013) apresentaram uma rota fácil na qual pulverizaram dispersões contendo aglomerados de micro e nano sílica em substratos de vidro e posterior imersão dos substratos recobertos em solução fluorada. Por meio dessa rota acessível, alcançaram altos ângulos de contato, característicos de superfícies super-hidrofóbicas.

Por outro lado, para tornar esses processos econômicos mais sustentáveis, atualmente vêm sendo feitos esforços para usar matérias-primas renováveis. O uso de matéria prima natural na produção de materiais de alto valor agregado é essencial para o alcance de uma economia circular e de baixo carbono (ALIAKBARI *et al.*, 2021; GEETHAKARTHI, 2021).

Em particular, a cinza de casca de arroz, conhecida como RHA, é um produto natural, neutro em carbono, que contém aproximadamente 85-90% em peso de sílica amorfa (ANDREOLA *et al.*, 2019). Nesse contexto, o objetivo da presente pesquisa é a exploração do potencial tecnológico da sílica derivada de RHA, concomitantemente à substituição de compostos fluorados por produtos mais ecológicos, para aplicação na indústria de construção civil, em materiais com propriedades super-hidrofóbicas.

1.2. Objetivos

Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é obter um produto orientado para a sustentabilidade ambiental para recobrimento de substratos cerâmicos, de forma a se alcançar superfícies super-hidrofóbicas, utilizando produtos derivados de fontes renováveis, em substituição aos produtos comumente utilizados para essa finalidade.

Objetivos específicos

São objetivos específicos da presente pesquisa:

- Usar metodologias do *Design Process*, em sinergia com a engenharia, de forma a demonstrar que a aproximação entre estas áreas pode melhorar o desempenho da pesquisa e desenvolvimento de produtos;
- Obter superfícies super-hidrofóbicas usando como substrato o azulejo não vitrificado;
- Utilizar técnicas simples que combinam micro e nanoestruturas depositadas na superfície do substrato com o emprego de materiais de baixa energia superficial (hidrofobizantes);
- Sintetizar partículas de sílica mesoporosa ($m\text{-SiO}_2$) pelo processo sol-gel;
- Produzir partículas de sílica a partir de cinzas de casca de arroz ($rh\text{-SiO}_2$);
- Preparar uma solução de poliestireno expandido (EPS) em limoneno para recobrir o substrato cerâmico e usá-la como camada de sacrifício;
- Hidrofobizar a superfície do substrato recoberto com os diferentes tipos de sílica por meio de imersão em solução de 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrietoxissilano (Dynasylan F8261);
- Substituir o hidrofobizante fluorado por hidrofobizantes sustentáveis e de menor custo;

1.3. Justificativa

Os materiais super-hidrofóbicos proporcionam a limpeza passiva de sua superfície quando entram em contato com a água da chuva ou com o vento. Porém, em geral possuem um custo elevado, e assim são utilizados apenas em obras de alto padrão. Além disso, os insumos utilizados em sua fabricação normalmente são agressivos para o meio ambiente, não sustentáveis, resultando em grandes passivos ambientais.

A preocupação com materiais que facilitem a assepsia fortalece ainda mais o conceito de construção orientada para sustentabilidade ambiental e de ecodesign. Há, portanto, grande interesse no desenvolvimento de produtos que possuam superfícies autolimpantes, que reduzam os efeitos da poluição contribuindo para conservação do patrimônio.

Por outro lado, a casca de arroz contém aproximadamente 75% de matéria orgânica volátil, e o restante de 25% de massa é convertido em cinzas durante o processo de queima. Esta cinza proveniente da queima da casca de arroz, RHA, é um produto natural neutro em carbono que contém aproximadamente 85-90% em peso de sílica amorfa. Portanto, como RHA tem um alto teor de sílica, a eliminação de resíduos agrícolas de casca de arroz tem sido um desafio em todo mundo. A exposição contínua ao pó de sílica por um longo período pode resultar em doença pulmonar e câncer. Nesse contexto, para garantir a sustentabilidade do meio ambiente e da vida humana, evitando a exposição ao pó de sílica, encontrar aplicações para esse tipo de sílica é altamente relevante.

1.4. Estrutura da tese

Esta tese foi estruturada na forma de capítulos. No Capítulo 2 é feita uma apresentação dos fundamentos teóricos e conceituais e apresentado o estado da arte sobre os temas de ecodesign, criação de superfícies super-hidrofóbicas e alternativas sustentáveis para revestimentos super-hidrofóbicos. Neste capítulo também são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas nesta pesquisa.

No Capítulo 3 é descrita a metodologia adotada, apresentando uma visão geral da pesquisa experimental, os materiais empregados, os procedimentos experimentais e os tipos de caracterizações utilizadas.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na parte experimental desta pesquisa.

Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões, comentários finais, e proposta de continuidade do trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Ecodesign

O conceito de Ecodesign surgiu a partir do design para o meio ambiente (DfE - *Design for Environment*), que teve início quando as indústrias eletrônicas dos EUA criaram uma associação conhecida como Associação Americana de Eletrônica (*American Electronics Association*). A AEA tinha a preocupação de desenvolver projetos que fossem menos agressivos ao meio ambiente, e assim o Ecodesign pode ser definido como projeto ou modelo projetual de produtos orientado por critérios ecológicos (VEZZOLI, 2010). O Ecodesign deve ser visto como um método de projetar novos produtos em uma perspectiva ecologicamente correta, que impeça ou diminua os impactos ambientais dos produtos. O Ecodesign é percebido de duas formas: ou como design inspirado em motivação ecológica ou como design que se preocupa na reinserção dos materiais a novos ciclos de vida de produtos (OLIVEIRA, *et al.*, 2012).

A responsabilidade dos designers nas questões sobre a preservação do ambiente e o desenvolvimento sustentável se depara com questões como a grande competitividade do mercado e a busca por maiores lucros pelas empresas envolvidas no processo (LIMA *et al.*, 2017). A conscientização por parte da população leva designers e pesquisadores a buscar alternativas para o

desenvolvimento de produtos e processos que acrescentem uma perspectiva ética em prol da preservação ambiental, social e cultural.

Nesse cenário, Lima *et. al.*, (2017) investigaram a utilização de resíduos limpos das empresas têxteis na criação de novos substratos têxteis para realimentar a indústria da moda e decoração.

A pesquisa de Bezerra *et al.*, (2016) foi realizada com base na norma da ABNT ISO 14006:2011 que trata sobre as diretrizes para incorporar o Ecodesign em uma indústria moveleira, com a adoção de melhorias na economia de matéria-prima, escolha de fornecedores que fabriquem materiais mais sustentáveis e duráveis. Foi estudada também nesse trabalho a gestão dos processos frente aos impactos ambientais negativos causados pela atividade.

Freitas (2016) faz uma abordagem sobre a vida útil de projeto para edificações mais sustentáveis ambientalmente. Em sua pesquisa o enfoque do Ecodesign apresentou soluções de projetos voltadas à sustentabilidade ambiental, integração da construção ao meio natural através do *Projeto para Desmontagem*, que trabalha a recuperação e reuso de materiais, o uso de materiais reciclados e minimização do desperdício e do consumo de energia (FREITAS, 2016).

Cerqueira *et al.*, (2016) estabeleceram conexões entre ações do Design Universal com as atividades intrínsecas à responsabilidade socioambiental, e estabeleceu um paralelo conceitual para a concepção de projetos de produtos, sistemas e ambientes.

2.2. Interseção entre Design e Engenharia

O design é um campo de atuação híbrido, operando em soluções que unem o indivíduo, a informação, o artefato, o usuário e os sistemas aos quais estão inseridos. A atividade projetual do design atua na compreensão dos artefatos, atuando em

conjunto com diversas áreas, a exemplo a publicidade, o marketing, a moda, as artes plásticas, a arquitetura, as engenharias, dentre outras. Dessa forma, o design opera na materialização dos artefatos, bem como no entendimento das experiências deles com os indivíduos (CARDOSO, 2000).

Neste cenário, o designer, como apresentam Ashby e Johnson, (2011), procura desenvolver projetos para atender às necessidades do mercado atual, desenvolvendo produtos que as pessoas precisam ou desejam. Entretanto, durante o processo diversas forças influenciam as decisões projetuais, definidas pelos autores como fatores, que podem ser internos (relacionados ao processo de design, como o conceito, desenvolvimento e detalhamento) bem como fatores externos (relacionados ao mercado, à tecnologia, ao clima de investimento, ao meio ambiente e ao design industrial, dentre outros), como é destacado na Figura 2. Tais fatores podem contribuir em diversas etapas do processo, e inclusive, na seleção de materiais.



Figura 2 - Fatores que impactam nos processos de design.

Fonte: Adaptado de Ashby e Johnson, (2011).

Como apresentam os autores, o fator externo de ciência e tecnologia se relacionaria à procura por novas tecnologias e novos materiais (como exemplo materiais estruturais, funcionais e compósitos); novos processos (tais como novas formas de

moldagem, criação de junções e acabamentos de superfícies); e pela demanda de novos produtos (que pode ter como requisito diversas especificidades de acordo com seu propósito, como serem mais leves, menos caros, com vida útil mais longa, com um baixo impacto ambiental ou que sobressaíam elementos estéticos de design). Outro fator externo, de impacto ao meio ambiente, se relacionaria às definições de materiais de acordo com a sua análise de ciclo de vida, a utilização de fontes de origem renovável e que tenham sua toxicidade controlada, além de permitir processos de reciclagem (ASHBY e JOHNSON, 2011).

Os fatores externos vinculados à ciência e tecnologia destacam-se nas relações entre design e engenharia. As inovações tecnológicas e as tecnologias emergentes desafiam o conhecimento estabelecido e trazem novas formas de interação com a sociedade. As tecnologias que impactam os processos de fabricação, por exemplo, tiveram um importante impacto na transformação da sociedade, principalmente se avaliarmos como essas tecnologias foram relevantes nos períodos das revoluções industriais, acarretando mudanças nas formas de produção e de consumo (GARDIEN *et. al.*, 2014).

O design, aliado à engenharia, pode contribuir na busca de novos mapeamentos voltados para a inovação. Ambas as áreas atuam no desenvolvimento de projetos que acarretam na criação de artefatos, entretanto as duas áreas apresentam abordagens específicas: o design tende a priorizar as fases dos projetos considerando os usuários e seu entorno (suas necessidades e desejos) e, em contrapartida, a engenharia tende a desenvolver soluções dos problemas mediante ao resultado técnico do produto, priorizando eficiência e eficácia das soluções projetadas (BARCELOS e JUNIOR, 2016).

Ao se considerar os processos de design utilizados na produção de um produto, é possível perceber uma grande variedade de metodologias voltadas à prática projetual. Elas são reflexos da busca de otimização de métodos, regras e critérios e auxilia na formalização do que é pesquisado e avaliado. Os processos projetuais do design utilizam ferramentas, fluxogramas a fim de criar ciclos que se repetem numa

ação sistêmica. De maneira geral, pode-se destacar alguns pontos que são comuns aos diferentes métodos projetuais: concepção da ideia, com as fases de acompanhamento do projeto que evolui na prototipação e, em seguida, no teste do produto resultante e a iteração e, caso seja necessário, em um redesign (BURDEK, 2010; BARCELOS, JUNIOR, 2016).

É possível encontrar na literatura abordagens que unam a engenharia e o design (*industrial design engineering*), como sendo um processo sequencial que consiste em etapas que incluem a geração de ideias, desenvolvimento de conceitos, detalhamento e construção de protótipos, que muitas vezes é estruturado com uma forma de sistema ou fluxograma (RADHAKRISHNAN, McADAMS, 2005; HOWARD *et al.*, 2007; CROSS, 2021). De maneira geral, é possível perceber que as abordagens possuem etapas de necessidades e especificações (no qual é avaliada a estruturação do problema de design a ser trabalhado). As especificações e definições de conceitos levam a etapa de desenvolvimento, no qual são elaborados desenhos, protótipos, planos de processo dentre outras materializações, que culminam na fase posterior de testes, a fim de validar os conceitos gerados e permitir a entrega final do projeto. A estrutura sequencial contribui no entendimento do projeto e na elaboração de prazos referentes a cada etapa (HOWARD, 2007).

2.3. Sustentabilidade na construção civil

Um dos grandes desafios atuais na construção civil é que os projetos de edificações sejam mais sustentáveis e amigáveis ambientalmente, ou seja, projetos que busquem o equilíbrio ambiental, econômico e social ou foquem na redução do impacto ambiental (SAMANI *et al.*, 2015). A busca pelo desenvolvimento de construções sustentáveis nos dias de hoje não é mais um diferencial, mas sim uma premissa, pois governos, consumidores, investidores e associações pressionam o setor de construção para isso. Nesse contexto, de acordo com Paula e Melhado (2018), a fase de projeto é determinante, pois o desempenho futuro do edifício depende em grande parte das decisões tomadas nesse estágio. Dessa forma,

cientistas, construtoras, engenheiros, arquitetos e designers têm se engajado na geração de soluções que tornem projetos sustentáveis uma realidade.

Nesse sentido, um dos aspectos frequentemente investigados é a redução do consumo energético. Adamu e Price, (2015) por exemplo, buscaram inspiração na natureza, mais especificamente na alça de Henle do rim humano, para a criação de um sistema ventilação natural com recuperação passiva de calor em edificações (Figura 4). A proposta visava reduzir o consumo de energia empregado no aquecimento de espaços, a partir do aquecimento do ar fresco que entra em um edifício pelo próprio calor transmitido por seus ocupantes, iluminação e equipamentos, ao invés da utilização de sistemas artificiais, responsáveis por grande parte do consumo de energia em países de clima temperado.

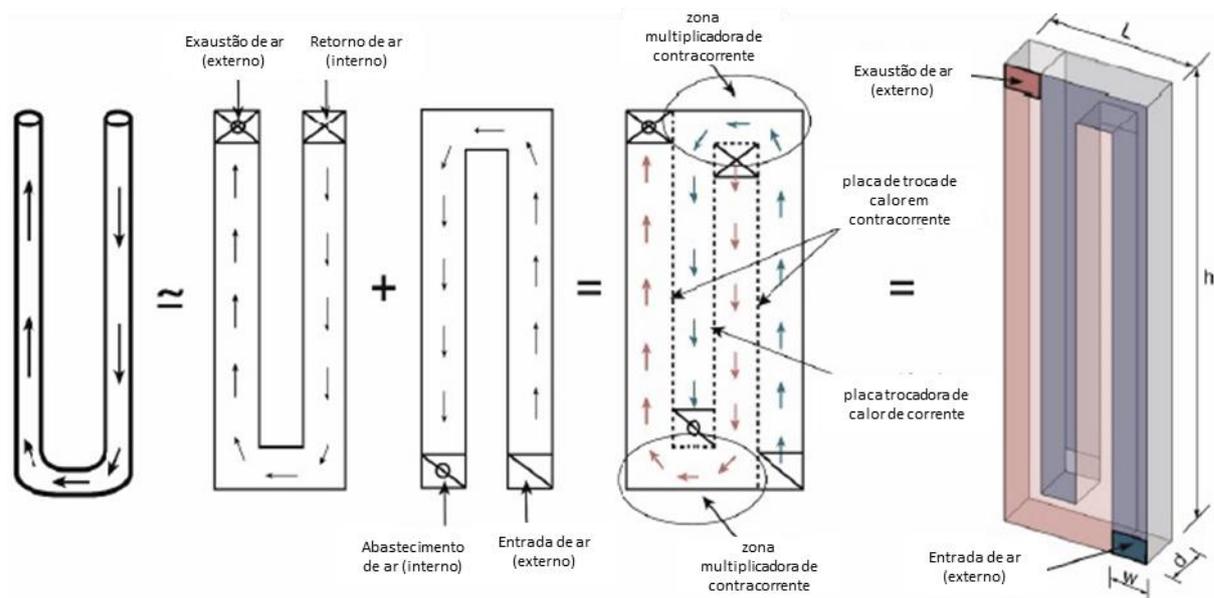


Figura 3 - Sistema biomimético inspirado na alça de Henle.

Fonte: Adamu *et.al*, (2015).

Ja *et al.*, (2018) investigaram materiais alternativos com menor condutividade térmica que o cimento Portland e ambientalmente mais sustentáveis, visando maior eficiência energética e redução do impacto ambiental. Para isso, desenvolveram sistemas binários e ternários baseados na combinação de partículas de sílica, metacaulim e hidróxido de cálcio. Os ligantes propostos, aplicados em camadas 80% mais finas que as usualmente empregadas, foram capazes de reduzir a transmitância de calor em 10%, sendo os resultados suficientes para garantir a

adequação às normas vigentes. A adição de nanopartículas de sílica contribuiu de forma significativa para redução da condutividade térmica, de forma que as amostras alcançaram resultados semelhantes ao de materiais tipicamente usados como isolantes térmicos. Somado a isso, as alternativas geradas apresentaram potencial para reciclagem e redução em torno de 50% da emissão de CO₂ durante o processo de fabricação (MADDALENA *et al.*, 2018).

Como forma de reduzir o consumo energético e emissões de CO₂ decorrentes da produção de tijolos e blocos de concreto, resíduos como cinzas volantes, cinzas de arroz, rejeitos de demolição, e processos como geopolimerização têm sido amplamente investigados (ZHANG *et al.*, 2013).

Figura 4 - Sistema biomimético inspirado na alça de Henle.

Fonte: Adamu *et al.*, (2015).

Outra alternativa rumo à sustentabilidade na construção civil é prolongar o ciclo de vida de uma edificação existente (MARIQUE *et al.*, 2018). Materiais como telhas, revestimentos, bancadas de cozinha, são constantemente expostos a situações de molhamento tanto por água como óleo, levando a diversos processos de degradação como corrosão, oxidação, congelamento-degelo, cristalização de sais, aderência de contaminantes, degradação biológica e manchas de óleo (FACIO *et al.*, 2017; SEHATI *et al.*, 2017; MAHADIK, 2016; CARRASCOSA *et al.*, 2017). Nesse contexto, uma estratégia fundamental para preservar e aumentar a vida útil desses substratos é evitar a absorção desses líquidos, reduzindo a necessidade de restauro ou substituição e assim o impacto econômico decorrente dos custos de manutenção (FACIO *et al.*, 2017; KAZEMI *et al.*, 2016). Desta forma, o desenvolvimento de superfícies funcionais capazes de repelir água, bem como outros líquidos é uma solução potencial (SEHATI *et al.*, 2017).

Sehati *et al.*, (2017) empregaram o método sol-gel para blindagem de tijolos contra umidade. Nesse trabalho, o sol constituído por ácido oxálico, silicato de sódio, hexadeciltrimetoxissilano e etanol foi pincelado nas amostras, e o revestimento foi

seco em temperatura ambiente. As amostras apresentaram super-repelência à água, mesmo após testes de abrasão física e imersão em água.

Carrascosa *et al.*,(2017), inspirados na capacidade de repelência à água de superfícies encontradas na natureza, investigaram a produção de revestimento super-hidrofóbico com objetivo de proteger telhas cerâmicas de rachaduras decorrentes da absorção/evaporação de umidade. No trabalho, os substratos foram pulverizados com solução contendo nanopartículas, oligômeros orgânicos e inorgânicos de sílica. Os substratos tratados apresentaram repelência à água, tanto antes como após serem submetidos a processo de envelhecimento acelerado em câmara UV.

De acordo com a literatura, a inspiração em sistemas naturais oferece a possibilidade da criação de novos materiais e processos sustentáveis, capazes por exemplo de reduzir o consumo de energia e o desperdício (GALLOWAY *et al.*, 2013; POPPINGA *et al.*, 2018; AL-OBAIDI *et al.*, 2017).

2.4. Design e biomimética

A inspiração em estratégias existentes na natureza para criação de tecnologias pode ser observada em toda a história da humanidade. Entretanto, nas últimas décadas a busca por soluções tecnológicas inspiradas em sistemas biológicos tem sido intensificada com a crescente utilização do termo biomimética (SEHATI *et al.*, 2017).

A Biomimética refere-se ao ato de mimetizar, ou seja, imitar algum elemento ou sistema existente na natureza e aplicá-lo no desenvolvimento de um projeto ou produto, visando à solução de um problema (ABDULHUSSEIN *et al.*, 2016; HAN *et al.*, 2016; ANTONY *et al.*, 2014). O leque de aplicações da Biomimética é vasto e caracterizado por uma abordagem interdisciplinar (ANTONY *et al.*, 2014). Na literatura, são encontrados exemplos variados de aplicações como implantes porosos inspirados no tecido ósseo humano (ZHANG *et al.*, 2018), motores de

propulsão baseados na morfologia de peixes (KORKMAZ *et al.*, 2015), e turbinas eólicas inspiradas em asas de aves (IKEDA *et al.*, 2018).

Fontes de energia alternativas, com baixo custo e menor impacto ambiental têm sido investigadas, inspiradas na eficiência das plantas na coleta e conversão de energia solar através do processo de fotossíntese (YAGHOUBI *et al.*, 2017). Yaghoubi *et al.*, (2017) investigaram o desenvolvimento de células fotovoltaicas híbridas, constituídas por nanoarames de ZnO funcionalizados com citocromo c e complexos de proteínas extraídos da bactéria *Rba. sphaeroides*, a fim de mimetizar o processo de fotossíntese. As estruturas desenvolvidas permitiram a obtenção de elevadas densidades de fotocorrente, sendo essas em torno de $5,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ - $8,0 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Estruturas vegetais também têm inspirado o desenvolvimento de atuadores biomiméticos para edificações inteligentes, uma vez que são responsivos a estímulos ambientais, adaptando-se a eles. Fachadas capazes de responder de forma autônoma, por exemplo, aumentando a sombra em uma edificação, podem contribuir para projetos mais sustentáveis, devido à redução significativa do consumo de energia (POPPINGA *et al.*, 2018; AL-OBAIDI *et al.*, 2017).

Nesse sentido, Reichert *et al.*, (2015) desenvolveram um sistema de atuação responsivo a umidade, direcionado a fachadas de edificações, inspirados na capacidade da pinha de transferir uma mudança dimensional anisotrópica (inchamento ou encolhimento) para mudança no formato (Figura 5). Dois protótipos feitos de madeira foram desenvolvidos, um configurado para abrir como resposta ao aumento da umidade e o outro para fechar com o aumento da umidade, conforme apresentado na Figura 6. Os autores apontaram que quando a camada responsiva possui uma espessura adequada, o material responde ao inchamento derivado do aumento da umidade dissipando a tensão através de deformação elástica, isto é, ele se curva como resposta à variação da umidade (REICHERT *et al.*, 2015).

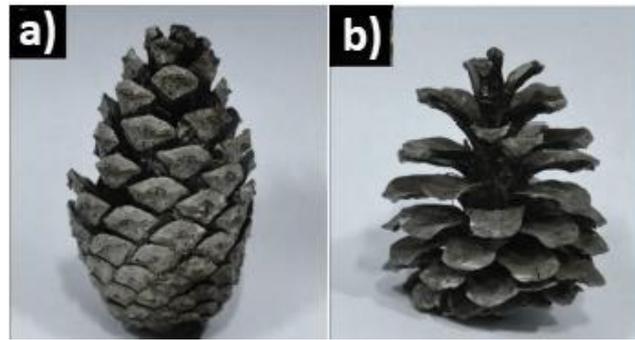


Figura 5 - Comportamento responsivo da pinha à variação da umidade. a) úmida e fechada e b) seca e aberta.

Fonte: Adaptado de Poppinga *et al.*, (2018).

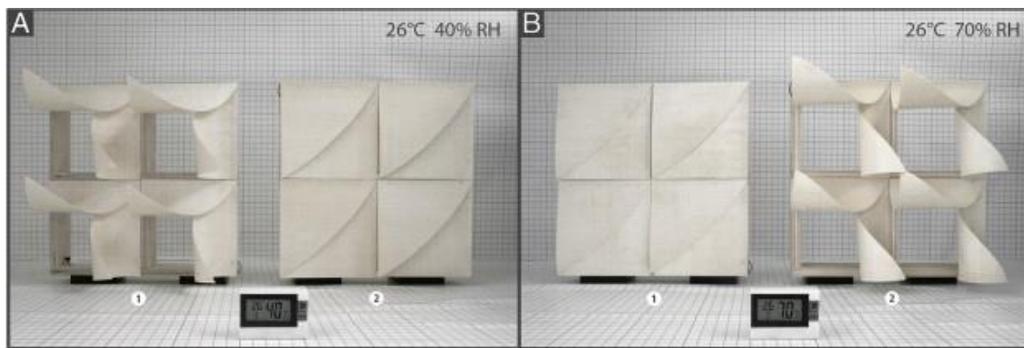


Figura 6 - Protótipos de fachada responsiva a variação na umidade.

Fonte: Adaptado de Reichert, Mendes e Correa, (2015)

Plantas, bem como insetos e peixes, também têm atraído bastante atenção devido ao controle de molhabilidade de superfícies (SEHATI *et al.*, 2017; ABDULHUSSEIN *et al.*, 2016; BUTT *et al.*, 2014; CARRASCOSA *et al.*, 2016). Na natureza, a capacidade de repelência à água é fundamental em diversas superfícies biológicas, e provém por exemplo capacidade autolimpante através da não adesão de contaminantes, evitando perda de água, auxiliando a respiração de insetos aquáticos e facilita a locomoção sobre a água (WOLFF *et al.*, 2016). A elucidação do princípio físico de repelência à água e capacidade autolimpante da Flor de Lótus (*Nelumbo Lucifera*), realizada na década de 1990, desempenhou um papel fundamental no fomento da pesquisa em superfícies super-repelentes a água, denominadas super-hidrofóbicas (BUTT *et al.*, 2014; MILIONIS *et al.*, 2016). Na Flor de Lótus, a super hidrofobicidade é atribuída à presença de uma cera epicuticular hidrofóbica associada a nanoestruturas semelhantes a cílios dispostos sobre papilas

convexas microscópicas. O conjunto é caracterizado pela distribuição hierárquica de micro e nanoestruturas na superfície, conforme apresentado na Figura 7, conferindo um padrão de rugosidade que é responsável pela redução drástica da interação de partículas contaminantes (sujeira) e a superfície. Quando uma gota de água cai nesse substrato, ela desliza pela superfície arrastando consigo tais partículas, sendo a sujeira facilmente removida (BUTT *et al.*, 2014; CELIA *et al.*, 2013; EBERT *et al.*, 2012).

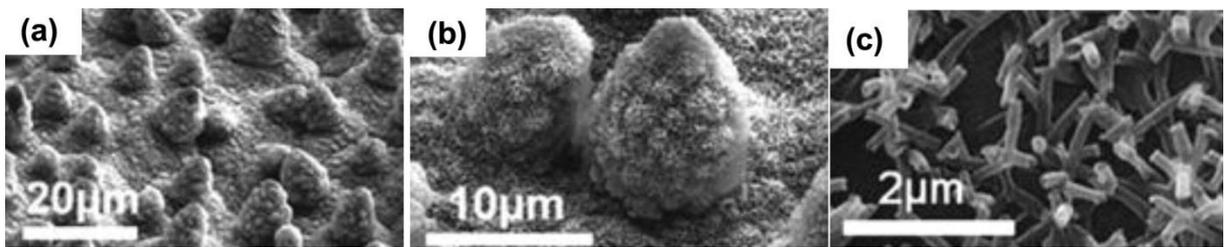


Figura 7 - Estrutura hierárquica na superfície da Flor de Lótus.

Fonte: Adaptado de Celia *et al.*, (2013).

Outras espécies vegetais apresentam comportamento semelhante (CELIA *et al.*, 2013). A folha do arroz (*Oryza Sativa*) por exemplo, apresenta super-hidrofobicidade decorrente da combinação de baixa energia química de superfície e a presença de uma rede anisotrópica formada por micro papilas, dispostas no sentido do comprimento, intercaladas por nanoestruturas semelhantes a alfinetes (ZHU *et al.*, 2018; CELIA *et al.*, 2013). Nessa espécie, a hidrofobicidade da folha de arroz aumenta durante seu processo de crescimento, ou seja, sua molhabilidade é reduzida conforme amadurece (ZHU *et al.*, 2018).

Na natureza, os padrões de rugosidade necessários à super-hidrofobicidade variam entre os reinos, classes e ordens. Em insetos e aracnídeos, ocorrem como estruturas micro e nanométricas semelhantes a cerdas pilosas arranjadas bem próximas umas das outras. Já na ordem Collembola, os padrões de rugosidade são caracterizados por estruturas epitculares, e em plantas são caracterizadas pela presença de microestruturas epidérmicas. A forma de produção dessas estruturas também varia, podendo ser produzidas pela deposição de cristais cerosos cilíndricos ou chatos na

superfície, bem como pela distribuição de secreção contendo micropartículas (WOLFF *et al.*, 2016).

Como forma de mimetizar a natureza e produzir estruturas super-hidrofóbicas, pesquisadores têm associado a manipulação da química de superfície à criação de texturas, sendo tal estratégia designada “Efeito Lótus”. (BUTT *et al.*, 2014; CELIA *et al.*, 2013; WOLFF *et al.*, 2016).

Dastjerdi *et al.*, (2012) investigaram o desenvolvimento de superfícies têxteis com controle de molhabilidade distintos, a partir da variação do teor de nanopartículas (TiO₂ e Ag) e emulsão polimérica (polissiloxano). Os autores verificaram que variando a espessura do revestimento era possível modelar o comportamento em relação à molhabilidade, de hidrofílico a hidrofóbico. Quando a quantidade de emulsão foi suficiente para apenas uma camada de revestimento, os grupos hidrofílicos nela presentes foram atraídos pelas nanopartículas fixadas no têxtil, deixando os grupos hidrofóbicos orientados para áreas mais superficiais. Dessa forma, quando a gota de água repousou sobre o material, esse se comportou de forma hidrofóbica. Entretanto, quando uma dupla camada polimérica foi criada no substrato, o inverso aconteceu, e grupos hidrofílicos ficaram orientados para a região mais superficial, tornando a superfície hidrofílica (DASTJERDI *et al.*, 2012).

Ebert e Bhushan (2012) buscaram reproduzir artificialmente o “Efeito Lotus” através do desenvolvimento de estruturas hierárquicas micro e nanométricas baseadas na pulverização de partículas de sílica sobre uma resina epóxi lisa e outra contendo um micropadrão produzido por litografia. Os melhores resultados obtidos em relação à super-hidrofobicidade foram os dos substratos que combinavam a matriz epóxi contendo o micropadrão e pulverizadas com nanopartículas. Os autores apontaram que não houve diferença significativa resultante no tamanho das nanopartículas usadas (10 nm e 50 nm). A integridade da nanoestrutura foi mantida mesmo após 100 ciclos de ensaio tribológico, indicando potencial para uso industrial (EBERT *et al.*, 2012).

Materiais super-hidrofóbicos têm atraído atenção também no setor de construção civil, devido a características como capacidade auto-limpante, resistência a manchas e repelência a gelo (CARRASCOSA *et al.*, 2016). Além de auto-limpantes, superfícies super-hidrofóbicas permitem outras aplicações como coletor de névoa (vapor de água), transferência de calor e microfluidos (BUTT *et al.*, 2014).

A possibilidade de imitar a natureza no desenvolvimento de superfícies super-repelentes à água tem motivado a criação de superfícies repelentes também a outros líquidos. Ao contrário do fenômeno de hidrofobicidade comumente encontrado na natureza, a repelência a óleos e surfactantes (superanfifobicidade) é tão incomum que pode ser considerada inexistente (BROWN *et al.*, 2015; KOTA *et al.*, 2013). Entretanto, o uso de revestimentos super anfifóbicos é uma alternativa promissora no desenvolvimento de superfícies duráveis e multifuncionais, reduzindo processos de manutenção constante, por exemplo, eliminando a necessidade de lavagem e protegendo a superfície contra manchas e umidade (WU *et al.*, 2016).

2.5. Criação de superfícies superanfifóbicas

Superfícies superanfifóbicas são aquelas capazes tanto de repelir líquidos com elevada energia superficial como a água, como de baixa energia superficial como óleos, surfactantes, álcoois e outros líquidos orgânicos (WU *et al.*, 2016). Na literatura, alguns autores, como Nguyen *et al.*, (2014), Mutiah *et al.*, (2013), Brown e Bhushan, (2015) empregam o termo omnifóbica para designar superfícies anfifóbicas. Porém, de acordo com Butt *et al.*, (2014) essa terminologia é inadequada, pois não há relato de superfície capaz de repelir alcanos perfluoroados. Dessa forma, o prefixo *omni*, do grego "tudo", não se aplica. Sendo assim, o termo superanfifóbico é adotado no presente trabalho.

Um parâmetro importante na avaliação do grau de molhabilidade de uma superfície em relação a um líquido é a medida do ângulo de contato (método da gota séssil)

formado na interface gota - substrato e vapor, conforme ilustrado na Figura 8 (KOTA *et al.*, 2013; BUTT *et al.*, 2014).

Em superfícies lisas, o ângulo de contato é descrito pelo modelo de Young como mostrado em (1)

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

onde, γ é a tensão interfacial, e s , l , v referem-se às fases sólido, líquido e vapor, respectivamente.

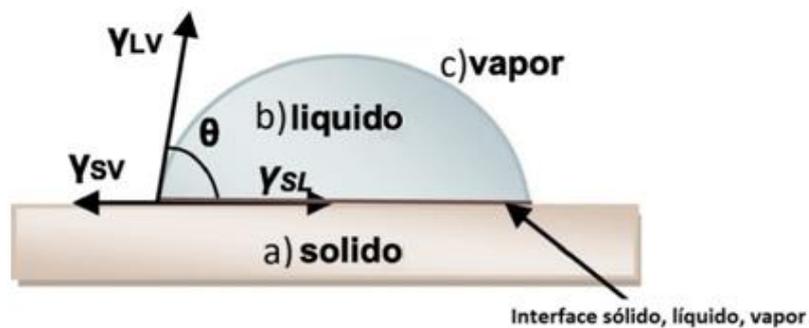


Figura 8 - Medida de ângulo de contato na interface gota, líquido, vapor.

Fonte: Adaptado de Celia *et al.*, (2013).

Quanto maior o ângulo de contato, menor é a afinidade do material com o líquido. Ângulos menores que 90° indicam comportamento hidrofílico (em relação à água) e oleofílico (em relação a óleos e outros solventes com baixa tensão superficial). Ângulos maiores que 90° indicam caráter hidrofóbico e oleofóbico (CELIA *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2018). Geralmente, se uma superfície possui super-repelência a líquidos com baixa tensão superficial (20 mN/m, por exemplo) também apresenta repelência à água, cuja tensão superficial é maior (72 mN/m) (KOTA *et al.*, 2013). Para ser considerada super-hidrofóbica, superoleofóbica ou superanfifóbica, um dos requisitos é que a medida do ângulo de contato seja igual ou superior a 150° (CELIA *et al.*, 2013; BUTT *et al.*, 2014).

Como mencionado na seção 2.4, a presença de rugosidade na superfície em escalas micro ou nanométrica é um dos aspectos fundamentais para criação de superfícies com repelência a líquidos (SEHATI *et al.*, 2017; CELIA *et al.*, 2013).

Srinivasan *et al.*, (2011) investigaram a criação de revestimento superanfifóbico partir de microtexturização da superfície por pulverização de blenda constituída por polimetilmetacrilato, dispersante fluorado e solvente hidrofluorcarbono. De acordo com os autores, o método empregado de fiação por sopro permitiu a obtenção de diferentes morfologias na superfície a partir da variação da concentração da solução e massa molar do polímero. Três tipos de estruturas foram obtidas, sendo elas microesferas (menor concentração), contas em um fio (concentração média) e mechas de fibras orientadas (maior concentração). A maior medida de ângulo de contato foi obtida na superfície com revestimento esférico, e o menor ângulo no revestimento com fibras. O melhor resultado foi obtido em relação à água (159°), mas a medida de ângulo de contato também ficou acima de 150° para líquidos com menor tensão superficial, como decano.

Uma gota, ao entrar em contato com uma superfície com textura ou rugosidade pode se configurar em dois estados distintos, sendo esses descritos pelos modelos de Wenzel e Cassie-Baxter (VALIPOUR *et al.*, 2014; NGUYEN *et al.*, 2014). Em ambos os estados, o ângulo de contato é maior que 150° (NGUYEN *et al.*, 2014). No estado de Wenzel, ilustrado na Figura 9, a gota se espalha de forma homogênea na superfície, penetrando nas reentrâncias existentes, aumentando dessa forma a área de contato com ela. Dessa forma, superfícies que contribuem para esse estado tendem a ser adesivas.

No estado de Wenzel, o ângulo de contato aparente é calculado a partir de (2):

$$\cos \theta^* = r \cos \theta, \quad (2)$$

onde $\cos(\theta)$ é obtido pela equação de Young e r refere-se à rugosidade da superfície, calculada através da razão (3)

$$r = \frac{\text{área superficial real}}{\text{área superficial projetada}} \quad (3)$$

Já no estado de Cassie-Baxter, ilustrado na Figura 10, a gota se apoia tanto sobre o ar retido nas reentrâncias, aprisionando-o, como nos pilares dessas reentrâncias, o

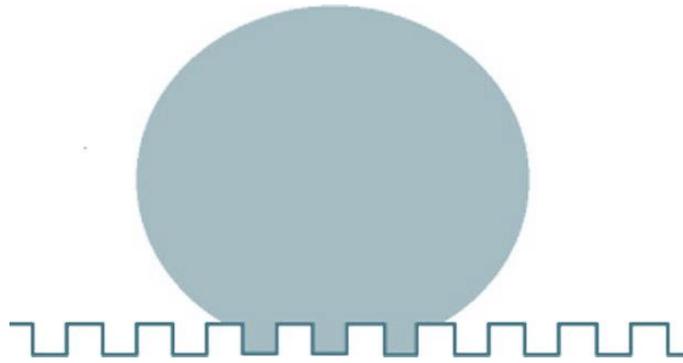


Figura 9 - Gota no estado de Wenzel

Fonte: Adaptado de Celia *et al.*, (2013)

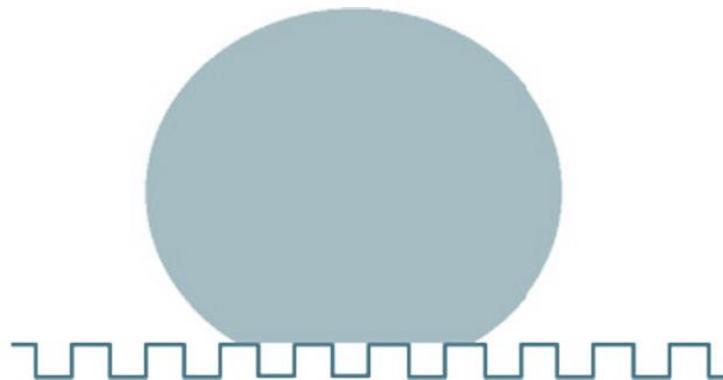


Figura 10: Gota no estado de Cassie-Baxter.

Fonte: Adaptado de Celia *et al.*, (2013).

que reduz significativamente a área de contato líquido-superfície. Devido à forma como a gota se deposita na superfície, o estado de Cassie-Baxter também é conhecido como estado de Fakir. Tais superfícies tendem a ser escorregadias, e por isso autolimpantes (BUTT *et al.*, 2014; CELIA *et al.*, 2013; NGUYEN, 2013).

No estado de Cassie-Baxter, o ângulo de contato aparente é calculado a partir de (4)

$$\cos \theta^* = f_{sl} \cos \theta + f_{vl} \cos \pi = f_{sl} \cos \theta - f_{vl} \quad (4)$$

onde f_{sl} é a fração da área na interface sólido-líquido e f_{vl} é a fração da área na interface vapor-líquido.

De acordo com a literatura, o líquido pode apresentar comportamento intermediário nos estados de Cassie e Wenzel, de forma que a gota pode transitar do primeiro estado para o segundo, sendo o último energeticamente mais estável e irreversível (BUTT *et al.*, 2014; CELIA *et al.*, 2013; NGUYEN, 2014). A transição do estado de Cassie-Baxter para Wenzel pode ocorrer de forma espontânea, ou devido a algum fator como vibração no substrato, aplicação de impulso elétrico e evaporação (SUSARREY-ARCE *et al.*, 2012).

Susarrey-Arce *et al.*, (2012) investigaram o desenvolvimento de superfície superanfifóbica onde a gota permanecesse no regime de Cassie-Baxter até sua completa evaporação.

Para isso, modificaram a nanoestrutura da superfície de um *wafer* de silício através de corrosão iônica associada a pós-tratamento pela deposição de vapor de componente fluorado. Os autores desenvolveram uma topografia convexa, formada por micropilares lisos e porosos. Nas amostras cujos micropilares não eram texturizados, a gota migrou do estado de Cassie-Baxter para o de Wenzel. Já nas amostras com micropilares porosos essa transição não foi observada. Os autores concluíram que a maior rugosidade da superfície contribuiu para permanência da gota de água no estado de Cassie-Baxter até sua completa evaporação (SUSARREY-ARCE *et al.*, 2012).

No caso de superfícies superanfifóbicas é necessário que o líquido permaneça no estado de Cassie, pois caso migre para o estado de Wenzel a histerese do ângulo de contato aumenta e a super-repelência a líquidos é perdida (BUTT *et al.*, 2014; FACIO *et al.*, 2017).

Fisicamente, a histerese é a medida de energia dissipada durante o movimento de uma gota sobre uma superfície, e dessa forma relaciona-se à resistência oferecida pela superfície sólida inclinada ao movimento da gota. Corresponde à diferença ($\Delta\theta$) entre o ângulo de avanço (máximo) e de recesso (mínimo), quando uma superfície sólida é inclinada em relação ao plano horizontal (KOTA *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*, 2014).

Nesse contexto, quanto menor a área de interação líquido-superfície, menor é a adesão lateral entre o líquido e o sólido, conseqüentemente menor é a histerese do ângulo de contato, e maior é a capacidade da superfície repelir o líquido (BUTT *et al.*, 2014). Em inclinações variando de 0° a 90° , quando o líquido se encontra no estado de Wenzel a medida da histerese do ângulo é maior que 30° , e a gota não desliza pela superfície, permanecendo aderida a ela. Já no estado de Cassie-Baxter, nas mesmas condições, a histerese do ângulo é baixa, e a gota rola pela superfície inclinada ao invés de escorrer sobre ela (NGUYEN *et al.*, 2014). Dessa forma, para que uma superfície seja considerada superanfifóbica, o ângulo de deslizamento ilustrado na Figura 11 deve ser menor que 10° , empregando uma gota com volume especificado (BUTT *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2016; MUTHIAH *et al.*, 2013). Entretanto, alguns autores estabelecem que esse ângulo deve ser ainda menor, sendo inferior a 5° (KOTA *et al.*, 2013).

A histerese do ângulo de contato é estreitamente relacionada à escala de texturização de uma superfície, sendo menor em superfícies contendo estruturas tanto micro como nanométricas. Uma microestrutura pode ser criada a partir da criação de um padrão em escala nanométrica ou micrométrica, pela deposição de nano ou micropartículas em uma superfície, e também pela combinação de padrão micrométrico e partículas micro ou nanométrica (BUTT *et al.*, 2014). A hierarquia da superfície pode contribuir para maior estabilidade do estado de Cassie-Baxter (KOTA *et al.*, 2013).

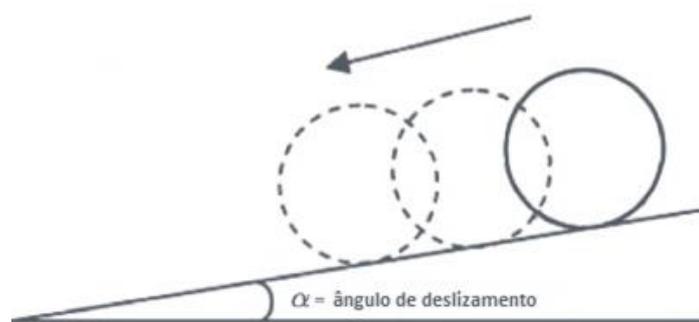


Figura 11 - Ângulo de deslizamento.

Fonte: Adaptado de Motlagh *et al.*, (2015).

Para que a histerese do ângulo de contato seja baixa, é necessário determinar-se a rugosidade ótima. Nesse sentido, Brown e Bhushan (2015) investigaram o desenvolvimento de revestimento superanfifóbico multicamadas através da combinação de nanopartículas de sílica, ligante polieletrólítico e fluorossilano. Os autores verificaram que o excesso de nanopartículas contribuiu para maior histerese do ângulo de contato devido à redução de bolsões de ar na mesma e consequentemente maior contato entre o líquido e a superfície. Já o emprego de uma concentração muito baixa de nanopartículas também levou ao aumento da histerese do ângulo de contato, o que foi atribuído à quantidade insuficiente de ar aprisionado na superfície. Os melhores resultados em relação à proposta foram obtidos em relação a uma concentração ótima determinada no estudo, de forma que os autores concluíram que a quantidade adequada de nanopartículas permite a obtenção de rugosidade suficiente para aprisionar ar na superfície e reduzir a interação superfície-líquido (BROWN e BHUSHAN, 2015).

Geralmente, a presença de rugosidade em uma superfície acarreta grande espalhamento de luz, o que reduz a transparência. Entretanto, em muitas aplicações como em telas de eletrônicos, janelas e automóveis, a transparência do revestimento pode ser um requisito importante. (WEN *et al.*, 2013; MUTIAH *et al.*, 2013).

Wen *et al.*, (2013) sintetizaram aglomerados de particulados de sílica com 5 tamanhos diferentes, e aplicaram a dispersão de partículas no substrato (vidro) por pulverização. Uma das amostras demonstrou superanfifobicidade para todos os líquidos testados (água, glicol, ácido oleico, hexadecano e dodecano), sendo observado o maior ângulo de contato em relação à água (em torno de 166 °) e menor (em torno de 153 °) para dodecano (tensão superficial de 25,3 mN/m). Entretanto, o filme com melhor resultado em relação à superanfifobicidade obteve o pior desempenho em relação à transparência (73,6% de transmitância da luz visível). Com o objetivo de melhorar o desempenho da amostra em relação a essa propriedade, os autores propuseram a redução da espessura do filme.

A presença de micro e nanoestruturas, embora essencial, não é suficiente para produção de superfícies superanfifóbicas. Para isso, é necessário que somado a rugosidade a superfície possua baixa tensão superficial, sendo essa derivada da manipulação da composição química da superfície (BUTT *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2016; BROWN *et al.*, 2015). Para ser capaz de repelir diferentes líquidos orgânicos, a energia de superfície tem que ser inferior à energia superficial dos líquidos em questão (20 - 35 mN/m) (MUTIAH *et al.*, 2013). Para se reduzir a tensão superficial de revestimentos, convencionalmente são usados polímeros ou compostos à base de flúor (tensão superficial 28-6 mN/m) (WU *et al.*, 2016; BUTT *et al.*, 2014; NGYUEN *et al.*, 2014).

Mutiah *et al.*,(2013) propuseram o desenvolvimento de revestimento superanfifóbico através de métodos simples, como imersão, pulverização e imersão associada à pulverização. A solução aplicada em um substrato vítreo baseou-se em nanopartículas de sílica, copolímero fluorado acrílico e politetrafluoretileno (PTFE). As superfícies com rugosidade, considerando todas as proporções de nanopartículas empregadas, demonstraram superanfifobicidade para água e etileno glicol (elevada tensão superficial), com ângulo de contato maior que 150° e histerese de ângulo de contato menor que 10°. Nas superfícies não texturizadas, contendo apenas o copolímero, o ângulo de contato foi menor que 100° e a histerese maior que 10°. Já para um líquido de baixa tensão superficial (hexadecano), a proporção de nanopartículas modificou o comportamento de molhabilidade. Quanto maior o conteúdo de nanopartículas, menor foi a medida do ângulo de contato. O sistema de dupla camada foi empregado a fim de aumentar a durabilidade, uma vez que os pesquisadores concluíram que no sistema de apenas uma camada havia perda de nanopartículas quando a superfície era friccionada.

Vários métodos têm sido investigados para o desenvolvimento de superfícies superanfifóbicas. Entre eles, corrosão por plasma e iônica, sol-gel, *spin-coating*, eletrofiação, litografia, laser, eletrodeposição a deposição por vapor. Entretanto, tais métodos possuem limitações significativas como custo elevado, complexidade,

difícil escalabilidade e incompatibilidade com determinados substratos (ZHOU *et al.*, 2017; MUTHIAH *et al.*, 2013; BUTT *et al.*, 2014; WEN *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*, 2014).

Nguyen *et al.*, (2014), por exemplo, investigaram o desenvolvimento de revestimento superanfifóbico a partir da associação de três métodos, sendo eles litografia óptica, corrosão reativa iônica seca e crescimento por vapor líquido-sólido. O objetivo foi investigar como a manipulação geométrica das micro e nanoestruturas afetam a superanfifobicidade. Para isso, criaram superfícies com estruturas simples, caracterizadas pela presença de micropilares de sílica, e duplas contendo micropilares cobertos por nanoarames de sílica (mostrados na Figura 12). De acordo com os autores, os melhores resultados em relação à propriedade proposta foram obtidos nas superfícies duplamente texturizadas (NGUYEN *et al.*, 2014).

Como forma de viabilizar e ampliar a aplicação de revestimentos superanfifóbicos, métodos como imersão e pulverização têm sido investigados como alternativas de baixo custo, simplicidade de execução, compatibilidade com uma vasta gama substratos, e escalonabilidade (ZHOU *et al.*, 2017; WEN *et al.*, 2013).

Facio *et al.*, (2017) investigaram o desenvolvimento de revestimento superanfifóbi-

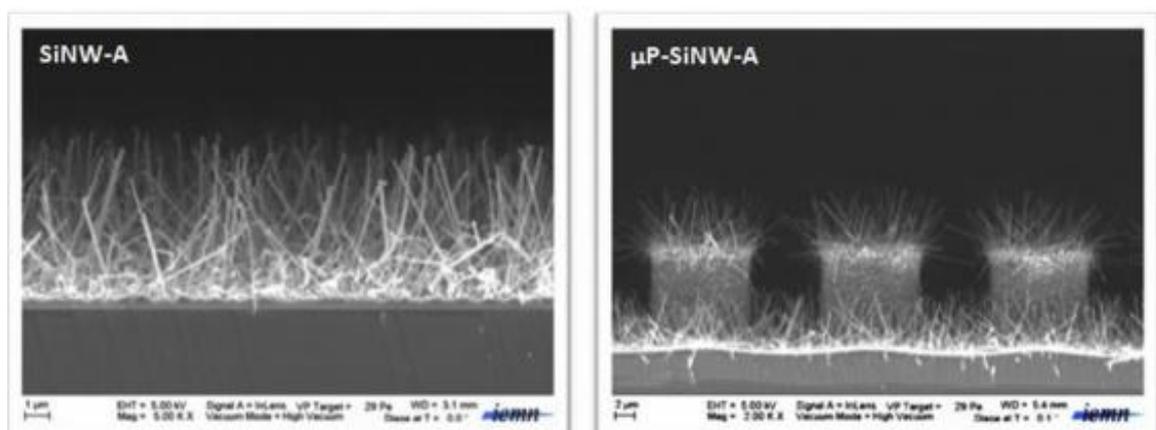


Figura 12 - Superfície modificada com estruturas hierárquicas. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Fonte: Adaptado de Nguyen *et al.*, (2014).

co , autolimpante, durável, de fácil produção e baixo custo, direcionado para aplicação em construção civil. Para isso, empregaram um sistema constituído por nanopartículas de sílica combinadas a um composto fluorado (perfluoropoliéter silano) e pulverizadas sobre amostras de arenito (pedra empregada na construção civil). Os autores obtiveram super-hidrofobicidade com o revestimento, mas não superoleofobicidade. Os melhores resultados em relação a óleo foram abaixo de 120°. Após 20 ciclos do ensaio mecânico, a medida de ângulo de contato em relação à água caiu de 161° para 148° (FACIO *et al.*, 2017).

Nesse contexto, o desenvolvimento de revestimentos superanfifóbicos com durabilidade ao tempo e estabilidade mecânica ainda é um desafio. O revestimento pode delaminar, por exemplo devido à baixa adesão à superfície, principalmente quando não é quimicamente ligado ao substrato (KOTA *et al.*, 2013). Superfícies superanfifóbicas devem ser resistentes a condições severas como abrasão de areia pelo vento, adsorção de moléculas orgânicas (que podem fazer com que o revestimento perca sua eficácia, devido à modificação da rugosidade e tensão superficial) (WEN *et al.*, 2013). Nesse sentido, aplicações práticas requerem que o revestimento superanfifóbico seja durável químico-fisicamente (WEN *et al.*, 2013; KOTA *et al.*, 2013).

Zhou *et al.*, (2017) desenvolveram revestimento superanfifóbico e autorreparável baseado na aplicação por imersão e pulverização de dispersão aquosa de nanopartículas de tetrafluoretileno (PTFE), fluoroalquil silano e surfactante catiônico fluorocarbonado. As diversas superfícies tratadas (têxtil, madeira, vidro, metal), apresentaram caráter superanfifóbico, com ângulos de contato variando de 172 ° a 150 °. Depois de repetidos ciclos de abrasão por plasma, a propriedade superanfifóbica foi perdida. Entretanto, após aquecimento a 135 °C por 10 minutos, a mesma foi recuperada. Mesmo após 1200 ciclos de abrasão foi possível restaurar a superanfifobicidade após aquecimento (ZHOU *et al.*, 2017).

Qu *et al.*, (2018) desenvolveram com sucesso materiais superanfifóbicos antiabrasivos e autolimpantes utilizando partículas de caulino e silanos através de

um método simples de revestimento por gotas. Os materiais desenvolvidos mostraram excelentes propriedades de repelência à água, líquidos comuns e a alguns tipos de óleos. Nos testes de abrasão os materiais mantiveram as suas características superanfifóbicas mesmo após a abrasão usando uma lixa de 180cm. *Qu et al.*, (2018) desenvolveram materiais super-hidrofóbicos mecanicamente estáveis e recicláveis foram preparados a partir de policloreto de vinila (PVC) e nanopartículas de caulim modificadas por ácido esteárico, utilizando um revestimento simples e de baixo custo. Os materiais obtidos mostraram-se repelentes a líquidos tais como: água, suco de laranja, café, leite, coca-cola e tinta. Esses materiais super-hidrofóbicos mostraram notável robustez contra abrasão de lixa, irradiação ultravioleta e ultrassom, mantendo sua super-hidrofobicidade mesmo após 60 ciclos de abrasão carregados de 500g com lixa, sete dias de irradiação UV ou 120 μ m de ultrassom. A excelente durabilidade contra condições extremas foi atribuída à estrutura hierárquica e forte adesão interfacial dos materiais. Mais significativamente, os materiais utilizados no revestimento podem ser reciclados e reconstruídos sem perder sua super-hidrofobicidade. Os atuais materiais super-hidrofóbicos toleram um ambiente rigoroso, abrindo um novo caminho para uma variedade de aplicações práticas.

Qu et al., (2018) desenvolveram um revestimento superanfifóbico e mecanicamente durável e multifuncional fabricado com sucesso, empregando partículas de areia de quartzo e silano orgânico através de um método simples de revestimento por queda. Os revestimentos obtidos exibiram alta repelência à água e óleos, mesmo o hexadecano com tensão superficial tão baixa quanto 27,5mN/m. Mais importante ainda, os revestimentos superanfifóbicos também exibiram excelente durabilidade mecânica, sendo capazes de manter suas características mesmo após a abrasão com um pedaço de lixa (G 120) num comprimento de 280cm. Além disso, o revestimento apresenta uma superanfobicidade duradoura em relação a soluções fortemente ácidas e alcalinas, água fervente, irradiação UV e alta temperatura, o que demonstra a excelente estabilidade química e ambiental. Os revestimentos também possuem excelente propriedade de autolimpeza e baixa adesão tanto à água

quanto aos óleos. Além destas características, os revestimentos preparados podem ser facilmente utilizados em diferentes tipos de substratos.

Lee *et al.*, (2019) alteraram a molhabilidade de amostras de PLA, poliácido láctico, fabricadas por uma impressora 3D (FDM DP200). As superfícies das amostras foram modificadas utilizando um revestimento em nanoescala através de processo de imersão em solução de sílica hidrofóbica. Estruturas de microescala nas superfícies foram criadas por impressão 3D. As imagens das gotas sobre as amostras estão mostradas na Figura 13, e a molhabilidade medida através dos ângulos de contato e ângulos de deslizamento estão representados nos gráficos da Figura 14.

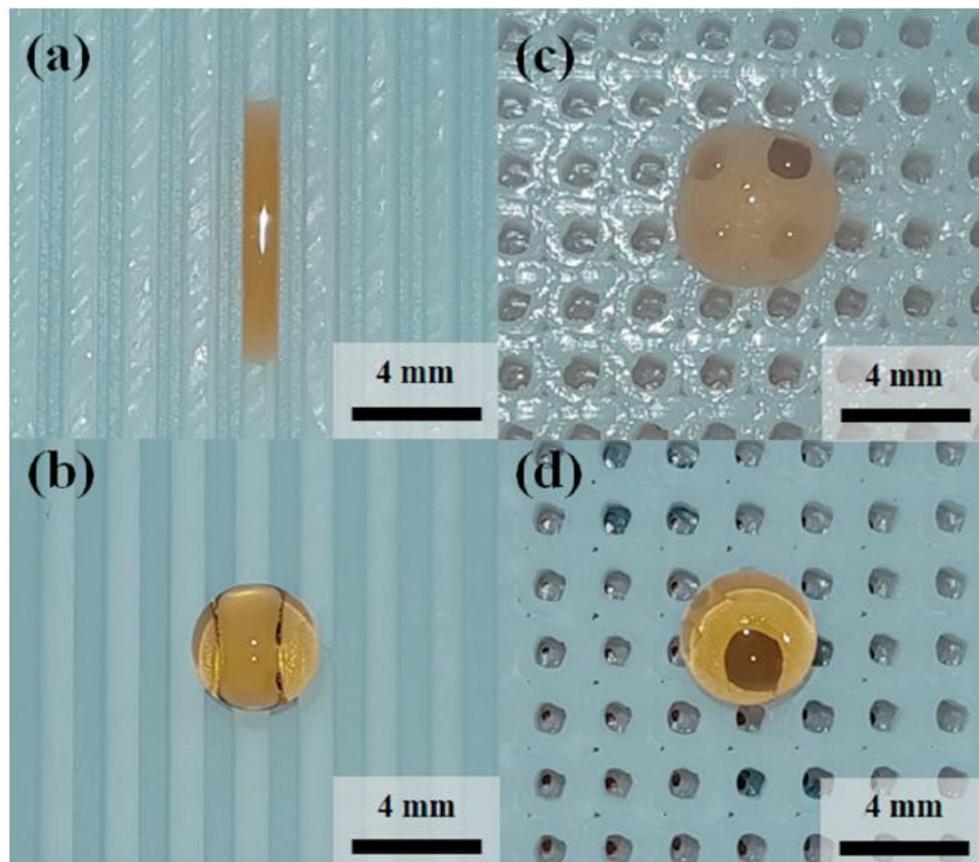


Figura 13 - Imagens ópticas de uma gotícula de água em uma superfície padronizada com uma linha definida pelo usuário com tamanho de etapa de 1,0 mm (a) antes do revestimento por imersão e (b) após o revestimento por imersão e em uma superfície definida pelo usuário superfície modelada em grade com tamanho de etapa de 1,0 mm (c) antes do revestimento por imersão e (d) após o revestimento por imersão.

Fonte: Lee *et al.*, (2019).

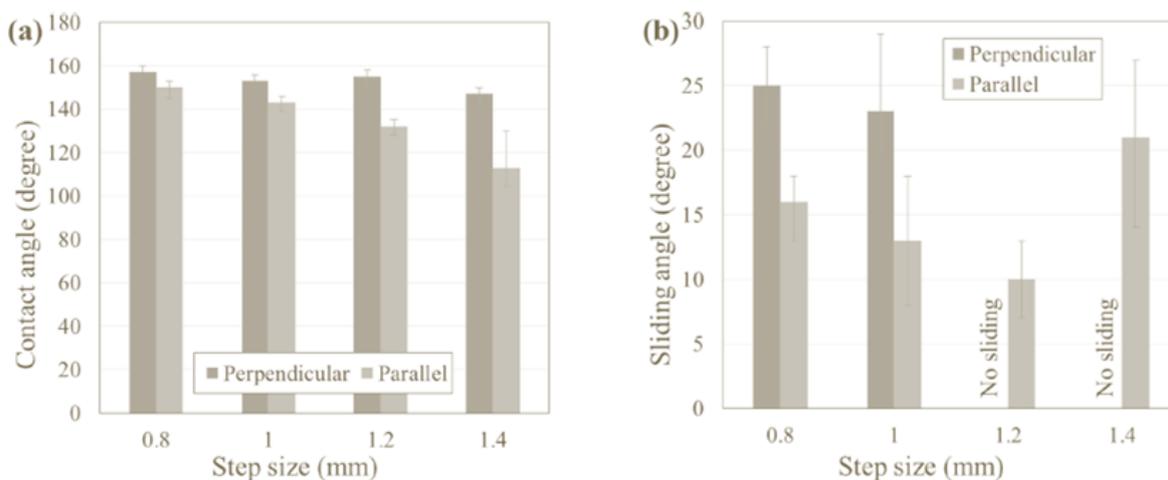


Figura 14 - Resultados da molhabilidade nas amostras impressas em 3D com padrões de linha definidos pelo usuário após o revestimento por imersão: (a) ângulos de contato, (b) ângulos de deslizamento.

Fonte: Lee *et al.*, (2019).

2.6. Alternativas sustentáveis para revestimentos super-hidrofóbicos

Embora existam várias pesquisas visando a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, seu uso escalonável e em substratos com áreas grandes ainda é limitado, devido a fatores como utilização de compostos prejudiciais ao meio ambiente, métodos complexos e custos elevados (CHEN *et al.*, 2018; FORSMAN *et al.*, 2017). Dessa forma, alternativas renováveis, seguras para o meio ambiente e ser humano, e com menor custo têm sido investigadas. Como apontado por Forsman *et al.*, (2017), seguindo os princípios da química verde, deve-se buscar a utilização de matéria-prima renovável, projetar reagentes, produtos, processos e solventes seguros.

Nessa direção, Bellido-Aguilar *et al.*, (2019) empregaram isossorbida (1,4:3,6-dianidro-D-glucitol), um derivado de polissacarídeos, como alternativa ao Bisfenol A, recurso não renovável, na síntese de resina epóxi, para aplicação como revestimento polimérico hidrofóbico. Entretanto, empregaram um oligosiloxano comercial como hidrofobizantes.

Já Chen *et al.*, (2018) investigaram a viabilidade de revestimento super-hidrofóbico ambientalmente mais amigável, empregando feixes de nanofios de hidroxiapatita (principal componente inorgânico de ossos e dentes), ácido oleico como agente direcionador de estrutura (inibe o crescimento em algumas direções cristalográficas) e hidrofobizante, e aplicação por pulverização. O revestimento desenvolvido demonstrou repelência a água permitindo propriedade autolimpante, durabilidade (quando submetido a elevadas temperaturas, agentes corrosivos, abrasão) e aplicabilidade em diversos substratos (vidro, plástico, papel).

No presente trabalho, a sílica da casca de arroz, óleo de mamona hidrogenado (HCO), ácido esteárico, limoneno e breu foram investigados como alternativas ambientalmente amigáveis e com menor custo para o desenvolvimento de revestimentos super-hidrofóbicos.

2.6.1. Sílica da casca de arroz

A casca de arroz possui baixo valor nutricional (MELO *et al.*, 2021) e elevado conteúdo de sílica (MELO *et al.*, 2021; AZADI *et al.*, 2011). É constituída principalmente por celulose (25-35%), hemicelulose (18-21%), lignina (26-31%), sílica (15-17%), cinzas (2-5%) (MELO *et al.*, 2021). Por ser um material de origem natural, sua composição varia de acordo com o clima, área de cultivo e espécie.

O arroz é um dos grãos de maior importância na produção agrícola mundial e o Brasil está entre os 10 maiores produtores (MELO *et al.*, 2021). A casca é um dos principais resíduos gerados durante o processo de beneficiamento do arroz, tendo em vista que corresponde a 20-33% da massa do grão. Usualmente é descartada como lixo ou empregada como biomassa na geração de energia, podendo gerar um resíduo sólido que se não aproveitado da forma adequada, torna-se um poluente (MELO *et al.*, 2021; AZADI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012; HUBADILLAH *et al.*, 2018).

A sílica obtida a partir da casca de arroz (rh-SiO₂) tem sido investigada para diversas aplicações como agente limpante, reforço em polímeros e borrachas, na indústria cimentícia, materiais porosos para adsorventes e catalisadores, carreadores de fármacos, embalagens. (ELIMBINZI *et al.*, 2020; PORRANG *et al.*, 2021; TIPSOTNAIYANA, JARUPAN E NOPPAKUNDILOGRAT, 2015).

Melo *et al.*,(2021) investigaram a produção de compósitos de Poliamida 6 e celulose, sílica e híbridos celulose/sílica obtidos a partir da casca de arroz, objetivando melhorar as propriedades termomecânicas da matriz a partir da inclusão desses preenchedores. De acordo com os autores, a SiO₂ favoreceu a melhor distribuição da celulose na matriz, e os melhores resultados foram obtidos nos compósitos com 2,5% de SiO₂ e 7,5% de celulose.

Attia *et al.*, (2017) empregaram nanopartículas de rh-SiO₂ (rh-NP SiO₂) em revestimento para têxtil de algodão. Nanopartículas de prata (NP Ag) foram imobilizadas nas rh-NP SiO₂ produzidas e misturadas a um ligante para aplicação no substrato. Segundo os autores, a adição de sílica ao têxtil contribuiu para maior atividade antimicrobiana, proteção UV e hidrofobicidade, quando comparada ao têxtil modificado apenas com Ag-NPs ou não modificado.

A produção de sílica a partir da casca de arroz é uma alternativa ambientalmente amigável para o reaproveitamento desse resíduo (MELO *et al.*, 2021) e também com baixo custo quando comparada aos precursores usualmente utilizados para esse propósito como o tetra etil ortosilicato. (LI e ZHU, 2011; ELIMBINZI *et al.*, 2020; PORRANG *et al.*, 2020)

Diversos métodos têm sido investigados para a produção de rh-SiO₂ (ELIMBINZI *et al.*, 2020) A incineração da casca em elevadas temperaturas, resulta em material (cinzas), constituído principalmente por SiO₂ (AZADI *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012) e carbono (LIU *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2012), além de uma pequena parcela de impurezas como K₂O, Na₂O, Fe₂O₃, Al₂O₃. (AZADI *et al.*, 2011; SETIAWAN *et al.*, 2021) O processo de remoção de tais impurezas é fundamental

para aumentar a área superficial da sílica. Dessa forma, é usual o pré-tratamento da casca com um ácido forte (HCl, H₂SO₄, HNO₃), visando a lixiviação dos metais alcalinos presentes no material. Em seguida, a casca é submetida a tratamento térmico (calcinação). (TIPSOTNAIYANA *et al.*, 2015)

Setiawan e Chiang, (2021) produziram sílica a partir da casca de arroz, empregando tratamento com os ácidos cítrico e glucônico para lixiviação dos metais alcalinos, previamente ao tratamento térmico, ao invés dos ácidos comumente empregados. Os autores verificaram que ambos os ácidos foram eficientes na atividade proposta, entretanto o ácido glucônico teve uma ação mais eficaz, com remoção de 92-93% de K₂O, 89-93% de Na₂O e 95-97% de Al₂O₃.

De acordo com a literatura, a temperatura de calcinação impacta diretamente a cristalinidade do material. (HUBADILLAH *et al.*, 2018) Hubadillah *et al.*, (2018) investigaram a produção SiO₂ amorfa e cristalina a partir da variação da temperatura de incineração da casca de arroz (600 e 1000 °C) para aplicação em membranas cerâmicas para filtração de água. Os autores verificaram que as sílicas produzidas a 600 °C apresentavam elevado conteúdo amorfo, enquanto as produzidas a 1000 °C apresentavam estrutura cristalina.

Husni *et al.*, (2017) empregaram as cinzas da casca de arroz, material rico em sílica amorfa, em revestimento super-hidrofóbico para concreto. De acordo com os autores as amostras revestidas apresentaram o efeito lótus (estado de Cassie-Baxter) sendo a medida do ângulo de contato (solvente água) de $152,3 \pm 0,50^\circ$, enquanto nas amostras de concreto não revestidas, a medida do ângulo de contato foi em torno de $72,9 \pm 6,8^\circ$.

Junaidi *et al.*, (2017) também investigaram a produção de revestimento super-hidrofóbico a base de sílica da cinza da casca de arroz para concreto. No trabalho a casca de arroz foi calcinada empregando duas temperaturas (550 e 650 °C) afim de obter partículas com um baixo teor de carbono que apresentassem fotoluminescência, propriedade que poderia ser utilizada para sinalizar a

presença/durabilidade do revestimento no substrato. De acordo com os autores, a adição de nanopartículas a revestimentos com finalidade super-hidrofóbica apresenta como vantagens redução de custos e tempo de beneficiamento comparada a outras técnicas que visam alterar a rugosidade da superfície. Na pesquisa foram enxertados nas partículas de SiO_2 dois hidrofobizantes, sendo eles o ácido esteárico (STA) como alternativa ambientalmente amigável e o perfluorodeciltrietoxissilano (HFDS) como opção convencional. Em relação a morfologia, não houve diferença significativa entre a sílica enxertada com STA ou com HFDS. De acordo com os autores os melhores resultados em relação ao super-hidrofobicidade foram obtidos com o hidrofobizante convencional, sendo a medida de ângulo de contato de 163.6° , e com a utilização do STA de $132,3^\circ$. (JUNAIDI *et al.*, 2017)

Tipsothaiyana *et al.*, (2015) sintetizaram NP SiO_2 a partir da casca de arroz, e empregaram o material desenvolvido combinado a resina acrílica visando melhorar a qualidade de impressão flexiográfica em papel kraft. Os melhores resultados foram obtidos empregando a resina contendo 1% m/m de NP SiO_2 .

Diversos métodos podem ser empregados para produção de sílica em escala nanométrica (NP SiO_2), entre eles reação em fase vapor, decomposição térmica e sol-gel. (TIPSOTNAIYANA, *et al.*, 2015) Esse tipo de sílica pode ser aplicada por exemplo, na indústria de cerâmicas e setor de construção civil.

Porrang *et al.*, (2020) sintetizaram sílica mesoporosa (m- SiO_2) através do método sol-gel empregando cascas de arroz e trigo, visando aplicação como nanocarreador de fármaco. A m- SiO_2 caracteriza-se por elevada área superficial, elevado volume de poro, estabilidade, diâmetro de partícula e de poro ajustáveis. No trabalho os diâmetros das m-NP- SiO_2 obtidas empregando a casca de arroz foram ligeiramente menores dos que obtidos com a casca do trigo, sendo eles 28.76-41.8 nm e 49.18-72 respectivamente.

Li *et al.*, (2011) produziram m- SiO_2 com elevada área superficial (709-936 m^2/g) a partir do carvão de casca de arroz, catalisador obtido através da pirólise da casca

de arroz, combinado a PEG (polietileno glicol). Os autores verificaram que a adição de PEG contribuiu para aumentar o número de vazios entre as partículas de sílica, bem como afetou de forma significativa as propriedades relativas a textura das mesmas.

Moosa e Saddam (2017) produziram nanopartículas de sílica (NPs SiO₂) a partir das cinzas da casca de arroz, para incorporação em resina epóxi. Inicialmente, as cascas foram submetidas a tratamento térmico a 400 °C, sendo as cinzas resultantes tratadas com ácido (HCl), lavadas com água deionizada e posteriormente submetidas a tratamento térmico a 650 °C. A sílica amorfa resultante foi tratada com NaOH para obtenção de silicato de sódio, sendo adicionado ácido sulfúrico (H₂SO₄) para obtenção do gel de sílica. Após lavagem com água deionizada e secagem, foram obtidas nanopartículas de sílica, como apresentado na Figura 15.

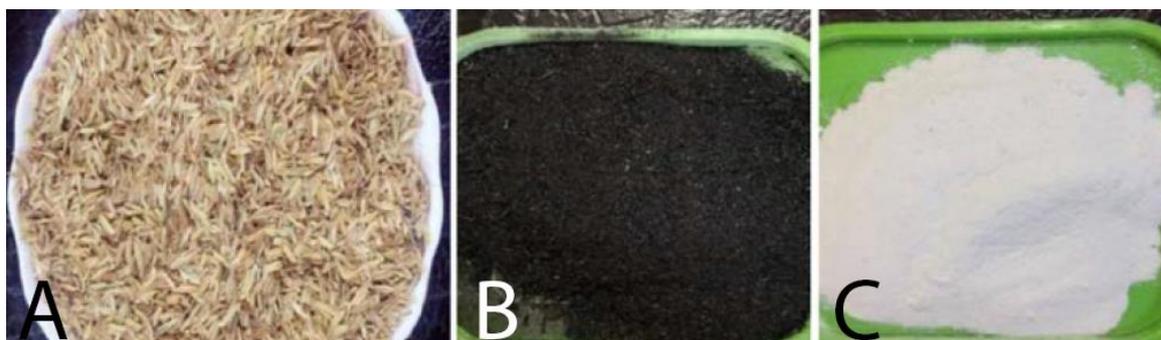


Figura 15 - a) Casca de arroz, b) cinzas da casca de arroz, c) sílica.

Fonte: Adaptado de Moosa e Saddam, (2017).

Elimbinzi *et al.*, (2020) investigaram a síntese de sílicas, a partir de silicato de sódio obtido da cinza da casca de arroz. No trabalho, o óleo natural de mamona foi empregado como *template* surfactante para síntese de m-SiO₂, como alternativa aos *templates* sintéticos normalmente utilizados como Plurônio P-123 e brometo de cetil trimetil amônia. O material obtido foi funcionalizado com 3-Aminopropiltriétoxissilano e 3-aminopropiltrimetoxissilano visando obtenção de atividade catalítica.

2.6.2. Óleo de Mamona hidrogenado (Rícino)

O óleo de mamona é um óleo viscoso, com baixa toxicidade, baixo custo e de coloração amarela pálida, extraído das sementes de mamona, um recurso renovável (NATARAJAN *et al.*, 2014; MÜLAZIM *et al.*, 2011). Quando hidrogenado (HCO), mediante a utilização de um catalisador, torna-se um pó fino branco-amarelado (ABDELKADER *et al.*, 2008).

A hidrofobicidade do óleo de mamona deve-se as longas cadeias alifáticas do composto (NATARAJAN *et al.*, 2014). Assim como outros óleos de origem vegetal, o óleo de mamona possui uma estrutura de triglicerídeos alifáticos (Figura 16), na qual as cadeias de ácidos graxos R1, R2 e R3 são praticamente idênticas. Cada triglicerídeo possui 3 unidades hidroxila (OH). No óleo de mamona o ácido ricinoleico (C₁₈H₃₄O₃, Figura 16) é o ácido graxo mais abundante (87-90%) (SILVA *et al.*, 2021; CHENG *et al.*, 2018; NATARAJAN *et al.*, 2014).

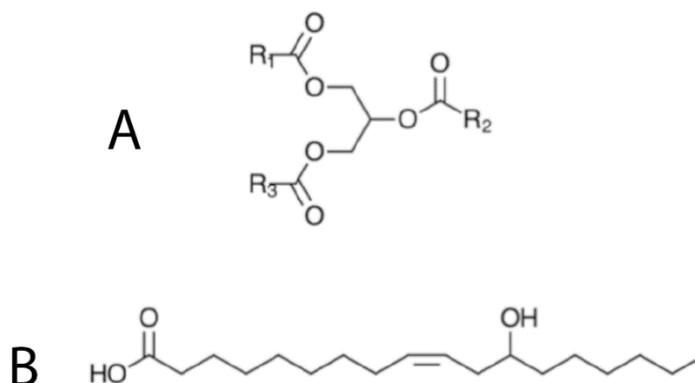


Figura 16- a) Estrutura triglicerídeos e b) Estrutura química ácido rinoleico.

Fonte: Adaptado de Silva *et al.*, (2021)

O óleo de mamona tem sido investigado com diversos propósitos na química verde, como por exemplo na síntese de polímeros e como agente hidrofobizante (SILVA *et al.*, 2021; SHANG *et al.*, 2013). Hiew *et al.*, (2019) incorporaram à dispersão aquosa de etilcelulose ao HCO e ácido esteárico como agentes hidrofobizantes para revestimento de pellets de fármaco (metiformina) visando sua liberação

controlada. De acordo com os autores, o ácido esteárico foi mais eficiente na redução da velocidade de liberação do fármaco comparado ao HCO (HIEW *et al.*, 2019).

Bo *et al.*, (2021) utilizaram o poliálcool modificado de óleo de mamona na síntese de poliuretano (PU). Wang *et al.*, (2018) propuseram o desenvolvimento de revestimento super-hidrofóbico e autolimpante composto por matriz de PU produzido com óleo de mamona combinado a nanopartículas de sílica fumada. Foram obtidos revestimentos transparentes, com 80% de transmitância na região da luz visível, super-hidrofóbicos, com medida de ângulo de contato de 158.5° e resistentes a abrasão.

Bai *et al.*, (2018) propuseram o desenvolvimento de revestimentos super-hidrofóbicos a partir do crescimento de microesferulitos de HCO em diferentes materiais. No estudo, foram obtidas superfícies super-hidrofóbicas, com medidas de ângulo de contato acima de 150 °C quando empregados os parâmetros ótimos, entre eles a concentração do óleo para cada substrato. Por exemplo, verificou-se que no têxtil de poliéster, o aumento da concentração de HCO, resultou na formação de uma monocamada de esferulitos na superfície, sendo obtidas medidas de ângulo de contato em torno de 156.5 °C. Entretanto com aumento da concentração para 9%, houve redução da medida de ângulo de contato para 152.2 °C (BAI *et al.*, 2018).

Craven *et al.*, (2015) investigaram a viabilidade de revestimentos hidrofóbicos para pellets de madeira (combustível sólido de biomassa) a partir da utilização de óleos de mamona, linhaça, mineral e parafina. A higroscopia inerente desse tipo de combustível, pode acarretar problemas como aumento do volume e apodrecimento, reduzindo a capacidade calorífica do material. No teste de higroscopia, os pellets não tratados incharam imediatamente quando imersos em água, sendo o inchamento mais significativo após 30 segundos. Já nos pellets modificados mudanças mínimas foram observadas mesmo após 1800 segundos de imersão em água.

Parvathy *et al.*, (2021) investigaram a produção de revestimento hidrofóbico para papel a partir da utilização de óleo de mamona silanizado e ricinoleato de metila silanizado. Os substratos modificados apresentaram resistência a umidade e hidrofobicidade, com medida de ângulo de contato de 97°.

Shang *et al.*, (2013) sintetizaram nanocristais de celulose (CN) enxertados com óleo de mamona com terminações isocianato, visando reduzir a hidrofiliidade do material. A enxertia do óleo resultou no aumento da medida de ângulo de contato nos CN de 44,60° para 96,85°, 19,65 para 31,85° e 17,90 para 44,28°, empregando água, diodometano e etileno glicol respectivamente. O mesmo grupo de pesquisa (SHANG *et al.*, 2018) investigou a viabilidade de hidrofobização de CN empregando óleo de mamona contendo grupamentos tiol (SH). Os materiais resultantes mostraram-se hidrofóbicos com medida de ângulo de contato em torno de 95,6 ° e com maior estabilidade térmica comparado aos CNs não modificados.

Samyn *et al.*, (2013) empregaram diferentes óleos vegetais, como de mamona, milho, girassol, combinados a dispersão aquosa de nanopartículas híbridas de estireno-maleamida para desenvolvimento de revestimento hidrofóbico para papel. O revestimento contendo óleo de mamona hidrogenada (HCO), comparado aos outros óleos investigados no estudo, proporcionou os melhores resultados em relação a hidrofobicidade, com medidas de ângulo de contato entre 106-108°.

Nakano *et al.*, (2016) propuseram o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas empregando solução de HCO como organogelador e ácidos graxos, dentre eles ácido esteárico, como composto cristalino. Foram reportadas medidas de ângulo de contato acima de 160° para a mistura contendo ácido esteárico. O comportamento super-hidrofóbico foi atribuído a presença de estrutura hierárquica constituída por nanofibras auto montadas de óleo hidrogenado de mamona e micro/nano cristais de ácido esteárico.

2.6.3. Ácido esteárico (STA)

O Ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) é um ácido graxo saturado presente em diversos óleos vegetais e gorduras animais (KHALIFEH E BURLEIGH, 2018). É um sólido ceroso presente na cera da superfície da flor de lótus (WU, PAN e LI, 2010; SOBHANA *et al.*, 2017). Possui baixa energia superficial, caráter anfifílico, baixo custo, biocompatibilidade, e por ser ambientalmente amigável é uma alternativa para conferir a diversos substratos resistência a umidade e hidrofobicidade.

Tong *et al.*, (2018) produziram revestimento super-hidrofóbico para metais empregando reagentes e uma rota ambientalmente amigáveis. Foram utilizados STA como agente hidrofobizante e fresagem química para criação de rugosidade, sendo obtidas superfícies super-hidrofóbicas, com medida de ângulo de contato em torno 155° .

Feng *et al.*, (2011) desenvolveram superfície super-hidrofóbica a partir da enxertia de STA em filme poroso de alumina, sendo obtida elevada repelência a água, com medida de ângulo de contato de $154,2^\circ$, como apresentado na Figura 17.

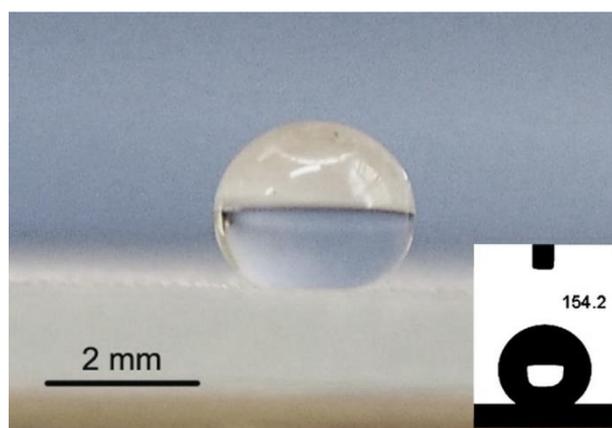


Figura 17- Fotografia de uma gota de água depositada em superfície super-hidrofóbica.

Fonte: Feng *et al.*, (2011).

Sobhana *et al.*, (2017) empregaram o STA como hidrofobizante para celulose. No trabalho, como forma de ampliar a hidrofobização para além da polpa regenerada e seca, empregou-se uma rota sanduíche, na qual uma camada inorgânica

hidrofílica foi depositada na celulose, e essa camada através de interação eletrostática ligou-se ao hidrofobizante. Maiores medidas de ângulo de contato, logo maiores hidrofobicidades, foram obtidas com o aumento do conteúdo de STA.

Sauthier *et al.*, (2014) investigaram a formação de mono/multi camadas de STA em mica por deposição de vapor em condições ambientes. De acordo com os autores, a formação de uma monocamada não foi suficiente para a obtenção de uma superfície macroscopicamente hidrofóbica, devido a presença de defeitos, sendo necessária a formação de uma multicamada mais espessa para o aumento da hidrofobicidade do substrato.

Pickering e Sunny, (2021) também empregaram esse método para criar uma camada de STA em fibras de cânhamo, resultando em fibras com maior hidrofobicidade e estabilidade térmica.

Fallah *et al.*, (2018) produziram vidros com comportamento auto limpante e super hidrofóbico, a partir de ácido esteárico e NP SiO₂. No trabalho, os maiores ângulos de contato (158,6°) foram obtidos nos vidros revestidos com STA combinados a NP-SiO₂ modificadas com ácido oleico. O substrato modificado apenas com ácido esteárico mostrou-se hidrofóbico; o modificado com ácido esteárico e NP não modificadas apresentou comportamento super-hidrodrofóbico, porém não auto-limpante.

Khalifeh e Burleigh, (2018) utilizaram STA como revestimento super-hidrofóbico para magnésio como forma de retardar o processo de corrosão desse material em contato com o meio biológico, quando empregado como implante bio-absorvível. Na pesquisa, foram obtidas superfícies super-hidrofóbicas com medida de ângulo de contato de 164° a 165°.

Wen *et al.*, (2019) investigaram o desenvolvimento de revestimentos super hidrofóbicos empregando casca de ovo e ZnO (óxido de zinco) para obtenção de uma estrutura micro-nano hierárquica na superfície, STA como hidrofobizante e carboximetil celulose (CMC) para melhorar a aderência ao substrato. O

revestimento foi aplicado em diferentes substratos (papel, têxtil, polímero), sendo obtidas medidas de ângulo de contato acima de 150 °C. Somado a isso, o revestimento mostrou-se resistente a radiação UV e abrasão mecânica.

Wei *et al.*, (2015) empregaram goma-laca/ácido esteárico na hidrofobização de filmes de konjac glucomannan. Com a adição de STA em 40% houve aumento da medida de ângulo de contato de 68° para 101,2°.

2.6.4. Breu

O breu é um polímero natural, termoplástico, de baixa massa molar, biodegradável, obtido a partir da evaporação de terpenos voláteis líquidos presentes na resina extraída de diversas espécies de pinheiros e coníferas. É composto principalmente por ácidos (90-95%), sendo o principal deles o abiético (Figura 18) (EL-GHAZAWY *et al.*, 2015; YADAV, GIDWANI E VYAS, 2016; XU *et al.*, 2020).

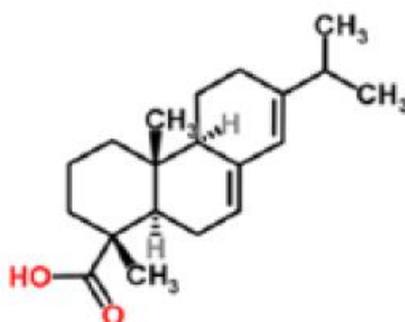


Figura 18- Estrutura ácido abiético.

Fonte: Adaptado de Yadav, Gidwani e Vyas, (2016).

O breu é uma resina sólida, quebradiça, com coloração que varia de amarela amarronzada a âmbar. É insolúvel em água, mas solúvel em álcool, éter, clorofórmio, ácido acético (YADAV, GIDWANI e VYAS, 2016). É um material abundante, com produção anual de mais de 1 milhão de toneladas (PEZZANNA *et al.*, 2021; EL-GHAZAWY *et al.*, 2015). Assim como as ceras, o breu possui baixa energia superficial e devido a isso tem sido empregado em revestimentos hidrofóbicos há séculos (YANG *et al.*, 2018; PEZZANNA *et al.*, 2021). Pode ser usado tanto na forma sólida como em solução (YADAV, GIDWANI e VYAS, 2016). É

amplamente utilizado nas indústrias farmacêutica (como revestimento), de vernizes, tinta e adesivos, de papel entre outras. Além disso, pode ser empregado como monômero na síntese de polímeros (PEZZANNA *et al.*, 2021).

Jacob, Nair e Patil, (2011) investigaram a produção de um sistema flutuante de liberação de fármaco, constituído por um núcleo inerte de etilcelulose revestido com breu a 15% m/m, e matriz polimérica contendo o fármaco. PEG de baixa massa molar (400 MM) foi utilizado como plastificante para melhorar as propriedades mecânicas e flexibilidade do revestimento.

Yang *et al.*, (2018) propuseram um revestimento super-hidrofóbico para madeira aplicado por impregnação, baseado em breu (breu maleico), AlCl_3 (cloreto de alumínio) e partículas de TiO_2 . As superfícies modificadas apresentaram comportamento super-hidrofóbico, sendo obtidas medidas de ângulo de contato acima de 150°C . Somado a isso o revestimento manteve sua eficácia após imersão em água, exposição ao sol e ebulição a 100°C .

Zhou *et al.*, (2021) sintetizaram via reação de condensação, resinas de breu e Zn, variando a proporção de Zn, visando obtenção de substratos com propriedade anticrustante. Após 5 ciclos de ensaios simulando ambiente marítimo, a maior medida de ângulo de contato foi obtida para o revestimento sem adição de Zn (2:0, $135,9^\circ\text{C}$) e a menor com o maior conteúdo de Zn (2:1, $103,7^\circ$).

El-Ghazawy *et al.*, (2015) sintetizaram resina epóxi a partir de ácido abiético (75% ácido abiético, e o restante outros ácidos presentes no breu). Os autores reportaram que a resina sintetizada a partir do componente natural teve um melhor desempenho comparada a resina comercial obtida empregando Bisfenol-A.

2.6.5. Poliestireno e limoneno

Limoneno (Figura 19) é um monoterpeneo cíclico ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, D-isômero), incolor, hidrofóbico, presente no óleo extraído das cascas de frutas cítricas, como laranja e

limão. É um resíduo da indústria de bebidas cítricas (sucos), sendo dessa forma um recurso abundante, renovável e de baixo custo (WU *et al.*, 2018; FAURE *et al.*, 2013; DHITAL *et al.*, 2018; FENG *et al.*, 2020). Possui atividade bactericida, antifúngica e antioxidante (TRUJILLO-CAYADO, ALFARO E MUÑOZ, 2018; DHITAL *et al.*, 2018). Somado a isso é um solvente seguro para o ser humano (MIRANDA *et al.*, 2008), sendo classificado como GRAS (*generally recognized as safe*) pelo FDA (*Food and Drug Administration*) (FAURE *et al.*, 2013). É amplamente utilizado na indústria alimentícia (saborizante, aromatizante), farmacêutica, cosmética (aromatizante), produção de polímeros e adesivos, diluente de tintas, entre outras.

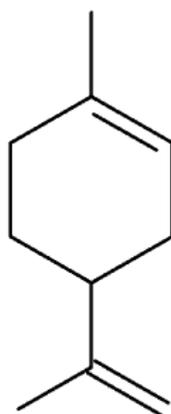


Figura 19 – Estrutura do Limoneno.

Fonte: Adaptado de Gaiolas, (2009).

Li *et al.*, (2018) sintetizaram um revestimento de poli(carbonato de limoneno) via copolimerização de óxido de limoneno com CO₂. Hebeish *et al.*, (2008) modificaram têxtil de algodão através da inclusão de limoneno com propósito de atividade inseticida. Faure *et al.*, (2013) investigaram a viabilidade de utilização do limoneno em cromatografia, como forma de substituir os solventes de origem fóssil. Feng *et al.*, (2020) propuseram a aplicação do D-limoneno incorporado em nanoemulsão para aplicação no controle de patógenos agrícolas.

Lan *et al.*, (2020) desenvolveram filmes alimentícios de álcool polivinílico (PVA)/quitosana incorporados com D-limoneno. A adição de limoneno reduziu a hidrofiliabilidade do filme, com aumento da medida de ângulo de contato de $69,20 \pm 3,55^\circ$ do filme de PVA/quitosana, para $73,65 \pm 7,44^\circ$ com 2,5% m/m de limoneno e

85,95 ± 5,6° com 5% m/m. Somado a isso, adição do óleo contribuiu para melhor atividade antimicrobiana do material.

Miranda *et al.*, (2018) produziram mantas de nanofibras de poliestireno (PS) empregando óleo de laranja como solvente (97,06 % D-limoneno), como alternativa ao tolueno, solvente comumente utilizado para solubilização desse polímero. Fibras com diâmetros menores, atividade antimicrobiana e mais flexíveis foram obtidas empregando o solvente ambientalmente amigável.

Gaiolas *et al.*, (2009) propuseram a modificação de superfície de substrato celulósico via ativação por plasma e incorporação com limoneno e mirceno. As superfícies modificadas apresentaram propriedade hidrofóbica com medida de ângulo de contato de 105 e 111° com a inclusão de limoneno e mirceno, respectivamente, enquanto no substrato não modificado a medida de ângulo de contato foi de 30°.

Jiménez *et al.*, (2018) investigaram o desenvolvimento de revestimento de poliestireno expandido (EPS) reciclado e limoneno, comparando-o com outras 3 resinas comerciais, sendo estes aplicados em substrato lignocelulósico direcionado a aplicação no setor de construção civil. No ensaio de absorção de água, a resina de EPS/limoneno teve desempenho superior a modificação com resina acrílica e alquídica, porém inferior ao desempenho da resina fenólica.

O poliestireno é um polímero termoplástico empregado em revestimentos devido sua transparência, fácil processabilidade, resistência UV, baixo custo (QING *et al.*, 2013). Em revestimentos super-hidrofóbicos desempenha o papel de ligante, por exemplo quando há inclusão de NP, e reduz a energia de superfície (QING *et al.*, 2013).

Zhang *et al.*, (2013) investigaram o desenvolvimento de revestimentos super-hidrofóbico/oleofóbico em têxtil e filtro de papel empregando compósito de poliestireno (PS) e nano partículas SiO₂. Os materiais modificados apresentaram super-hidrofobicidade, com medidas de ângulo de contato de 154 ± 1° e 150°, têxtil

e filtro de papel respectivamente, e eficiência de separação água/éter de petróleo maior que 93% para têxtil e 95% filtro.

Quing *et al.*, (2013) empregaram o compósito de PS e NP modificadas de ZnO para desenvolvimento de revestimento super-hidrofóbico em têxtil de algodão. No compósito as NP foram empregadas para criar uma superfície hierárquica (rugosidade) e o PS visando reduzir a energia da superfície e como ligante no têxtil. Na proporção 7:3 de ZnO:PS a medida de ângulo de contato foi de 158°.

2.7. Método Sol-Gel de deposição de filmes finos

O processo de sol-gel constitui uma rota de síntese de materiais onde num determinado instante ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. Onde o termo sol se refere a uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido, enquanto o termo gel pelo sistema formado pela estrutura mais viscosa de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nas suas fissuras. O processo sol-gel é um método atrativo para a obtenção de revestimentos devido a sua agilidade de processo, e será empregado neste trabalho. Ele é um método muito utilizado especialmente no processo *dip-coating*, pois permite o uso de uma variedade de precursores químicos. O seu baixo custo é razão mais importante de sua ampla utilização. O processo sol-gel também permite o preparo de materiais em diversas formas, tais como materiais particulados, filmes finos, monólitos etc. (ÇAMURLU, *et al*, 2009).

Os precursores mais usados para o preparo de sílica pelo processo sol-gel são soluções aquosas de silicatos de sódio e alcoxilanos. A seleção de um precursor específico deve ser feita com base em sua solubilidade ou estabilidade térmica de seus substituintes orgânicos. O TEOS, ortossilicato de tetraetila, é um dos precursores mais utilizados. O processo de deposição dos filmes em substratos a partir do método sol-gel é feita principalmente por *dip-coating* e *spin-coating*, mas podem ser utilizados outros métodos como *spray-coating*, *roll-coating* etc.

2.7.1. Processo Dip-Coating

O processo de *dip-coating* pode ser descrito em quatro etapas, como mostrado na Figura 20. Segundo BRINKER e SCHERER, (1990), os filmes são formados pela evaporação vigorosa gerada pela drenagem gravitacional que ocorre no substrato quando é retirado do sol. As reações de condensação induzem a formação de uma estrutura mais compacta para o gel formado no substrato. O ponto de gelificação é considerado quando o gel se torna rígido o suficiente para resistir à força gravitacional, aderindo-se a amostra.

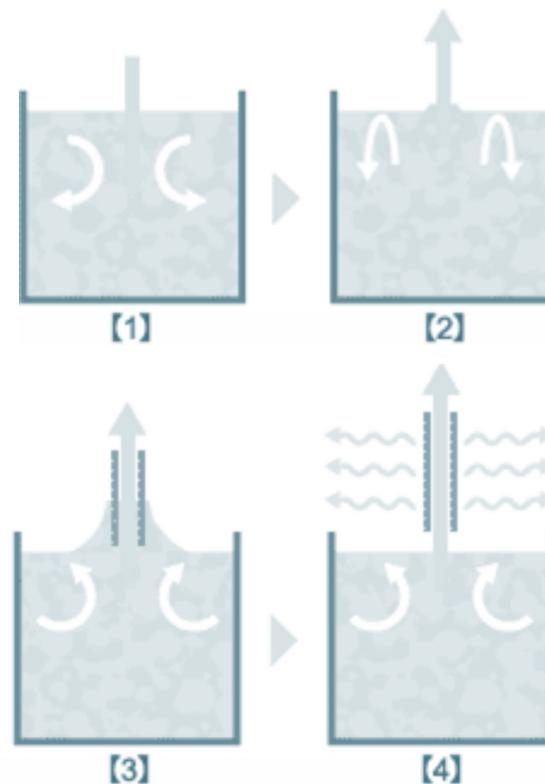


Figura 20 - Processo dip-coating: 1- Imersão, 2- Emerção, 3- Deposição e Drenagem, 4- Evaporação.

Fonte: Adaptado de Brinker e Scherer, (1990).

2.8. Técnicas de Caracterização

2.8.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de imagens de alta resolução ampliadas e tridimensionais da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não

transparente aos elétrons. O feixe de elétrons (elétrons primários) gerado por efeito termoiônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna ótico-eletrônica sendo conduzido à câmara que contém a amostra (MANSUR, 2019). Este feixe de elétrons, ao focalizar um ponto da amostra, gera sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto. A Figura 21 mostra de forma esquemática o diagrama de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura convencional. A técnica possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes.

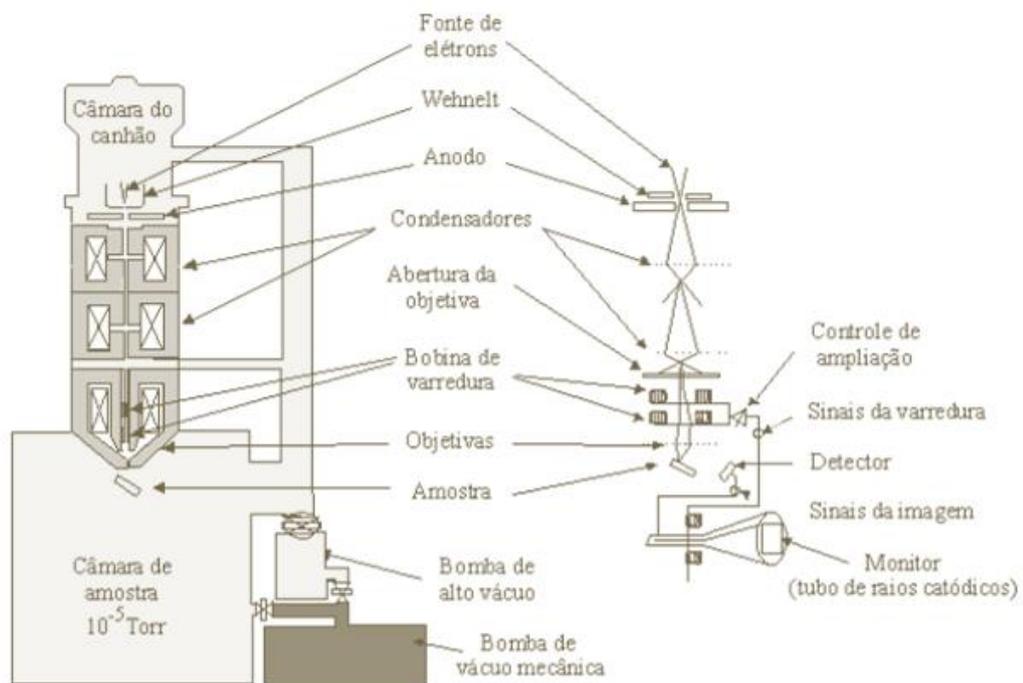


Figura 21 - Diagrama representativo de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura convencional.

Fonte: Adaptado de Mansur, (2019).

2.8.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os aparelhos usados para se obter o espectro IR, são de dois tipos: espectrofotômetro dispersivo e espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR). O espectrofotômetro dispersivo é um tipo de aparelho já em desuso, por ser lento, caro e depender de mecânica de alta precisão para varredura do espectro.

O espectrômetro FTIR utiliza outro princípio de funcionamento, sendo mais rápido, preciso, reprodutível e mais acessível. O espectrômetro FTIR obtém o interferograma e, a partir deste, pela operação matemática de transformada de Fourier feita pelo computador, obtém-se o espectro infravermelho (IR) natural, que é o perfil espectral de intensidade versus número de ondas. Desta operação advém o nome de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser dividida em três regiões distintas (Figura 22): 10 - 400 cm^{-1} IR longínquo ou afastado, 400 - 4000 cm^{-1} IR médio, 4000 - 12820 cm^{-1} IR próximo. A espectroscopia no IR médio é a mais utiliza-

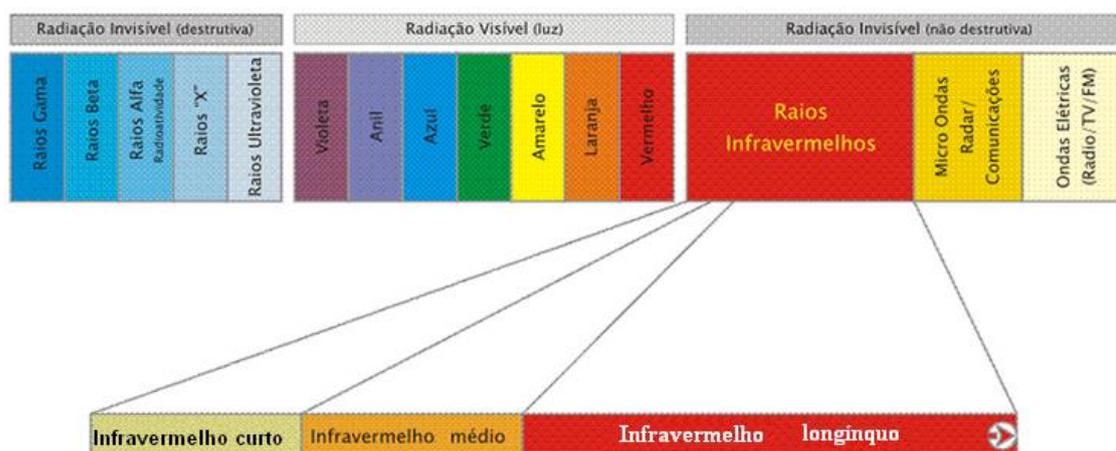


Figura 22 - Espectro eletromagnético.

Fonte: Adaptado de Silverstein, (2000).

da em estudos de polímeros (KAWANO, 2007). A identificação de estruturas baseia-se no fato que certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos que permite a obtenção, através do exame do espectro e consulta a tabelas, (SILVERSTEIN, 2000).

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A), também chamada absorvância. A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é, $A = \log_{10} (1/T)$ (SILVERSTEIN, 2000).

As moléculas apresentam vibrações normais. Estas vibrações podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção. A vibração normal de estiramento pode ser dos tipos: simétrico, antissimétrico, degenerado, em fase, fora de fase e pulsação ou respiração de anel. Já a vibração normal de deformação angular pode ser dos tipos simétrico, *wagging*, *twisting*, *rocking*, degenerado, no plano, fora do plano, deformação de anel e torção (KAWANO, 2007).

No espectrômetro FTIR pode-se efetuar várias varreduras e acumular os interferogramas correspondentes. Este processo é conhecido como coadição. A vantagem da coadição é que ela aumenta significativamente a razão sinal/ruído melhorando o espectro obtido (KAWANO, 2007).

Um parâmetro relevante a considerar ao se obter um espectro IR é a resolução. Resolução espectral é a capacidade do instrumento de distinguir o perfil espectral de duas bandas próximas. A resolução está relacionada ao número de pontos de aquisição num espectro, durante a varredura do mesmo. Para aplicações em polímeros, que são sólidos ou líquidos, costuma-se usar a resolução de 4 a 8 cm^{-1} (KAWANO, 2007).

O acessório ATR (reflectância total atenuada) é usado para se obter espectros IR de boa qualidade de polímeros em forma de filme, chapa plana entre outros (KAWANO, 2007). No ATR, a amostra deve ficar em perfeito contato físico com a superfície do cristal, que é o elemento principal desse acessório (ZnSe, ZnS, KRS-5, Si, Ge ou safira) (KAWANO, 2007).

2.8.3. Medidas de ângulo de contato

Para se medir o ângulo de contato utiliza-se o método “gota séssil”, onde se deposita uma gota do líquido sobre uma superfície através de uma microsseringa. A gota é ampliada por uma lente e o ângulo é medido através do princípio de goniometria. O ângulo de contato é definido como ângulo entre a tangente da interface líquido-ar e a tangente entre a interface do sólido-ar (WU *et al.*, 2016). A variação do ângulo de contato nas superfícies classifica o material quanto a sua molhabilidade, como mostrado na Figura 23.

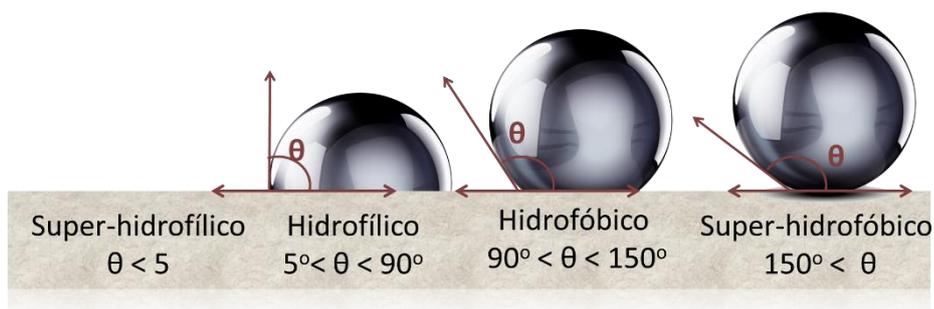


Figura 23 - Molhabilidade de uma superfície de acordo com o seu ângulo de contato.

Fonte: A autora, 2021.

2.8.4. Difractometria de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) propicia a investigação de pequeníssimas estruturas da matéria através da cristalografia. A técnica consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma determinada amostra. É um fenômeno no qual os átomos de um cristal causam um padrão de interferência das ondas presentes no feixe por causa de seu espaçamento uniforme. Através dessa técnica é possível obter informações tais como as posições médias dos átomos no cristal, suas ligações químicas, sua desordem, etc. Através do difratograma se obtém um registro gráfico dos sinais que

as reflexões originam em detectores eletrônicos de radiação. A Figura 24 apresenta um esquema do sistema de medição (FORMOSO, 1984).

A notação empregada em cristalografia para definir configurações básicas que resultam da combinação dos sistemas de cristalização são os índices de Miller, que indicam as coordenadas de um vetor no espaço recíproco, que é normal à família de planos, conforme mostrado na Figura 25.

Para a interpretação dos dados obtidos através de um difratograma, é feita uma análise da amostra estudada (desconhecida), através da comparação de seus picos com os de materiais conhecidos e tabelados, permitindo assim a identificação do material. A Figura 26 mostra o exemplo do espectro de difração para o NaCl com a indicação dos seus respectivos índices de Miller.

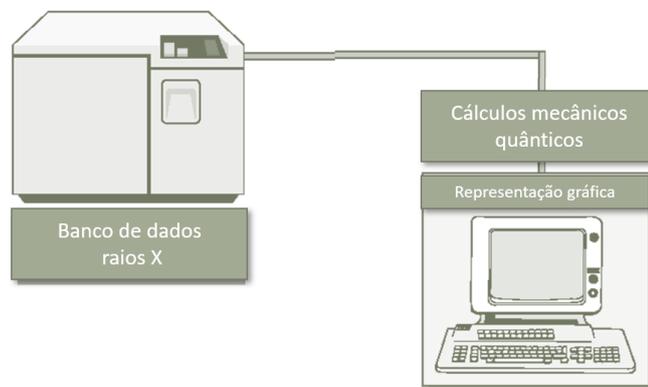


Figura 24 - Esquema do funcionamento do difratograma.

Fonte: A autora, 2021.

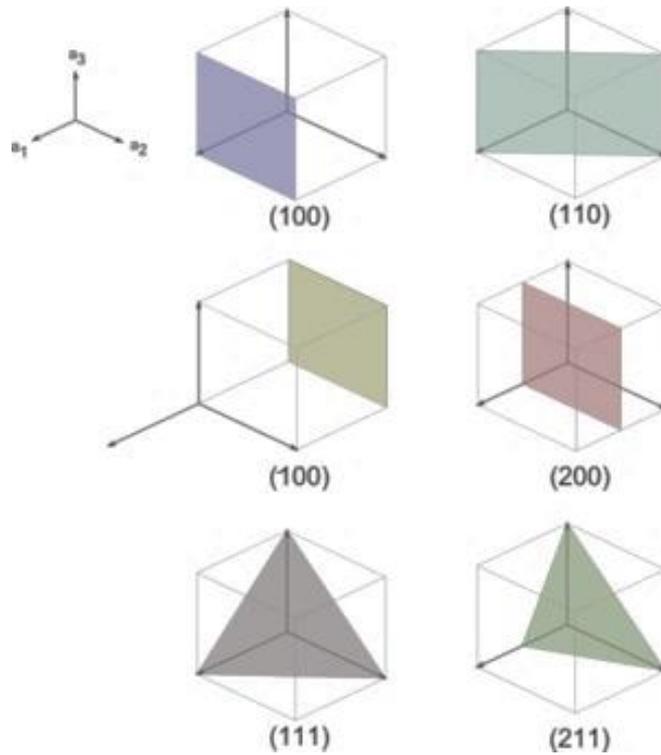


Figura 25 - Índices de Miller de planos comuns na base cúbica.

Fonte: Wikipedia (2021).

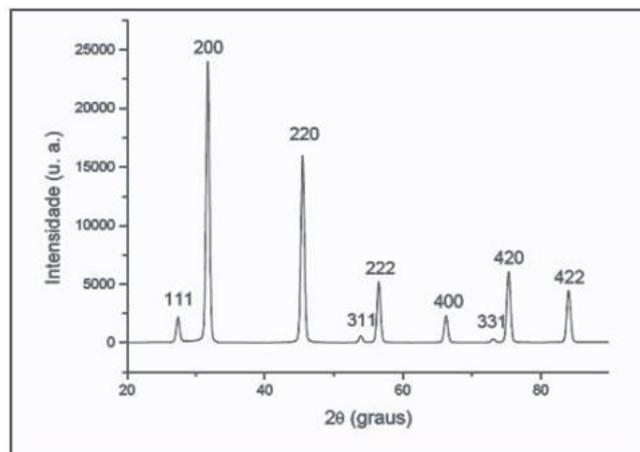


Figura 26 - Difratograma do cristal de NaCl com indicação de seus respectivos índices de Miller.

Fonte: Sazaki (2000).

2.8.5. Avaliação da mudança de coloração (ΔE^*)

A avaliação da cor é feita através dados de medição nos modos de componente especular incluído (SCI, Specular Component Included) e no componente

especular excluído (SCE, Specular Component Excluded) a partir da luz refletida de uma determinada superfície ou objeto. O aparelho utilizado nesse método é o espectrofotômetro de cor, que fornece a refletância espectral de objetos sob várias condições. Mesmo cores com alta saturação podem ser medidas com exatidão. Além da forma gráfica, ele mostra de forma numérica os dados de cor. A Figura 27 representa o método espectrofotométrico. As cores são criadas misturando-se vários comprimentos de onda de luz em proporções apropriadas. Um Medidor de Cor utilizando o método de triplo estímulo somente indica a posição da cor alvo no diagrama de cromaticidade, em vários espaços de cor. Um Espectrofotômetro separa a luz refletida de um objeto com uma grade de difração, mede a refletância espectral de cada comprimento de onda ou em cada faixa de comprimento de onda utilizando múltiplos sensores, e então apresenta os dados em um gráfico (Figura 28).

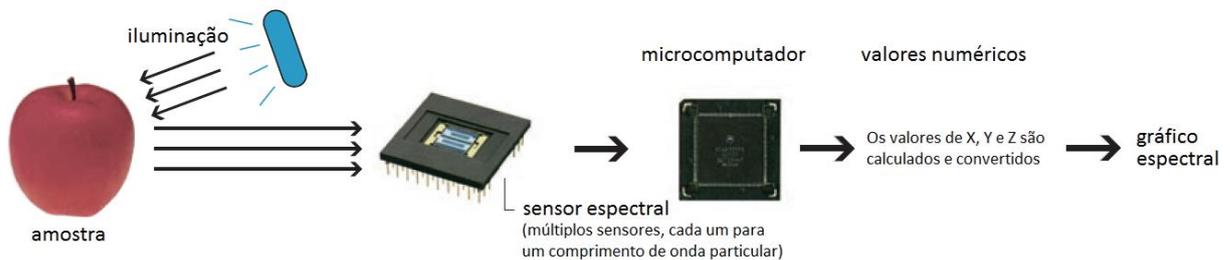


Figura 27 - Método espectrofotométrico.

Fonte: konicaminolta S/D.

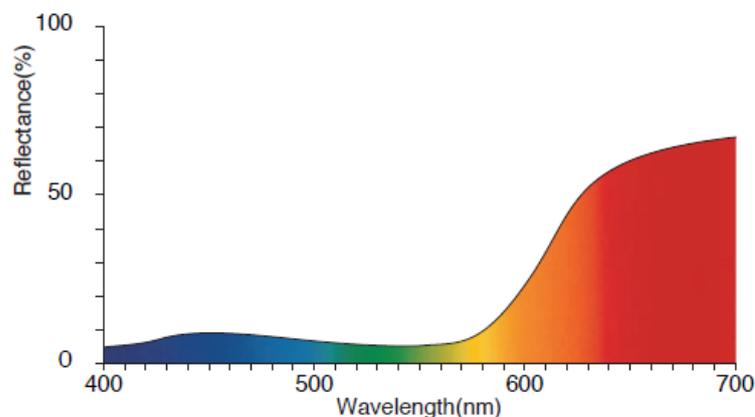


Figura 28 - Gráfico de refletância espectral.

Fonte: konicaminolta S/D.

2.8.1. Método BET - Teoria de adsorção multimolecular

O Método BET, utilizado para descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície, é uma técnica de caracterização utilizada para a medição da área superficial específica de um material. O método BET foi desenvolvido por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller, e publicado em 1938 no artigo intitulado "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers" no *Journal of the American Chemical Society*. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção que fornece como resultado a área superficial específica (JUSZCZAK, et al., 2002).

Capítulo 3

Metodologia

3. Metodologia

A pesquisa orientou-se pela metodologia do design, representada pelo fluxograma mostrado na Figura 29. Nessa metodologia, o design e a engenharia se unem com o objetivo de potencializar os resultados. São trabalhados os aspectos humanos, estéticos e emocionais, através de pesquisas, juntamente com os aspectos técnicos e tecnológicos da engenharia.

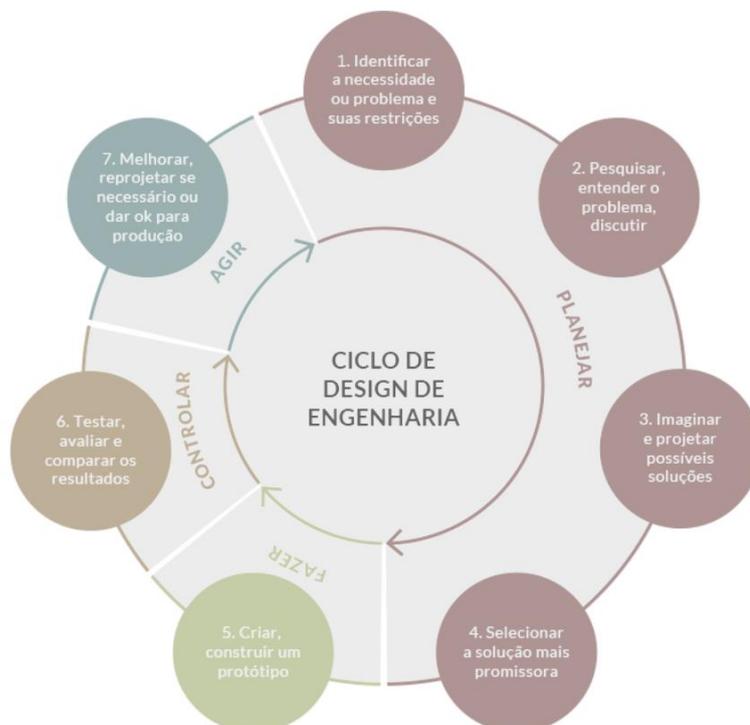


Figura 29 - Metodologia do Design de Engenharia.

Fonte: Adaptado de Barcelos et al., (2016).

A seguir estão detalhadas cada uma das etapas do fluxograma.

1. **Identificar a necessidade ou problema e suas restrições:** nesta etapa, o problema foi identificado, levando ao objetivo geral do trabalho;
2. **Pesquisar, entender o problema, discutir:** Através da pesquisa bibliográfica e do levantamento do estado da arte, foi possível ter-se uma visão holística do problema e de soluções apresentadas por outros autores;
3. **Imaginar e projetar possíveis soluções:** Nesta etapa, foi feito um contato com a opinião das pessoas e com os produtos já desenvolvidos para orientar as soluções da pesquisa;
4. **Selecionar as soluções mais promissoras:** Através do planejamento experimental, foi possível quantificar o número de experimentos necessários para um bom desenvolvimento da pesquisa e os principais elementos relevantes para o resultado;
5. **Criar, construir um protótipo:** Foram desenvolvidos protótipos de acordo com os resultados do planejamento experimental;
6. **Testar, avaliar e comparar os resultados:** As caracterizações e resultados obtidos foram avaliados, comparados com resultados alcançados por outros autores e com os resultados adquiridos através de uma amostra controle, a qual foi desenvolvida utilizando-se materiais comerciais e e analisados estatisticamente;
7. **Melhorar, reprojeter se necessário ou dar ok para a produção:** Esta etapa norteia diretrizes para continuação da pesquisa e para trabalhos futuros.

3.1. Visão geral da pesquisa experimental

A presente pesquisa deseja obter superfícies super-hidrofóbicas usando como substrato cerâmico o azulejo não vitrificado. As amostras foram preparadas com e sem uma camada de sacrifício (vide seção 3.2).

A modificação da rugosidade das superfícies desses substratos foi realizada com um dos três tipos de partículas de sílica (SiO_2): 1) sílica mesoporosa de elevada área

superficial (m-SiO₂) obtida via sol-gel; 2) sílica pirogênica fumada, que não possui espaço entre as partículas (agregado) (f- SiO₂); 3) sílica da casca de arroz (rh-SiO₂).

A hidrofobização foi realizada com um dos três seguintes hidrofobizantes naturais: ácido esteárico (STA), óleo de mamona hidrogenado (HCO) ou o breu (BR) (Gum rosin). A Tabela 1 apresenta uma visão geral dos procedimentos realizados para a

Tabela 1- Procedimentos realizados para a obtenção das amostras experimentais da pesquisa.

Camada de Sacrifício	Tipo de sílica	Hidrofobizante	Amostra
Sim (CCS)	f-SiO ₂	BR	CCS/ BR/f-SiO ₂
		HCO	CCS/ HCO/f-SiO ₂
		STA	CCS/ STA/f-SiO ₂
	m-SiO ₂	BR	CCS/ BR/m-SiO ₂
		HCO	CCS/HCO/m-SiO ₂
		STA	CCS/ STA/m-SiO ₂
	rh-SiO ₂	BR	CCS/ BR/rh-SiO ₂
		HCO	CCS/ HCO/rh-SiO ₂
		STA	CCS/ STA/rh-SiO ₂
Não (SCS)	f-SiO ₂	BR	SCS/ BR/f-SiO ₂
		HCO	SCS/ HCO/f-SiO ₂
		STA	SCS/ STA/f-SiO ₂
	m-SiO ₂	BR	SCS/ BR/m-SiO ₂
		HCO	SCS/ HCO/m-SiO ₂
		STA	SCS/ STA/m-SiO ₂
	rh-SiO ₂	BR	SCS/ BR/rh-SiO ₂
		HCO	SCS/ HCO/rh-SiO ₂
		STA	SCS/ STA/rh-SiO ₂

obtenção das amostras experimentais da pesquisa a partir dos substratos cerâmicos.

Foram revestidas três amostras de substrato cerâmico para controle, conforme apresentado na Tabela 2. O processo de fabricação dessas amostras-controle foi selecionado devido à sua simplicidade em relação aos demais processos divulgados na literatura. Cada uma das amostras-controle primeiramente foi recoberta com um dos três tipos de partículas de sílica, como descrito acima (sílica mesoporosa, sílica pirogênica fumada, sílica da casca de arroz). Todas as amostras-controle foram hidrofobizadas com 1H,1H,2H,2H-*perfluorodeciltrimetoxissilano* (PFDTs).comercializados pela empresa Evonik Industries AG, com a marca Dynasylan™.

Tabela 2- Procedimentos realizados para a obtenção das amostras-controle.

Hidrofobizante	Tipo de sílica	Amostra
PFDTs	f-SiO ₂	PFDTs /f-SiO ₂
	m-SiO ₂	PFDTs /m-SiO ₂
	rh-SiO ₂	PFDTs/rh-SiO ₂

Substrato

O substrato utilizado nesta pesquisa é o azulejo não vitrificado de massa terracota, com apenas uma queima à temperatura de 1000 °C, adquirido na Casa do Ceramista (Curitiba - PR).

Camada de Sacrifício

Para melhor nivelamento da superfície e homogeneidade da dispersão da sílica, foi preparada uma solução de poliestireno expandido descartado (EPS) em limoneno da empresa Só Luthier. Essa solução ao secar forma um filme polimérico que, em temperaturas mais altas, irá agir como uma “camada de sacrifício”.

Sílicas

Para a modificação da topografia (rugosidade) dos substratos, foram utilizados três tipos de sílica:

- 1) A sílica mesoporosa ($m\text{-SiO}_2$) foi obtida via sol-gel, utilizando-se ortossilicato de tetraetila (TEOS, cod. 131903, adquirido da empresa Sigma-Aldrich - Merck). O Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Neon, CAS: 57-09-0) foi usado como surfactante.
- 2) Os agregados micrométricos (0.2-0.3 μm) de sílica fumada ou pirogênica ($f\text{-SiO}_2$) (cod. S5505), foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich - Merck).
- 3) A sílica de baixa pureza, derivada da cinza de casca de arroz, utilizada para a fabricação de sílica de arroz ($rh\text{-SiO}_2$), foi adquirida da Silcca Nobre (Embu das Artes - SP).

Hidrofobizantes

Para hidrofobização de superfícies, foram utilizados:

- Hidrofobizante-controle: Silano à base de flúor, 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltriétoxissilano (PFDTs), adquirido da empresa Sigma-Aldrich - Merck, e que é fabricado pela empresa Evonik Industries AG com a marca Dynasylan™ F 8261.
- Hidrofobizantes alternativos:
 - 1) Óleo de mamona hidrogenado (HCO); comprado na empresa Engenharia das Essências.
 - 2) Ácido esteárico (STA), fornecido pela empresa Synth;
 - 3) Breu (BR) - (Gum rosin, da empresa Sigma Aldrich - Merck, cod. 60895).

Reagentes

Para preparação das amostras, foram empregados também ácido sulfúrico, ácido clorídrico, etanol, álcool isopropílico, hidróxido de amônio e hexano. Todos os reagentes utilizados são da empresa Synth, e foram usados conforme recebidos.

3.2. Procedimento Experimental

A Figura 30 ilustra o procedimento experimental realizado na presente pesquisa. Cada uma das etapas desse procedimento está detalhada a seguir.

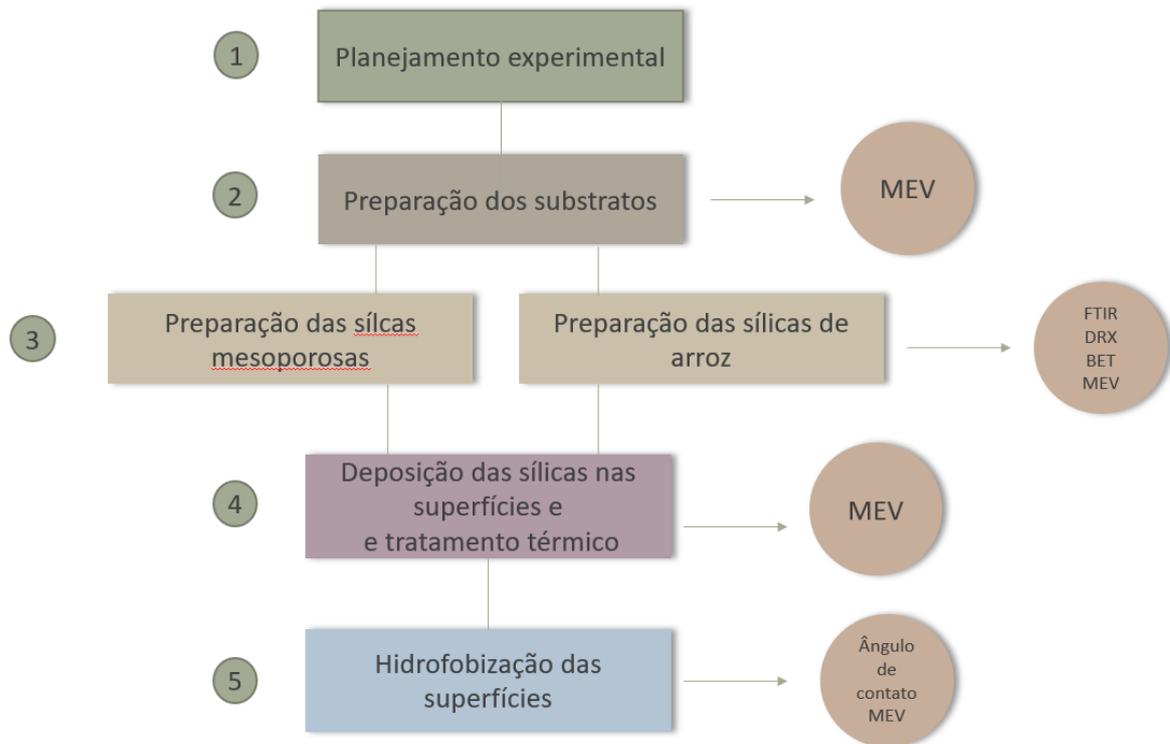


Figura 30 - Procedimento Experimental.

Fonte: A autora, 2021.

1. Planejamento experimental (DoE) *Design of experiments*:

O planejamento experimental é uma técnica utilizada para se planejar experimentos de forma a ser possível definir dados, quantidades e condições favoráveis para o bom desempenho da pesquisa (CUNICO *et al.*, 2008). O tipo de planejamento experimental utilizado neste trabalho foi o de “experimento fatorial”, pois vários parâmetros foram estudados e os resultados de suas interações puderam ser conhecidos. Por meio deste estudo foi possível estimar e comparar os efeitos das variáveis presentes. As variáveis analisadas foram a presença ou não de camada de sacrifício, o tipo de hidrofobizante e a espécie de sílica. O planejamento e a análise da influência desses fatores foram realizados com o auxílio do software Minitab® (Estatística > Planejamento de experimento DOE > Fatorial).

2. Preparação dos substratos

A Figura 31 ilustra a sequência das quatro etapas utilizadas na preparação dos substratos. Primeiramente os substratos cerâmicos foram marcados [1]. Em seguida os substratos foram cortados em formato quadrado com as medidas 2 cm x 2 cm [2], e lavados com etanol em abundância [3]. Por fim os substratos foram secos a uma temperatura de 200 °C [4]. Este procedimento visou a eliminar a sujeira e partículas soltas em suas superfícies. Após a limpeza, a superfície foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Uma camada de uma solução polimérica foi aplicada em parte dos substratos com o objetivo de nivelar a superfície, melhorando a aderência e a uniformidade da dispersão de sílica. Esta camada é sacrificada durante o tratamento térmico para aglutinação das partículas de sílica na superfície do substrato (Meyers *et al.*, 2018). Como ilustra a Figura 32, o recobrimento polimérico foi formado a partir de uma solução EPS/limoneno com concentração 40% m/v [1], aplicada com pincel sobre as superfícies das amostras [2].

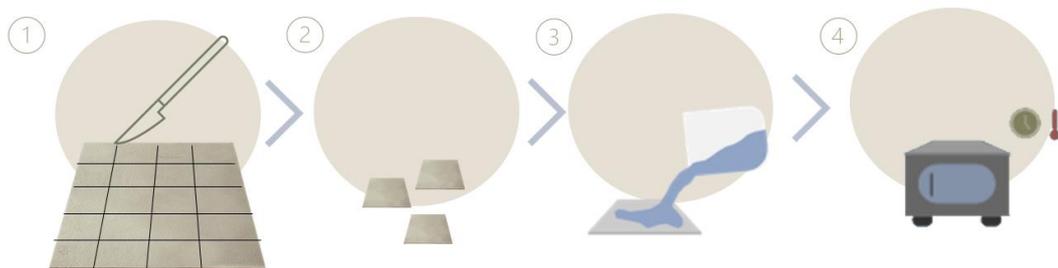


Figura 31 - Preparação dos substratos. [1] Marcação; [2] Corte; [3] Lavagem; [4] Secagem a 200°C.

Fonte: A autora, 2021.

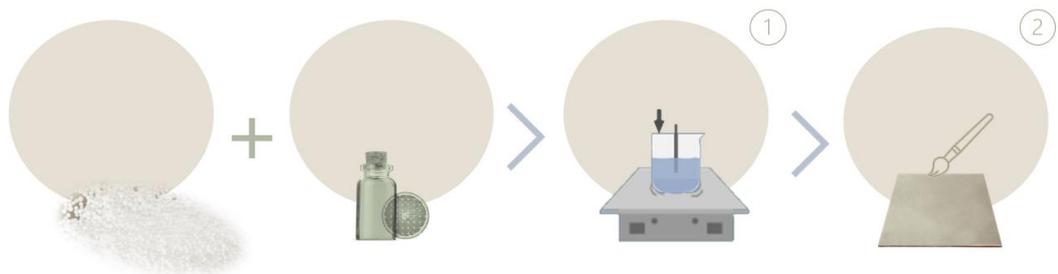


Figura 32 - Preparação da camada de sacrifício. [1] Agitação da mistura EPS/limoneno com concentração 40% m/v; [2] Aplicação com pincel na superfície do substrato.

Fonte: A autora, 2021.

3. Preparação da sílica mesoporosa (m-SiO₂) e da sílica de arroz (rh-SiO₂)

A Figura 33 ilustra a sequência das etapas de preparação de m-SiO₂. O procedimento descrito foi adaptado de Weng *et al.* (2013).

- [1] Em um balão redondo com uma via, de fundo chato e capacidade para 300 ml, 0,25 g de CTAB, brometo de cetrimônio, foi dissolvido em uma solução composta de 80 ml de etanol e 4,0 ml de hidróxido de amônio. A mistura foi agitada até que o CTAB estivesse totalmente dissolvido. 2,0 ml de TEOS previamente dissolvido em 80 ml de etanol foi rapidamente adicionado à primeira solução com auxílio de um funil de separação;
- [2] A mistura resultante foi agitada em agitador magnético por 12 h a 40 °C.
- [3] Ao fim desse tempo, a mistura obtida foi submetida à filtração a vácuo e o resíduo sólido da filtragem foi seco em estufa a 80 °C por 12 h;
- [4] A sílica mesoporosa (m-SiO₂) foi obtida.

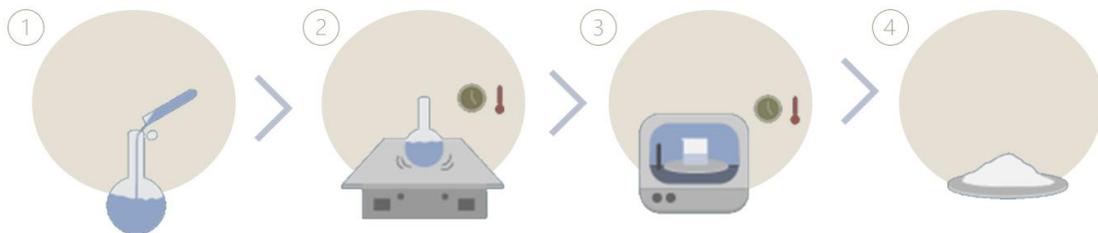


Figura 33 - Representação simplificada da sequência de preparação das sílicas mesoporosas (m-SiO₂). [1] Mistura TEOS/CTAB; [2] Agitação com aquecimento a 40°C; [3] Secagem em estufa a 80°C; [4] Sílica mesoporosa.

Fonte: A autora, 2021.

A Figura 34 ilustra a sequência das etapas de preparação de rh-SiO₂. O procedimento descrito foi adaptado de Moosa *et al.*, (2017) e Amutha *et al.*, (2010).

- [1] 30 g da RHA, sílica da casca de arroz conforme recebida, foram refluxados com 240 ml de HCl (6N) durante 3 horas para lixiviar impurezas metálicas;

- [2] Após a conclusão da reação, o ácido foi removido da RHA por lavagem com água destilada por várias vezes em um filtro de vácuo usando papel de filtro com tamanho de poro de 0,45 μm ;
- [3] O resíduo sólido da filtragem foi seco em um forno a temperatura de 50 °C por 6 horas;
- [4] Após a secagem, RHA foi submetida a tratamento térmico a 650 °C por 3 horas para remoção de materiais carbonáceos. Após o tratamento térmico, a área superficial de RHA foi estimada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller);
- [5] A próxima etapa envolveu a preparação de silicato de sódio. 25 g de RHA tratado foram agitados junto com 125 ml de água quente e 22 ml de hidróxido de sódio 3,0 N. A dispersão foi aquecida a 90°C e mantida por 2 horas sob agitação magnética;
- [6] Após esse tempo a dispersão foi filtrada a vácuo. O filtrado é a solução de silicato de sódio transparente e incolor;

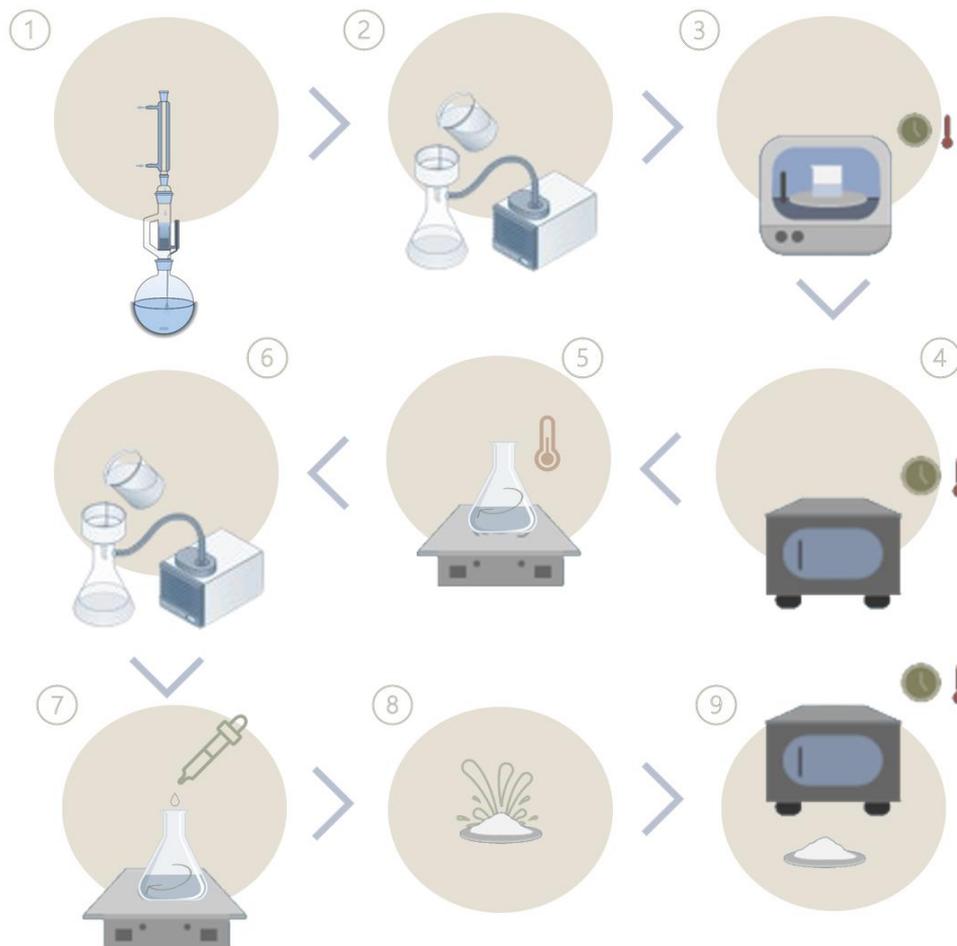


Figura 34 - Representação simplificada da sequência de preparação das sílicas de arroz (rh-SiO₂), (m-SiO₂). Fonte: A autora, 2021.

[7] O gel de sílica foi precipitado com H_2SO_4 concentrado, adicionado gota a gota à solução de silicato de sódio, sob agitação magnética, até seu pH se tornar igual a 8;

[8] O gel foi lavado com água destilada até seu pH ficar igual a 7;

[9] O gel foi então seco em um forno a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas para formar o pó branco de sílica.

As sílicas assim preparadas foram caracterizadas por meio de difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrocômica de Varredura (MEV).

4. Deposição das sílicas nas superfícies dos substratos e tratamento térmico

A Figura 35 ilustra a sequência das etapas de deposição e tratamento térmico das sílicas:

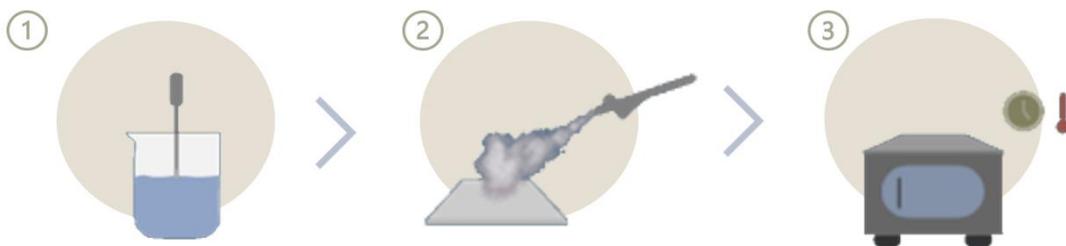


Figura 35 - Etapas de deposição das sílicas nas superfícies: [1] Dispersão; [2] Pulverização; [3] Tratamento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ para aglutinação das partículas de sílica. Fonte: A autora, 2021.

[1] Para a deposição dos três tipos de sílica na superfície do substrato, foram preparadas dispersões sob agitação ultrassônica utilizando:

- 0,3 g de sílica fumada (f-SiO_2) e 35 ml de etanol;
- 0,3 g de sílica mesoporosa (m-SiO_2) e 35ml de etanol;
- 0,3 g de sílica de arroz (rh-SiO_2) e 35ml de água deionizada.

[2] Estas dispersões foram pulverizadas durante 1 minuto na quantidade de 7 ml a uma distância de 15 cm da superfície do substrato, previamente preparado (com e sem a camada de sacrifício);

[3] Os substratos foram submetidos à tratamento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 hora, na presença de ar, e resfriados naturalmente, para aglutinação das partículas de sílica.

5. Hidrofobização das superfícies

Após o tratamento térmico à 550 °C, as amostras (2 cm x 2 cm) já resfriadas do substrato cerâmico recoberto foram imersas por 1 minuto nas soluções hidrofobizantes e secas a temperatura ambiente.

Amostras-controle: Foi usada uma solução de 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltriétoxissilano (PFDTs) em hexano (1% m/v) em um total de 3 amostras;

Amostras hidrofobizadas com ácido esteárico (STA): Foi usada uma solução STA / etanol (2% m/v) em um total de 6 amostras;

Amostras hidrofobizadas com breu (BR): Foi usada uma solução BR / isopropanol (2% m/v) em um total de 6 amostras;

A Figura 36 ilustra o procedimento para hidrofobização com PFDTs, STA e BR.

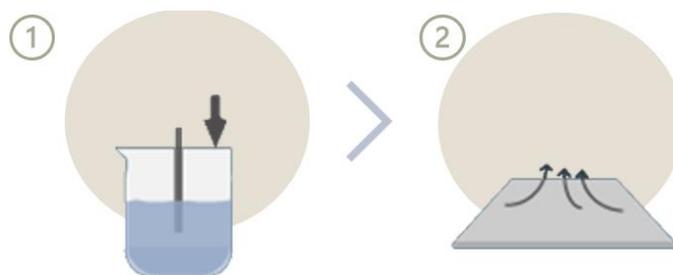


Figura 36 - Hidrofobização das amostras com (PFDTs, STA, BR) por imersão [1] e secagem à temperatura ambiente [2]. Fonte: A autora, 2021.

Amostras hidrofobizadas com óleo de mamona hidrogenado (HCO): Foi usada uma solução HCO / etanol (2% m/v) em um total de 6 amostras. O preparo da solução foi baseado no trabalho reportado por Bai *et al.*, (2018) e envolveu a dissolução lenta do HCO em etanol a 60 °C. As amostras foram imersas nessa solução a 40-50 °C, também por 1 min, e secas à temperatura ambiente, como ilustra a Figura 37.

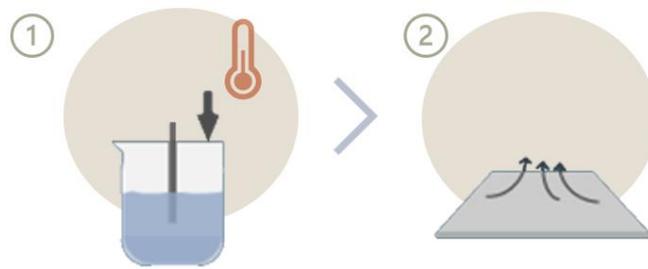


Figura 37 - Hidrofobização com (HCO) por imersão na solução a uma temperatura de 60 °C e secagem à temperatura ambiente [2].

Fonte: A autora, 2021.

3.3. Caracterizações

3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície das amostras de SiO₂ e substratos cerâmicos revestidos foi observada com um microscópio eletrônico modelo de bancada Hitachi 4000 Plus com feixe de elétrons operando a 5 kV. As imagens foram capturadas usando o detector de elétrons retroespalhados (BSD).

3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier (Nicolet, modelo iS50 FT-IR- Thermo Scientific) na faixa de 4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹ foi usado para detectar as bandas típicas de silicato de sódio e sílica. Os espectros foram obtidos com média de 64 varreduras e resolução de 2 cm⁻¹, utilizando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), com cristal de diamante.

3.3.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das partículas de sílica rh-SiO₂ foram obtidos com auxílio de um difratômetro de raios X (PANalyticalX'Pert, Empryean, Holanda) equipado com um alvo do tubo de cobre (CuK α , $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) operando em 40 kV e 30 mA. As amostras foram escaneadas em uma taxa de 0,06o min⁻¹ entre 2 $\theta=3$ e 90°.

1.3.4. Ensaio de sorção gasosa

A área superficial específica das sílicas lixiviadas com ácido oxálico, água e HCl após o tratamento térmico a 650 °C, e do produto final de sílica de arroz (rh-SiO₂) foi determinada utilizando a sorção gasosa (BET multiponto) a partir dos dados de isotermas de adsorção de nitrogênio, a 77,35 K, na faixa de pressões relativas (P/P_o) de 0,01 a 0,99.

3.3.2. Medidas de ângulo de contato

O ângulo de contato formado pela gota de água na superfície dos filmes foram medidos. As medidas foram realizadas com auxílio de um goniômetro DIGIDROP-DI (GBX Instruments). Os resultados representam as médias entre os ângulos direito e esquerdo, obtidos após deposição de gotas com volume padronizado (10 μ L), sobre as amostras com dimensões de 2 cm x 2 cm. Foram feitas três medições consecutivas, à temperatura ambiente, empregando o modo Surface Energy do software, que permite a medida direta do ângulo de contato.

3.3.1. Avaliação da mudança de cor (ΔE^*)

Os parâmetros de cor no espaço CIELab foram medidos nos substratos cerâmicos revestidos em relação ao substrato cerâmico puro com auxílio de um espectrofotômetro CM-600D (Konica Minolta). As condições de operação do espectrofotômetro foram: varredura de 360 a 740 nm, iluminante CIE D65 e ângulo do observador de 10°. Os dados foram lidos pelo software Spectra Magic NX. Foram realizadas 3 medidas em diferentes pontos das amostras para determinar os

parâmetros L^* , a^* , b^* , bem como a diferença de cor (ΔE^*) em relação ao padrão (PLA + PEG). Os resultados reportados foram a média dos cinco valores com o respectivo desvio padrão.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4. Resultados e discussão

Uma parte importante da presente pesquisa envolveu a preparação da sílica de alta pureza partindo de uma sílica obtida a partir de cinzas de casca de arroz. A partir dessa sílica foram executados procedimentos que visaram aumentar a pureza e diminuir o tamanho de partícula.

Real *et al.* (1996), já haviam reportado que para se alcançar uma sílica com alta pureza e alta área superficial específica, é necessário realizar a lixiviação com solução ácida e também o tratamento térmico em temperatura de aproximadamente 600 °C, nessa ordem. Com isso, tais autores alcançaram uma sílica relativamente pura, com pureza de 99,5% e área superficial específica de aproximadamente 260 m² g⁻¹.

A Figura 38 mostra a sílica logo após a lixiviação com HCl, antes de ser filtrada e seca.

A Figura 39(a) e a Figura 39(b) apresentam as fotos da sílica lixiviada e seca e após o tratamento térmico a 650 °C por 3 h.



Figura 38 - Sílica derivada de cinza de casca de arroz logo após a lixiviação com HCl.
Fonte: A autora, 2021.

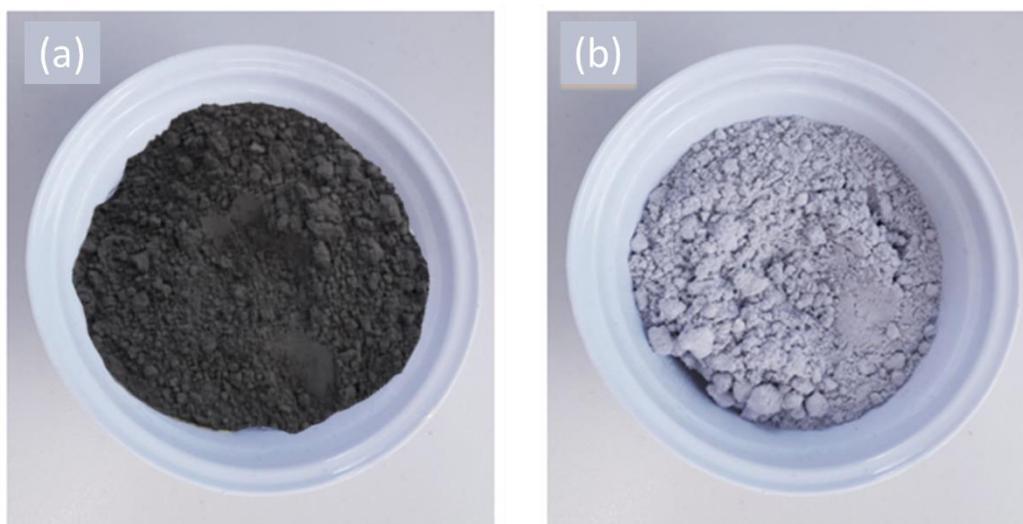


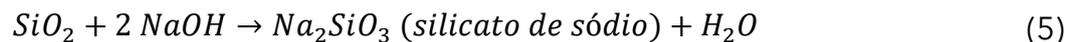
Figura 39 - (a) Sílica como recebida (b) Após a lixiviação com HCl e depois do tratamento térmico a 650 °C.

Fonte: A autora, 2021.

A área superficial específica medida pelo método BET após a combustão (Figura 39b) foi de $1,263 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esse resultado está em desacordo com a área superficial de $260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ reportada por Real *et al.* (1996). Segundo esses autores, se a lixiviação é realizada na sílica mais clara, após o tratamento térmico, é possível obter a sílica com a mesma pureza, porém a área superficial diminui para cerca de $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. De

acordo com eles, essa dramática redução na área superficial ocorre devido a uma forte interação entre a sílica e o potássio contido na casca do arroz. Azat *et al.* (2019), relataram que existe uma faixa muito ampla de área superficial reportada na literatura para esse tipo de material. Segundo eles, isso é devido à grande variedade de casca de arroz existente. O procedimento de lixiviação realizado com ácido oxálico e água resultaram em áreas superficiais de 1,219 e 1,084 m² g⁻¹, respectivamente. Em vista disso, é possível que realmente a baixa área superficial encontrada seja uma característica intrínseca da matéria prima que foi usada.

As equações (5) e (6) representam as reações que foram direcionadas para obter a sílica com menor tamanho de partícula (rh-SiO₂) (AMUTHA *et al.*, 2010).



Em palavras, no processo usado para obter rh-SiO₂, o silicato de sódio foi acidificado com ácido sulfúrico, gerando um precipitado gelatinoso, que depois é desidratado, conhecido por sílica gel. A sílica-gel é um tipo de SiO₂ amorfa que apresenta estrutura muito porosa (GOMES *et al.*, 2018). A Figura 40 (a) e (b) mostram a solução de silicato de sódio obtida e a sílica gel correspondente, respectivamente.

A sílica-gel é diferente da sílica precipitada. As sílicas precipitadas são fabricadas pelo método de precipitação. Silicato de sódio e ácido mineral reagem em condições alcalinas e a alta temperatura formando partículas esféricas, que crescem rapidamente até um diâmetro de aproximadamente 100 nm. Ocorre então sua precipitação agregada por floculação em meio alcalino (JONI *et al.*, 2020).

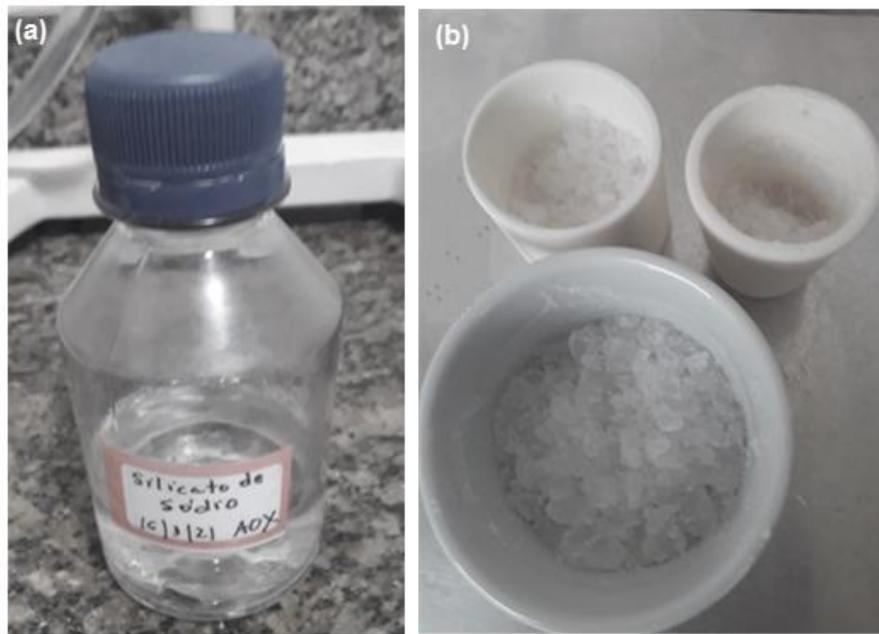


Figura 40 -Silicato de sódio (a) e sílica-gel (b), após reação com hidróxido de sódio e acidificação com ácido sulfúrico, respectivamente.

Fonte: A autora, 2021.

A sílica rh-SiO₂ foi obtida após secagem do gel e trituração em moinho (Figura 41). A área superficial calculada pelo método BET foi de 121,7 m² g⁻¹. A área superficial encontrada é indicativa de tamanho de partícula em escala nanométrica, isto é, sugere-se que a sílica derivada de casca de arroz obtida pode ser uma nanosílica (AZAT *et al.*, 2019).



Figura 41 -Sílica rh-SiO₂ conforme foi caracterizada e aplicada.

Fonte: A autora, 2021.

4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Inicialmente, foi feita a comparação entre as morfologias de f-SiO₂, m-SiO₂ e rh-SiO₂. É possível reconhecer a morfologia típica dos aglomerados da sílica fumada (f-SiO₂) (Figura 42a) com sua elevada área superficial e ausência de espaçamento entre suas partículas (Gomes *et al.*, 2018).

A formação da sílica mesoporosa (m-SiO₂) ocorreu de forma similar ao método descrito por Stöber, exceto pela presença do surfactante que serviu para a formação dos mesoporos. As moléculas do CTAB formam micelas ocorrendo a policondensação durante a hidrólise do TEOS, formando mesoporos na nanopartícula de sílica (Zanoni *et al.*, 2019).

A micrografia de MEV da sílica mesoporosa (m-SiO₂) (Figura 42b) mostrou que as partículas de sílica não são esféricas e apresentaram boa dispersão. Os mesoporos não apresentaram uniformidade podendo ser caracterizados como desordenados. Essa observação está em conformidade com Zanoni *et al.* (2019).

A Figura 42c mostra a micrografia da sílica de arroz (rh-SiO₂). Nota-se que as partículas possuem formas angulares com a presença de poros, o que corrobora as observações feitas por Moraes *et al.* (2014). Nessa micrografia, observam-se aglomerados de partículas com dimensões entre aproximadamente 50 µm e 150 µm, indicados pela seta vermelha.

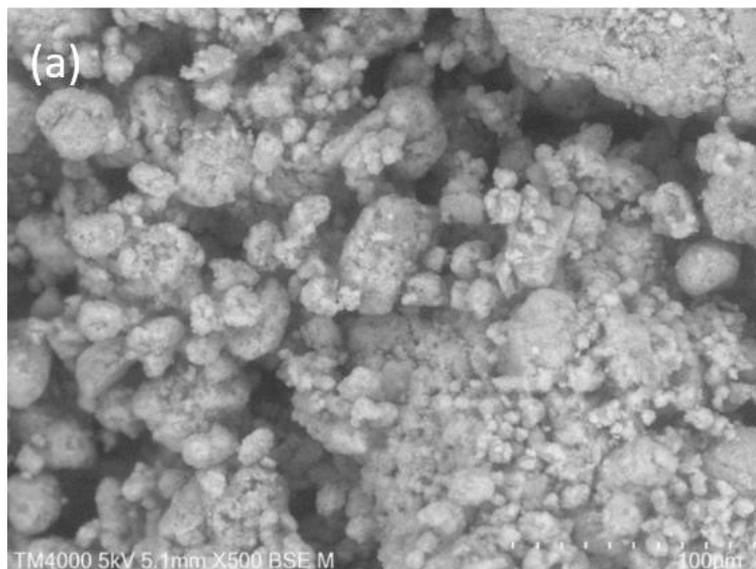


Figura 42a - Imagem de MEV: Sílica fumada (f-SiO₂).

Fonte: A autora, 2021.

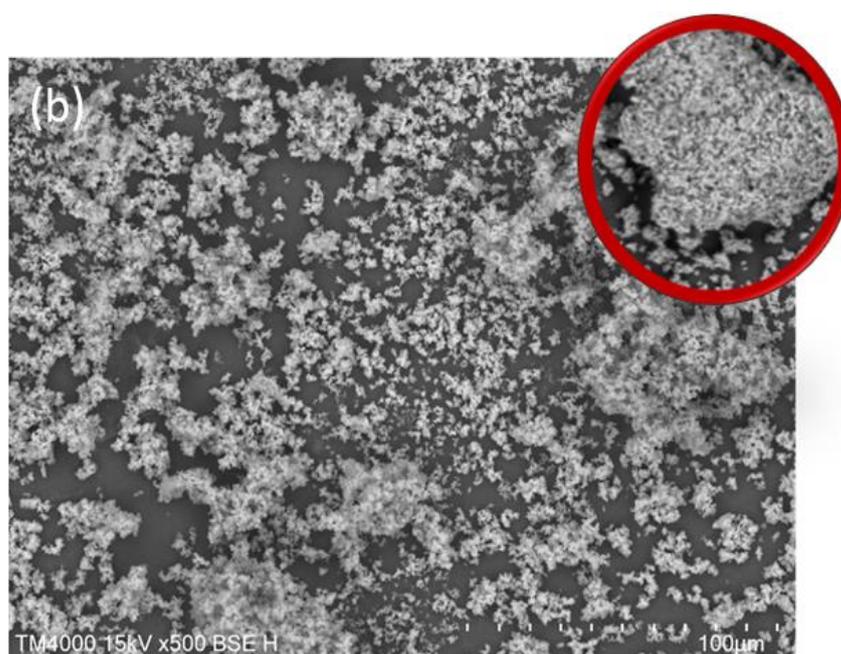


Figura 42b - - Imagem de MEV: Sílica mesoporosa (m-SiO₂).

Fonte: A autora, 2021.

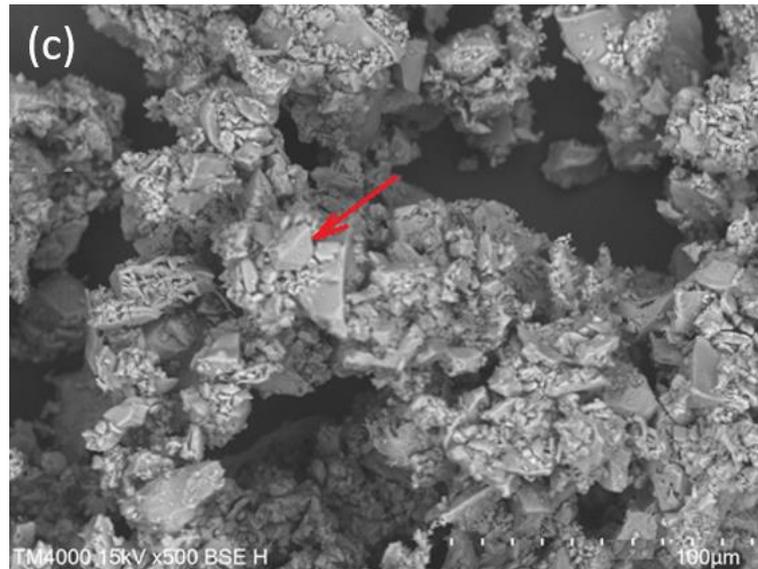


Figura 42c - Imagem de MEV: Sílica de arroz (rh-SiO₂).

Fonte: A autora, 2021.

A Figura 43a e a Figura 43b apresentam as micrografias de MEV do substrato sem camada de sacrifício (SCS) e com a camada de sacrifício (CCS), respectivamente. Na Figura 43a, pode-se observar a presença de fissuras na superfície dos substratos. Tais fissuras podem dificultar a dispersão homogênea das partículas de sílica. Observa-se que após a aplicação da camada de sacrifício (solução de EPS em limoneno), o filme polimérico formado recobriu completamente o substrato e o tornou homogêneo, como mostrado na Figura 43b.

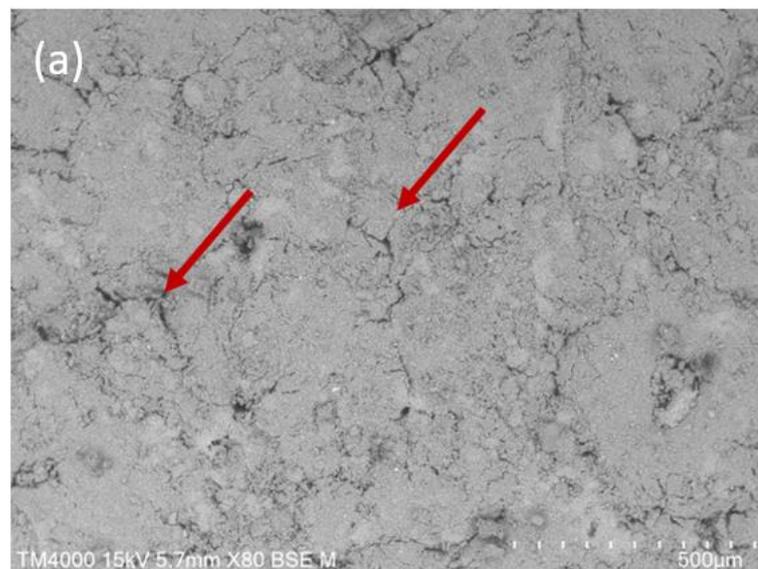


Figura 43a -Imagem de MEV a) substrato cerâmico sem camada de sacrifício (SCS).

Fonte: A autora, 2021.

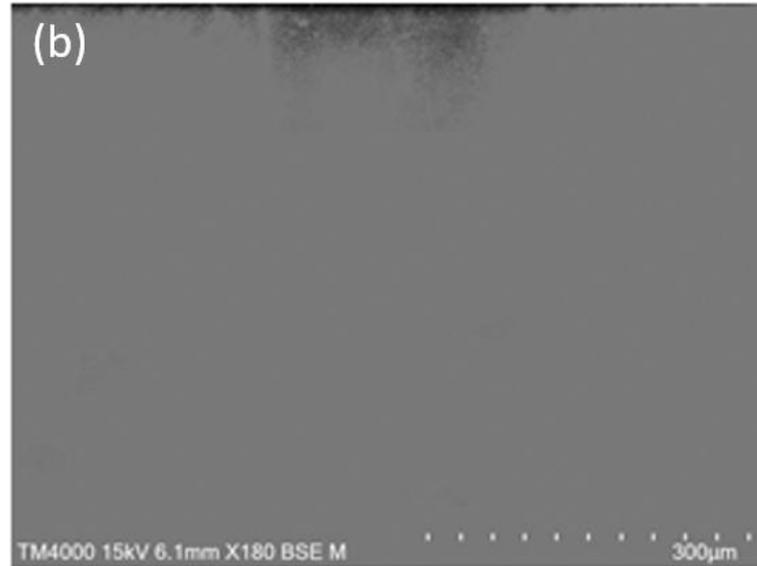


Figura 43b - Imagem de MEV: substrato cerâmico recoberto com camada de sacrifício (CCS).

Fonte: A autora, 2021.

Meyers et al. (2018) usaram PVA (álcool polivinílico) como aglutinante de sacrifício. Nesse caso o objetivo foi produzir cerâmica a partir de pó de alumina (Al_2O_3) pelo processo de manufatura aditiva (sinterização a laser). Conforme os autores, a radiação do laser é absorvida pelo polímero e faz com que ele amoleça. Após a passagem do laser, o polímero torna a solidificar unindo as partículas cerâmicas. Durante a etapa de sinterização, o polímero é degradado, daí a origem do termo sacrifício.

A Figura 44a, a Figura 44b e a Figura 44c apresentam as micrografias dos substratos cerâmicos sem a camada de sacrifício (SCS) recobertas com rh-SiO₂, m-SiO₂ e f-SiO₂, respectivamente, após o tratamento térmico a 550 °C e antes da hidrofobização.

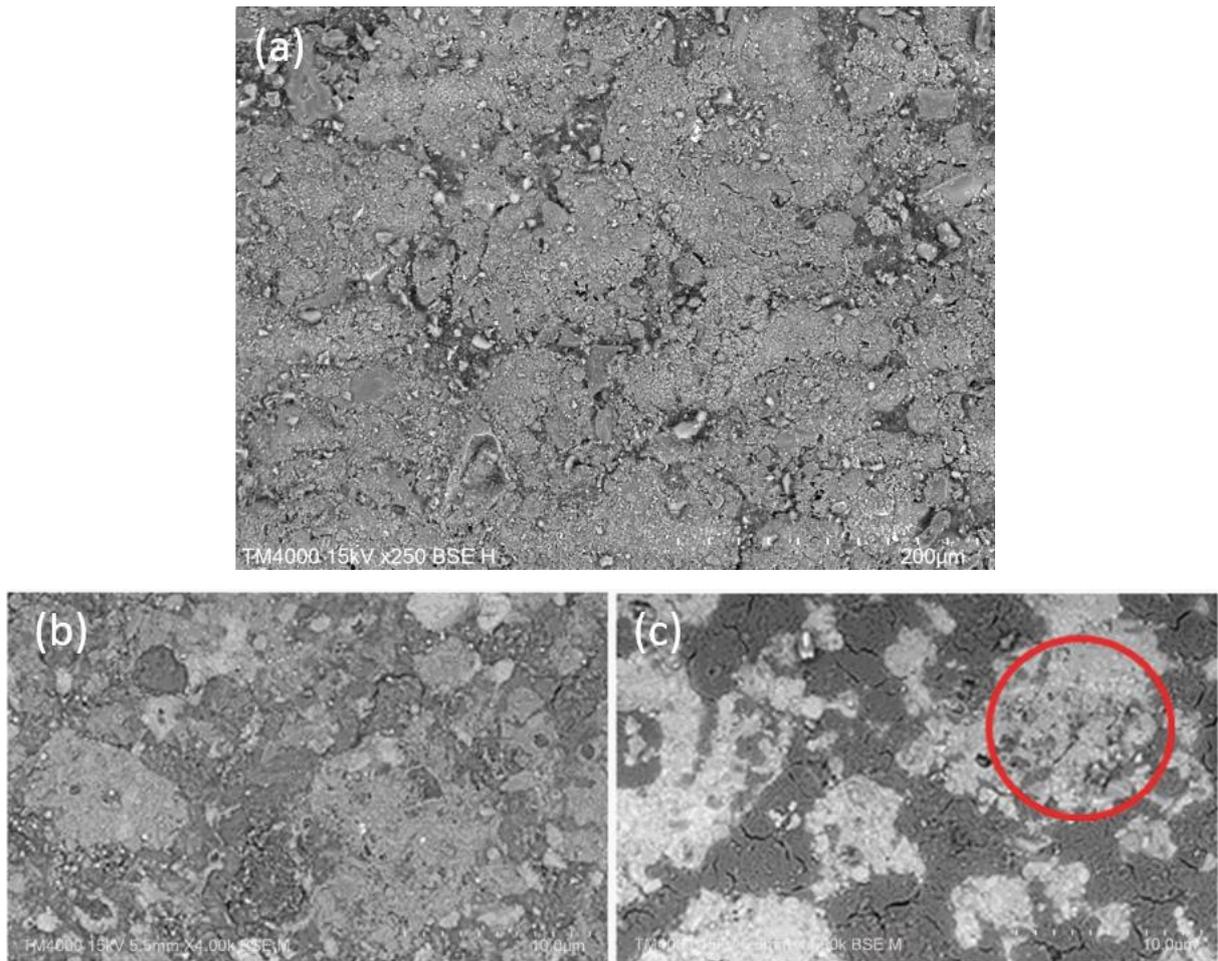


Figura 44 - Imagens de MEV do substrato recoberto com: (a) rh-SiO₂ (b) m-SiO₂ e (c) f-SiO₂.

Fonte: A autora, 2021.

Observa-se na Figura 44a que não houve aglomeração na dispersão feita com rh-SiO₂, porém a sílica não aparece distribuída de forma homogênea, e pode-se observar grandes áreas da superfície sem recobrimento. A sílica fumada (f-SiO₂) e mesoporosa (m-SiO₂) produziram um recobrimento formando “ilhas” homogêneas, como pode ser visto na Figura 44b e na Figura 44c. Esta morfologia é indicativa de que o tratamento térmico a 550 °C, realizado para consolidar os aglomerados das partículas de sílica, no caso de f-SiO₂ e m-SiO₂ foi parcialmente efetivo, pois não produziu um recobrimento contínuo.

Os substratos, sem camada de sacrifício (SCS) e com camada de sacrifício (CCS), recobertos com a sílica rh-SiO₂ e hidrofobizados com ácido esteárico (STA), são observados nas Figura 45 (SCS rh-SiO₂/STA) e Figura 46 (CCS rh-SiO₂/STA). Como

pode ser percebido (ressaltado com círculo vermelho), a camada de sacrifício auxiliou para que a cobertura ficasse distribuída de forma mais homogênea. As fissuras do substrato podem ser observadas apenas nas amostras SCS rh-SiO₂/STA. Observou-se também a característica cerosa típica dos ácidos graxos (WU, PAN e LI, 2010; SOBHANA *et al.*, 2017). Pressupõe-se que, além de possuir baixa tensão superficial e agir como hidrofobizante, ele atuou em sinergismo com a sílica de arroz (rh-SiO₂) para o aumento da rugosidade (TONG *et al.*, 2015).

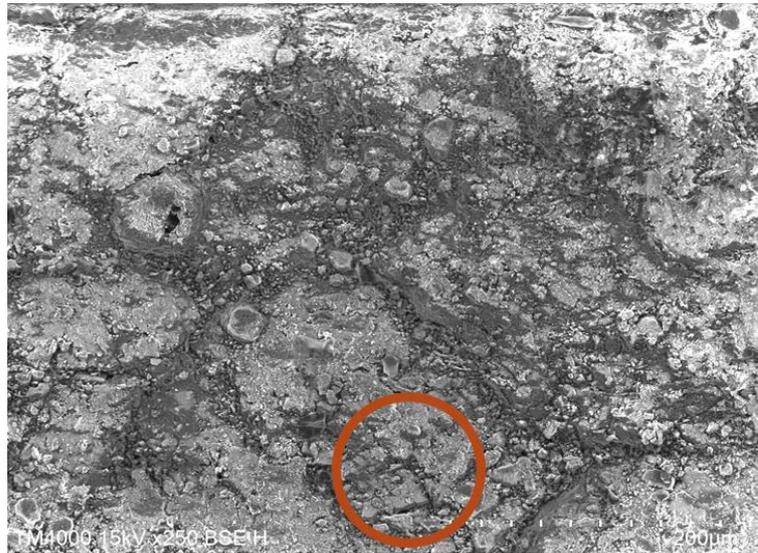


Figura 45 - Imagem de MEV da amostra SCS rh-SiO₂/ STA.

Fonte: A autora, 2021.

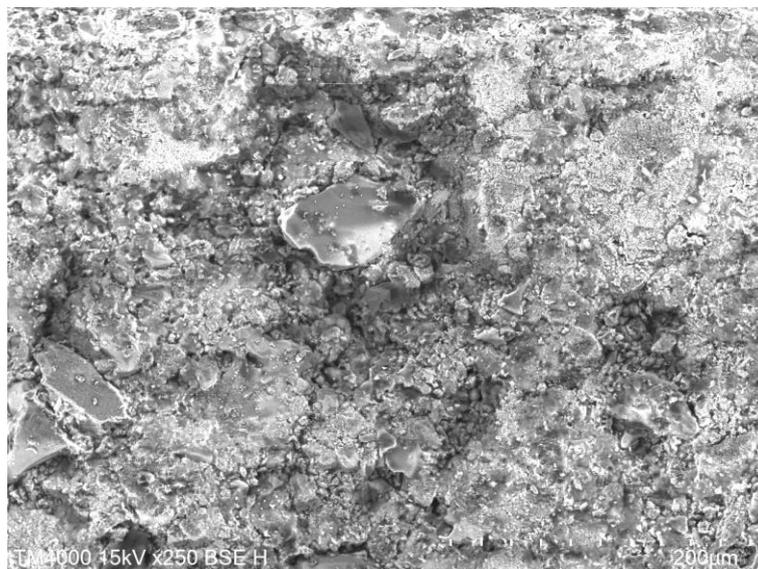


Figura 46 - Imagem de MEV CCS rh-SiO₂/ STA.

Fonte: A autora, 2021.

Os substratos, sem camada de sacrifício (SCS) e com camada de sacrifício (CCS), recobertos com a sílica rh-SiO_2 e hidrofobizados com óleo de mamona hidrogenado (HCO), podem ser observadas nas Figura 47 (SCS $\text{rh-SiO}_2/\text{HCO}$) e Figura 48 (CCS $\text{rh-SiO}_2/\text{HCO}$). Observa-se que a camada de sacrifício contribuiu para uma melhor dispersão da sílica na superfície da amostra. Além disso, observou-se a presença de microestruturas adicionais, como mostrado na Figura 47b. Bai *et al.*, (2018) reportam tais microestruturas como microesferulitos de HCO, e Nakano *et al.*, (2016) como estrutura hierárquica constituída por nanofibras automontadas de HCO. Tais microestruturas contribuem para o aumento da rugosidade da superfície.

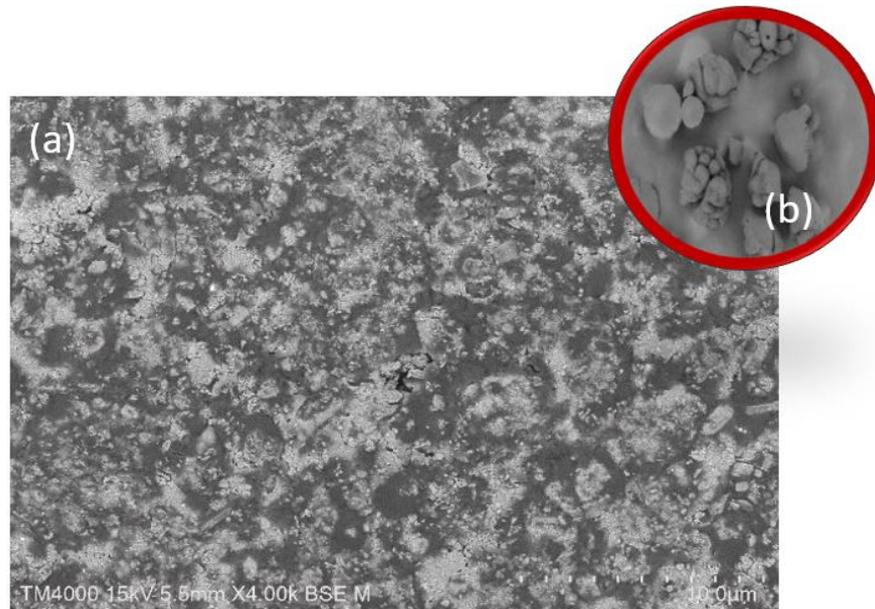


Figura 47 - Imagem de MEV SCS $\text{rh-SiO}_2/\text{HCO}$ (a) e detalhes das nano fibras do HCO (b).

Fonte: A autora, 2021.

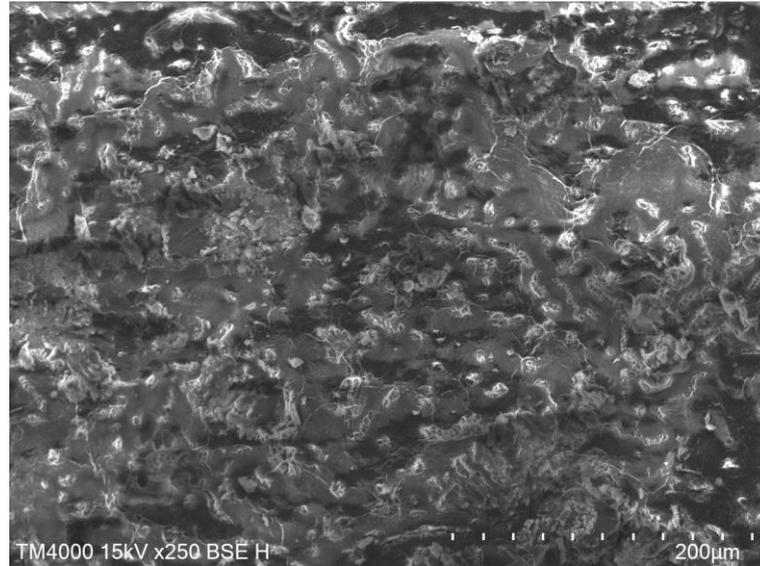


Figura 48 - Imagem de MEV CCS rh-SiO₂/ HCO.

Fonte: A autora, 2021.

A Figura 49 (SCS rh-SiO₂/BR) e a Figura 50 (CCS rh-SiO₂/BR) apresentam as imagens de MEV dos substratos sem camada de sacrifício (SCS) e com camada de sacrifício (CCS), recobertos com a sílica rh-SiO₂ e hidrofobizados com breu (BR). Observa-se que na amostra SCS não houve boa dispersão da sílica e a camada de breu não recobriu toda a superfície, podendo se visualizar as fissuras do substrato (ressaltado com seta vermelha). Porém, na amostra que recebeu a camada de sacrifício (CCS)

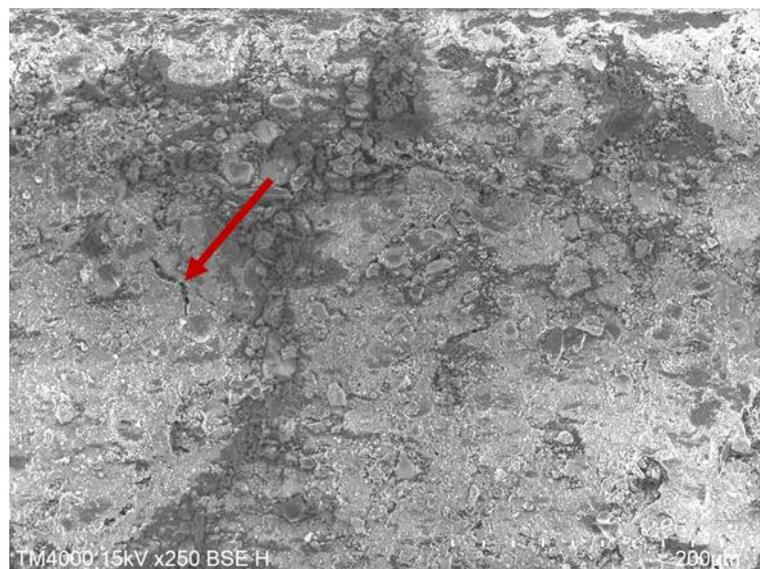


Figura 49 - Imagem de MEV CCS rh-SiO₂/ BR.

Fonte: A autora, 2021.

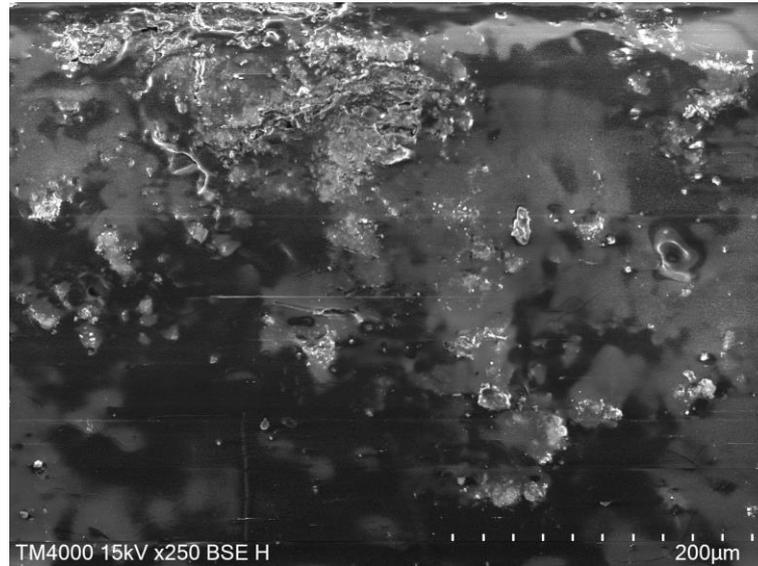


Figura 50 - Imagem de MEV CCC rh-SiO₂/ BR.

Fonte: A autora, 2021.

não se observa a presença de fissuras e sim de uma camada típica de vernizes (YADAV, GIDWANI E VYAS, 2016).

4.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figura 51 a e b mostram os espectros de FTIR correspondentes ao silicato de sódio obtido, produto intermediário, e do produto final (rh-SiO₂).

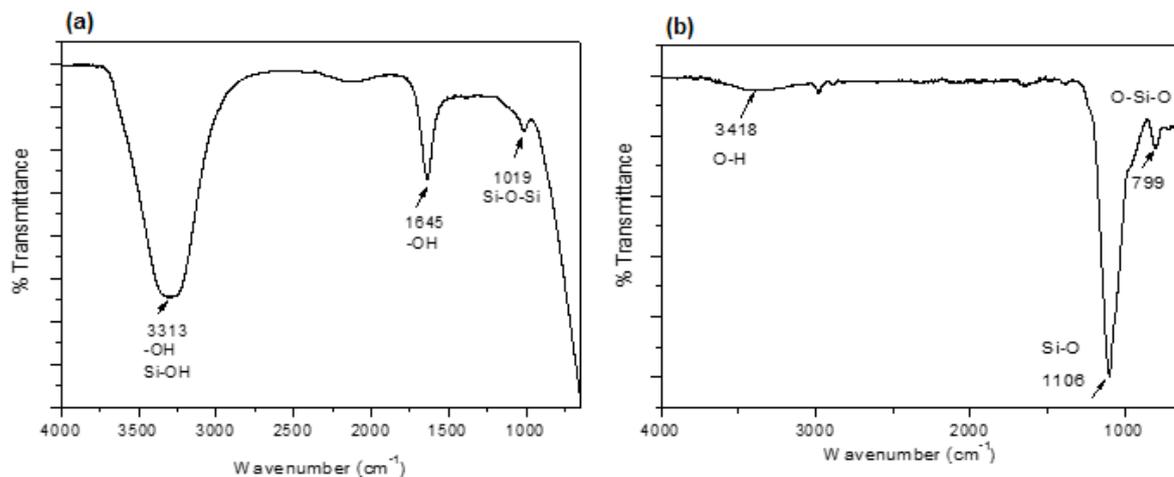


Figura 51 a e b mostram os espectros de FTIR correspondentes ao silicato intermediário e do produto final (rh-SiO₂).

Fonte: A autora, 2021.

No espectro da Figura 51a, foi inferido que as três bandas são características da estrutura química do silicato de sódio (RASHID *et al.*, 2011). O espectro de FTIR correspondente a rh-SiO₂ (Figura 51b) apresentou bandas típicas de grupos funcionais de sílica (LIOU *et al.*, 2013). A banda larga em cerca de 3418 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração em estiramento do grupo O-H. As bandas detectadas em 1106 cm⁻¹ e 799 cm⁻¹ foram relacionadas às ligações Si-O e Si-OH, respectivamente (LIOU *et al.*, 2013).

4.3. Difração de raios X (DRX)

A Figura 52 - apresenta o difratograma de raios X (DRX) das partículas de sílica rh-SiO₂. O perfil, com um pico duplo largo em ângulos 2θ de 22° e 23°, confirmou a natureza amorfa da sílica (MOOSA *et al.*, 2017; JYOTI *et al.*, 2021).

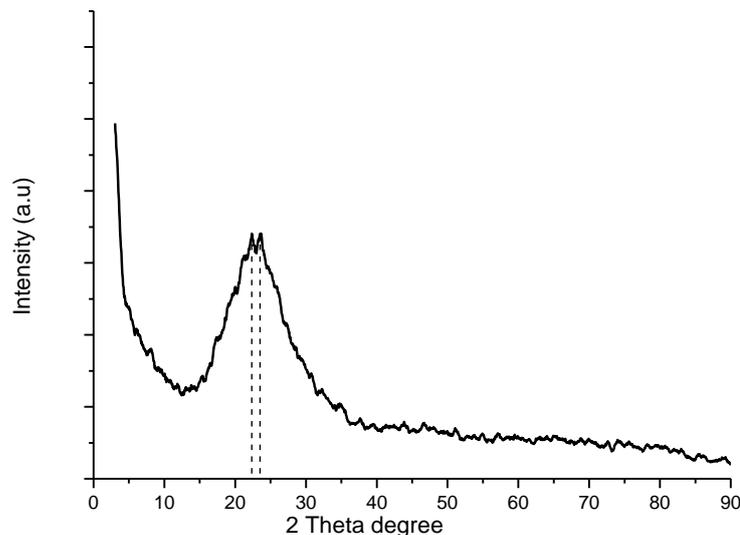


Figura 52 Difratograma de raios X (DRX) da sílica obtida.

Fonte: A autora, 2021.

O tamanho médio de cristalito das partículas de sílica rh-SiO₂ foi calculado usando (7), chamada de equação de difração de Debye-Scherrer (MOOSA & SADDAM, 2017):

$$D(2\theta) = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

na qual:

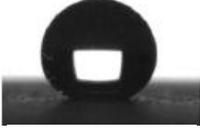
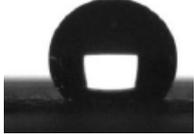
D é o tamanho médio do cristalito (nm), β é a largura na metade do máximo do pico em radianos, θ é o ângulo de Bragg (em radianos), K é um fator adimensional relacionado à forma do cristalito, geralmente considerado como 0,9 e λ é o comprimento de onda de Raios-X (0,1541 nm) para Cu-K α .

Verificou-se então que o tamanho de cristalito na sílica rh-SiO₂ é de cerca de 1,0 nm. O tamanho do cristalito determina se a amostra é cristalina ou amorfa. O tamanho do cristalito tão pequeno quanto 1,0 nm significa que as regiões amorfas são predominantes na sílica (MOOSA & SADDAM, 2017). Esse resultado corrobora com os resultados divulgados na literatura. Além disso, o tamanho de cristalito muito pequeno é indicativo de nanomateriais (JYOTI *et al.*, 2021). Portanto, sugere-se que rh-SiO₂ seja uma nanosílica, conforme foi indicado pelo resultado da análise de BET.

4.4. Medidas de ângulo de contato

A Tabela 3 apresenta os valores medidos para os ângulos de contato (θ) entre a gota d'água e a superfície do substrato revestido nas amostras-controle. As medidas de θ resultaram entre 136° e 161°. O valor encontrado para θ (água) por Wen *et al.* (2013), em cuja pesquisa as amostras-controle foram baseadas, foi de $166 \pm 3^\circ$. Esses autores usaram 1H,1H,2H,2H perfluorodeciltriclorosilano na hidrofobização, e não 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrióxissilano (PFDTs) como na presente pesquisa. Outra diferença em relação a essa referência da literatura foi o tratamento térmico a 420 °C, realizado pelos autores após a silanização, e que não foi realizado na presente pesquisa. Yildirim *et al.*, (2011) usaram um método que chamaram de "modelo do surfactante" para obter nanopartículas fluoradas de sílica mesoporosa. Conforme descreveram, moléculas de surfactante (CTAB) em água formam estruturas automontáveis com diferentes morfologias dependendo da concentra-

Tabela 3 - Medidas de ângulo de contato com a água (amostras-controle)

Revestimento	Imagem	Ângulo de Contato (θ)
Amostras-controle		
m-SiO ₂ / PFDTs		152°
f-SiO ₂ / PFDTs		136°
rh-SiO ₂ / PFDTs		161°

ção, e os monômeros de sílica polimerizam em torno desses modelos. Os autores conseguiram alcançar um ângulo de contato entre a água e vidro $\theta=161^\circ$ com essa estratégia.

A diferença das medidas obtidas, em relação à literatura, pode ter sido causada principalmente pelas trincas no revestimento observadas nas imagens de MEV (Figura 43a), pois nas amostras-controle não foi aplicada a camada de sacrifício. A transição de estado da gota d'água do regime de Wenzel para o regime Cassie-Baxter ocorreu nas amostras-controle m-SiO₂/ PFDTs e rh-SiO₂/ PFDTs. Já sobre a amostra f-SiO₂/ PFDTs, onde o ângulo ficou mais baixo (136°), a gota permaneceu no regime Wenzel. Este resultado pode ter sido consequência da maior distância entre as rugosidades do revestimento, conforme mostrado nas imagens de MEV (Figura 44b) (CARRASCOSA *et al.*, 2016).

A Tabela 4 apresenta o resultado dos ângulos de contato das amostras hidrofobizadas pelo STA. A substituição do PFDTs pelo STA acarretou na redução do ângulo de contato com a água (maior molhabilidade) para os recobrimentos com os três tipos de sílica. Geralmente, os fluoroquímicos têm uma energia livre superficial extremamente baixa em razão a presença de grupos estáveis CF_x na sua estrutura. Xue *et al.* (2008) compararam o desempenho da hidrofobização do tecido de algodão usando 1H,1H,2H,2Hperfluorodeciltriclorosilano ou ácido esteárico.

Esses autores encontraram ângulos de contato com a água de 153° e 142° respectivamente. No entanto, reportaram que devido ao alto preço dos silanos fluorados, a substituição de pelo menos parte desses compostos seria útil para aplicações industriais.

Tabela 4 - Medidas de ângulo de contato com a água das amostras hidrofobizadas com STA (SCS).

Revestimento	Imagem	Ângulo de Contato (θ)
Amostras hidrofobizadas com STA (SCS)		
SCS m-SiO ₂ / STA		121°
SCS f-SiO ₂ / STA		123,1°
SCS rh-SiO ₂ / STA		125°

A mesma tendência foi observada quando se substituiu o PFDTs por HCO, ainda com pior desempenho que STA, como observado na Tabela 5. Nakano et al. (2016) reportaram que superfícies super-hidrofóbicas foram facilmente obtidas a partir da mistura (6:4 em massa) de HCO, que desempenhou o papel de gelante orgânico, e STA como composto cristalino. O ângulo de contato da gota d'água na superfície de filmes dessa mistura obtidos por vazamento (*casting*) alcançou 160° com um ângulo de deslizamento de 5°. Os autores atribuíram esse resultado a uma estrutura hierárquica que se formou a partir de nanofibras automontáveis de HCO e nano/micro cristais de STA. As estruturas hierárquicas são formadas a partir do equilíbrio apropriado entre gelificação do HCO e cristalização do ácido graxo.

Tabela 5 - Medidas de ângulo de contato com a água das amostras hidrofobizadas com HCO (SCS)

Revestimento	Imagem	Ângulo de Contato (θ)
Amostras hidrofobizadas com HCO (SCS)		
SCS m-SiO ₂ / HCO		96,8°
SCS f-SiO ₂ / HCO		103,4°
SCS rh-SiO ₂ / HCO		133°

No entanto, pode-se perceber um aumento do ângulo de contato quando foi utilizada a sílica de arroz. Tal melhora pode ter ocorrido devido à melhor dispersão da sílica, como observado nas imagens do MEV (Figura 44a).

A Tabela 6, apresenta os valores dos ângulos de contato das amostras hidrofobizadas com o breu.

Tabela 6 - Medidas de ângulo de contato com a água das amostras hidrofobizadas com breu (SCS)

Revestimento	Imagem	Ângulo de Contato (θ)
Amostras hidrofobizadas com breu (SCS)		
SCS m-SiO ₂ / BR		77°
SCS f-SiO ₂ / BR		52°
SCS rh-SiO ₂ /BR	-	0°

Não foi possível medir o ângulo de contato para a amostra SCS rh-SiO₂/BR, pois a água foi totalmente absorvida. Tal observação está coerente com as observações feitas pelo MEV (Figura 49), onde as superfícies dos substratos e suas trincas puderam ser observadas. O caráter hidrofílico dos substratos prevaleceu nas demais amostras da Tabela 6.

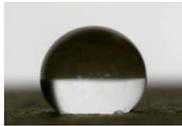
A Tabela 7 apresenta as medidas de ângulo de contato das amostras hidrofobizadas com ácido esteárico (STA) e com a camada de sacrifício (CCS) presente. Observa-se um aumento na medida dos ângulos de contato para todas as amostras em relação às amostras STA sem camada de sacrifício (Tabela 4). Tais resultados sugerem que a camada de sacrifício formada pela solução de limoneno/EPS auxiliou na dispersão da sílica, e podem também ter contribuído para reduzir a energia da superfície (QUING *et al.*, 2013).

Tabela 7 - Medidas de ângulo de contato com a água das amostras hidrofobizadas com STA (CCS)

Revestimento	Imagem	Ângulo de Contato (θ)
Amostras hidrofobizadas com STA (CCS)		
CCS m-SiO ₂ / STA		125°
CCS f-SiO ₂ / STA		127°
CCS rh-SiO ₂ / STA		126°

A Tabela 8 apresenta as medidas de ângulo de contato das amostras hidrofobizadas com HCO e com a camada de sacrifício (CCS) presente. Observam-se altos valores do ângulo de contato. Acredita-se que a rugosidade das nanoestruturas provenientes do HCO contribuiu para esses resultados. Pressupõe-se também que a homogeneização da superfície através da camada de sacrifício tenha melhorado a dispersão das sílicas, pois houve um aumento em todos os ângulos de contato das amostras com essa camada presente.

Tabela 8 - Medidas de ângulo de contato das amostras hidrofobizadas com HCO (CCS)

Revestimento	Imagem	Ângulo de Contato (θ)
Amostras hidrofobizadas com HCO (CCS)		
CCS m-SiO ₂ / HCO		137°
CCS f-SiO ₂ / HCO		136°
CCS rh-SiO ₂ / HCO		151°

A Tabela 9 apresenta as medidas de ângulos de contato das amostras hidrofobizadas com breu e com a camada de sacrifício (CCS) presente. Os ângulos de contato obtidos não foram satisfatórios, muito provavelmente devido à ausência da rugosidade, conforme demonstrado nos experimentos de MEV. Vale a pena lembrar que ângulos de contato menores do que 90° caracterizam superfícies hidrofílicas.

Tabela 9 - Medidas de ângulo de contato das amostras hidrofobizadas com breu (CCS)

Revestimento	Imagem	Ângulo de Contato (θ)
Amostras hidrofobizadas com breu (CCS)		
CCS m-SiO ₂ / BR		104°
CCS f-SiO ₂ / BR		87°
CCS rh-SiO ₂ /BR		54°

4.5. Avaliação da mudança de coloração (ΔE)

A utilização da cor para desenvolvimento e análise de materiais é uma ferramenta importante porque ela possibilita a uniformidade desses materiais a partir de um determinado padrão. Na presente pesquisa a avaliação da variação da cor foi analisada com o intuito de medir a influência dos recobrimentos sobre a coloração do substrato.

O LAB é um sistema subtrativo de cor proposto pela *Commission Internationale L'Eclairage* - CIE, sendo um dos mais utilizados pela indústria têxtil. O espaço LAB utiliza três eixos (Figura 53) (MICHEL & BILLINGTON, 2012).

L^* : luminosidade: 0 indica preto perfeito, 100 indica branco perfeito. Se seguirmos os eixos L^* , vamos ver todos os tons de cinza.

a^* : eixos vermelho-verde: valores de a^* positivos caracterizam cores vermelhas, valores negativos de a^* designam cores verdes.

b^* : eixos amarelo-azul: valores positivos de b^* são para cores amarelas, valores negativos de b^* assinalam cores azuis.

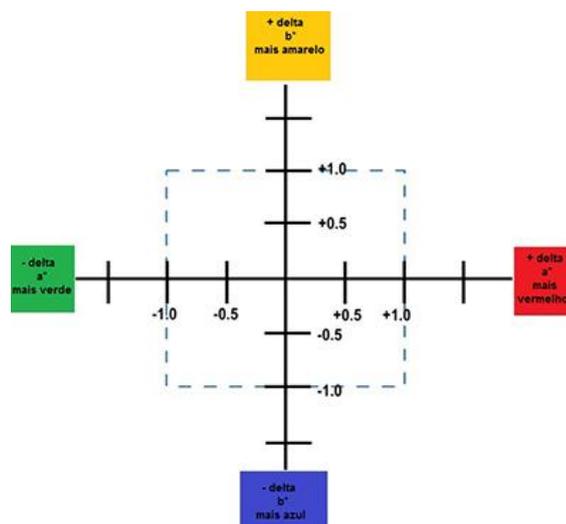


Figura 53- Diagrama para o espaço de cores CIELAB/ $L^*a^*b^*$.

Fonte: sensing.konicaminolta.us

No espaço CIELAB, pode-se quantificar as diferenças em termos psicométricos de ΔL^* , Δa^* e Δb^* entre um padrão e uma amostra. A diferença de cor ΔE é determinada por (8) (PAES *et al.*, 2015):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (8)$$

onde:

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão}$$

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padrão}$$

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padrão}$$

Assim, os valores calculados com auxílio da Equação 8 mostram a diferença de cor entre cada substrato recoberto e o padrão sem recobrimento (Figura 54). Isto é, quanto maior o valor de ΔE^* (delta E*) maior a diferença de cor entre a amostra e o padrão.

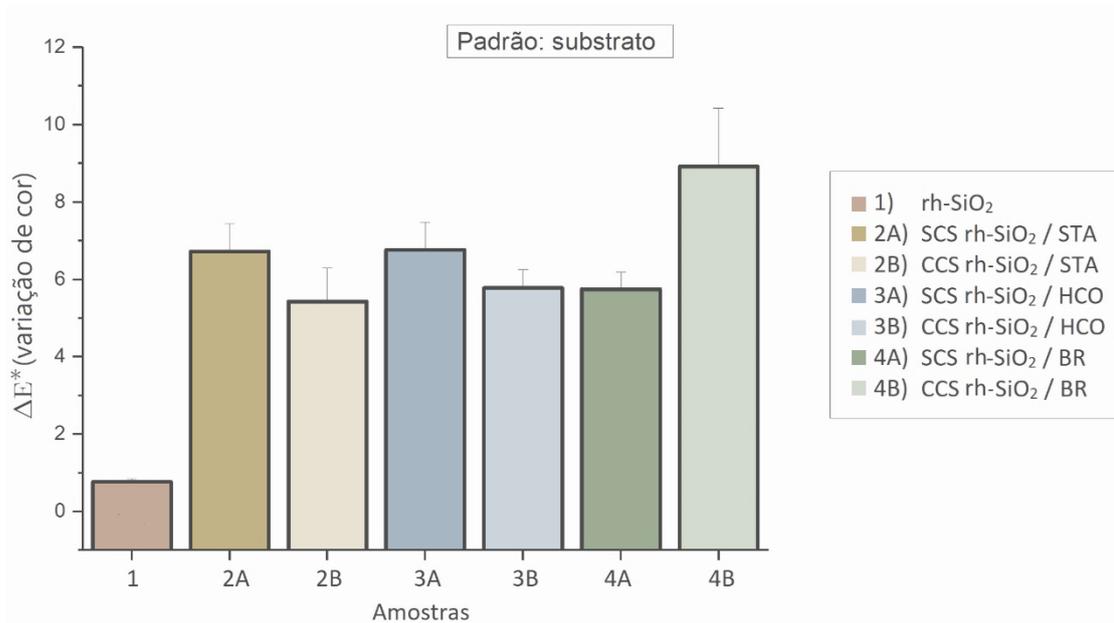


Figura 54 - Diferença de cor (ΔE^*) entre os substratos cerâmicos recobertos e o substrato puro (padrão).

Fonte: A autora, 2021.

A partir da Figura 54 é possível visualizar que a amostra CCS rh-SiO₂ / STA (2B), é a que menos se distanciou da cor original do substrato cerâmico.

4.6. Análise estatística

Análise fatorial fornece as ferramentas para analisar a estrutura das inter-relações (correlações) em um número de variáveis indicando conjuntos de variáveis que são fortemente inter-relacionadas, conhecidos como fatores. Esses grupos de variáveis (fatores), que são por definição altamente intercorrelacionadas, são considerados como representantes de dimensões dentro dos dados. É importante saber que a análise fatorial necessita de um delineamento prévio. Através da análise fatorial utilizando o software Minitab® obteve-se uma matriz (*Worksheet*) apresentada na Tabela 10 que consta as combinações dos fatores. Estas combinações definiram um número mínimo de 18 experimentos, com as combinações variando de acordo com a presença ou não da camada de sacrifício, do tipo de sílica e do tipo de hidrofobizantes, e com bloco base o ângulo de contato.

4.6.1. Tabela do Experimento

Tabela 10- *Worksheet* (matriz) fornecido pelo Minitab® com as combinações e número mínimo de experimentos. A - camada de sacrifício, B - Tipo de sílica, C- Hidrofobizante.

Ensaio	Bloco	A	B	C
1	1	1	1	1
2	1	1	1	2
3	1	1	1	3
4	1	1	2	1
5	1	1	2	2
6	1	1	2	3
7	1	1	3	1
8	1	1	3	2
9	1	1	3	3
10	1	2	1	1
11	1	2	1	2
12	1	2	1	3
13	1	2	2	1
14	1	2	2	2
15	1	2	2	3
16	1	2	3	1
17	1	2	3	2
18	1	2	3	3

4.6.2. Informações dos Fatores

A Tabela 11 apresenta os fatores analisados.

Tabela 11 - Informações dos fatores.

Fator	Níveis	Valores
Camada de Sacrifício	2	Com; Sem
Sílicas	3	f-SiO ₂ ; m-SiO ₂ ; rh-SiO ₂
Hidrofobizantes	3	STA; HCO; BR

A Figura 55 apresenta o resultado gráfico de efeitos principais do ângulo de contato para os três fatores analisados: presença de camada de sacrifício, tipo de sílica e tipo de hidrofobizante. Os resultados são analisados de acordo com as inclinações das retas. Quanto maior a inclinação da reta, maior a relevância da variável (fator) no resultado final.

Verificou-se que presença da camada de sacrifício teve um efeito relevante sobre o aumento do ângulo de contato, como ilustra a Figura 55. Nesta mesma figura, verifica-se uma menor relevância no tipo de sílica utilizada, para os hidrofobizantes observou-se baixa relevância quando comparado o ácido esteárico (STA) e o óleo de mamona hidrogenado (HCO), porém o a utilização do breu apresentou uma relevância negativa quando comparado com os outros hidrofobizantes.

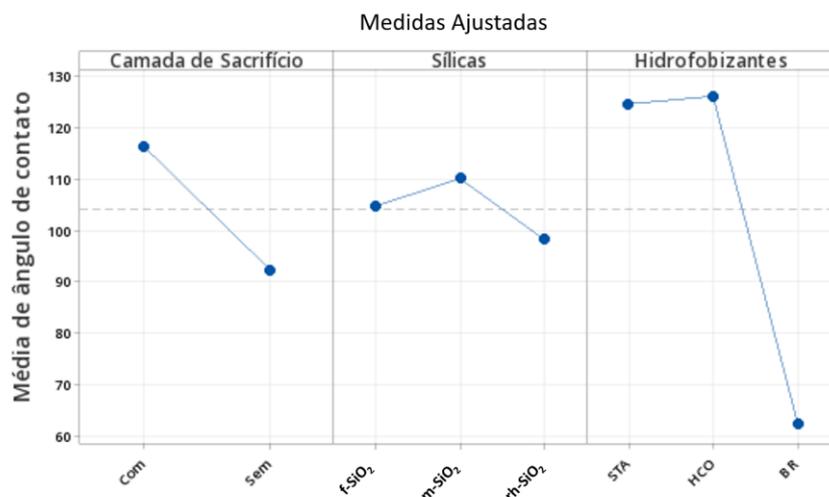


Figura 55 - Efeitos principais para ângulo de contato.

Fonte: A autora, 2021.

A Figura 56 apresenta as interações entre as variáveis para o ângulo de contato. O gráfico de interações auxilia na visualização das possíveis interações, sobre quando o efeito de um fator depende do nível do outro fator. Contudo, estes gráficos não alertam se a interação é estatisticamente significativa (Minitab, 2021).

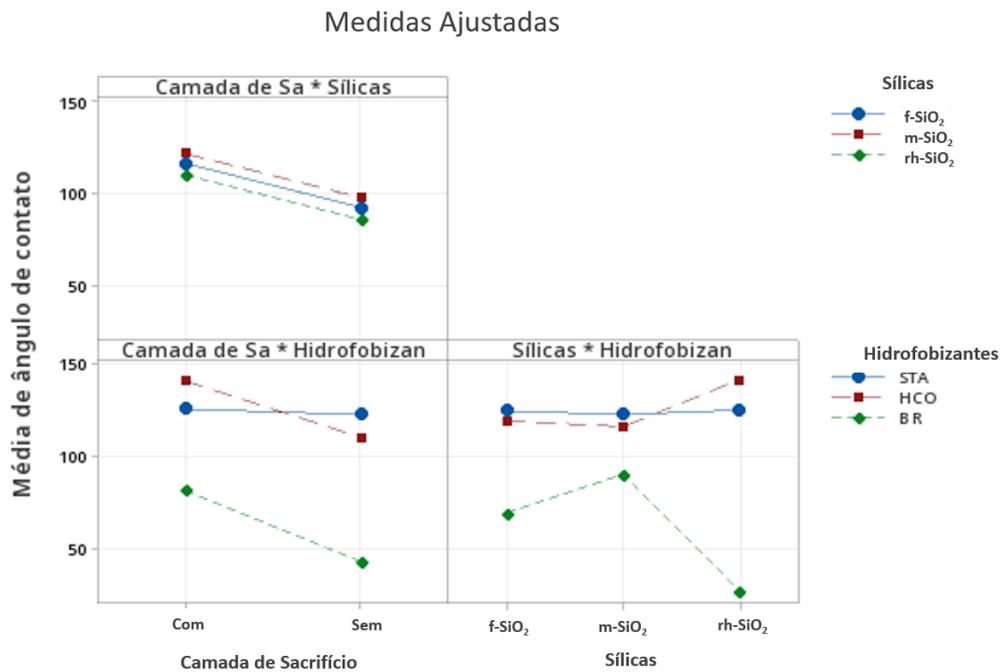


Figura 56 - Interações para o ângulo de contato.
 Fonte: A autora, 2021.

As interações podem ser notadas no gráfico observando-se o cruzamento das retas. Quando se analisa as interações das variáveis (ou fatores) camada de sacrifício versus sílica, verifica-se que todas as retas se encontram paralelas, o que significa que a modificação de um desses dois fatores não interfere no efeito do outro sobre o ângulo de contato.

Na análise das interações das variáveis camada de sacrifício versus hidrofobizantes, nota-se que com a presença da camada de sacrifício foram obtidos ângulos de contato maiores para todos os hidrofobizantes. A ausência da camada de sacrifício resultou em maior redução no ângulo de contato utilizando os hidrofobizantes breu (BR) e óleo de mamona (HCO), e resultou em muito pouca redução na utilização do hidrofobizante ácido esteárico (STA).

No gráfico de interações das sílicas versus hidrofobizantes, quando os hidrofobizantes utilizados foram o ácido esteárico (STA) e o óleo de mamona hidrogenado (HCO), observou-se uma diminuição no ângulo de contato quando se utilizou a sílica mesoporosa ($m\text{-SiO}_2$) ao invés da sílica fumada ($s\text{-SiO}_2$). Já quando se utilizou o breu (BR) como hidrofobizante, houve uma melhora significativa no ângulo de contato quando se utilizou a sílica mesoporosa ($m\text{-SiO}_2$) ao invés da sílica fumada ($s\text{-SiO}_2$).

Quando se utilizou sílica de arroz ($rh\text{-SiO}_2$) junto do óleo de mamona hidrogenado (HCO), observou-se um grande aumento do ângulo de contato. Um aumento muito pequeno foi observado quando se utilizou sílica de arroz ($rh\text{-SiO}_2$) junto do ácido esteárico (STA), e uma redução expressiva do ângulo quando o hidrofobizante foi o breu (BR).

4.7. Desenvolvimento do produto

A última etapa de desenvolvimento desta pesquisa foi a elaboração do projeto de uma cerâmica para aplicação em fachadas de edificações. O projeto foi desenvolvido tendo-se em mente as seguintes características técnicas, estéticas e funcionais, consoantes com os objetivos apresentados no Capítulo 1:

- **Requisitos técnicos:** a cerâmica deve possuir um processo de fabricação que seja compatível com a produção de grande escala. Os insumos utilizados para a fabricação devem ser oriundos de fontes renováveis, orientados para a sustentabilidade ambiental.
- **Requisitos funcionais:** o produto deve ser autolimpante e sua instalação similar aos produtos hoje disponíveis no mercado, sem a necessidade de curso ou treinamento para a sua aplicação.
- **Requisitos estéticos:** A estética do produto deve ser coerente com os valores estéticos e culturais do local onde será utilizado.

O produto desenvolvido foi denominado “Cerâmica Acqua Adobe”, que além de ser um produto tecnológico com características autolimpantes, é um produto com o aspecto rústico e natural. Estas características fazem a conexão entre a natureza e a arquitetura de maneira a diminuir o impacto ambiental, através da biofilia, que foi descrita por Wilson (1984) como a relação entre o ser humano e a natureza. Neste contexto, o produto desenvolvido tem por objetivo gerar um vínculo com o usuário, criando uma identidade e um valor simbólico e cultural, por meio da sensação causada pelo barro do qual é fabricado, se integrando ao ambiente construído como um elemento natural.

A cerâmica Acqua Adobe tem as fachadas como principal local de aplicação, mas também pode ser aplicada em ambientes internos e muros. A fixação das placas de cerâmica nas fachadas usualmente é feita através de argamassa colante. Para aumentar a versatilidade de aplicação, são propostos vários formatos para as peças. Foram propostos os formatos 15cmx 5cm, 5cmx5cm e 10cmx10cm, podendo ser teladas ou não. A Figura 57 apresenta as sugestões de paginação para o produto.

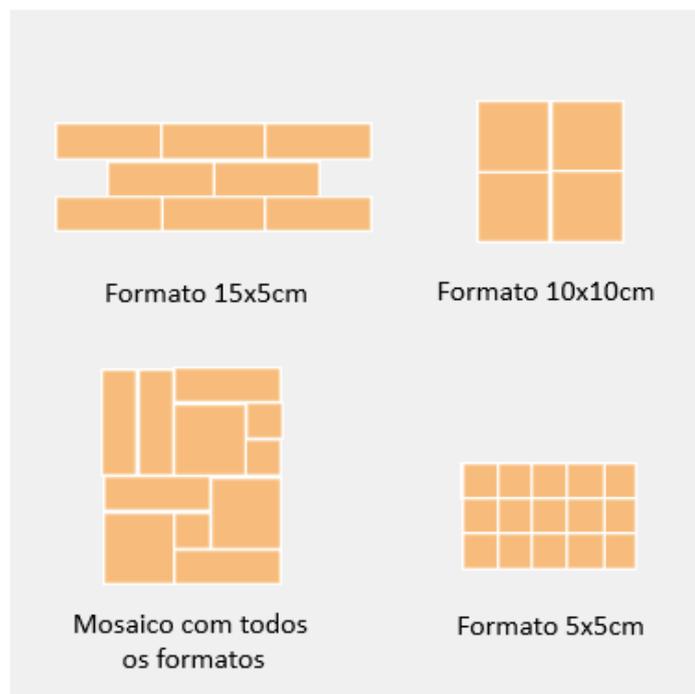


Figura 57 - Sugestões de paginação do produto.

Fonte: A autora, 2021

A Figura 58 apresenta um exemplo do produto aplicado em uma fachada.

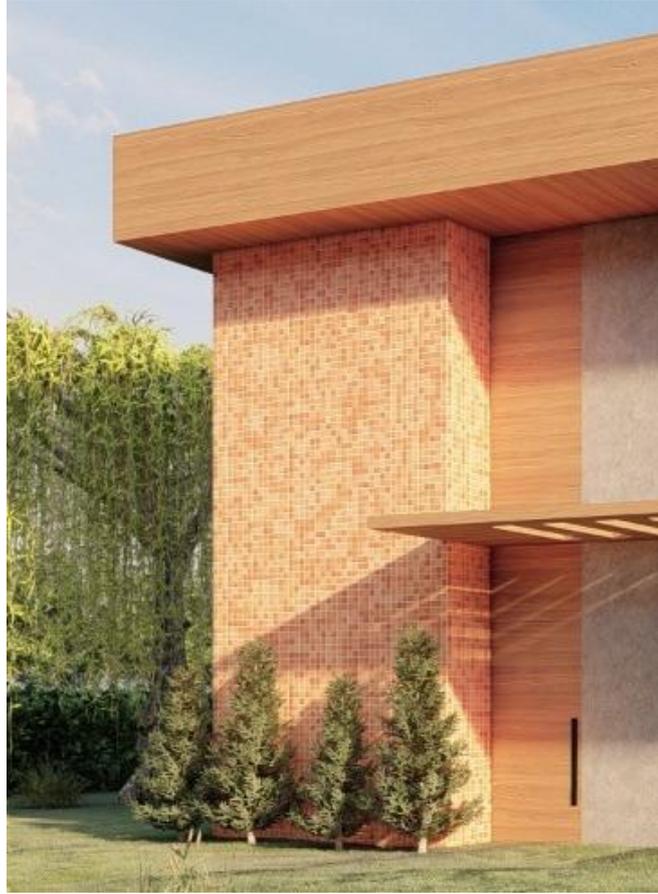


Figura 58 - Produto no formato 5cmx5cm aplicado em uma fachada.

Fonte: A autora, 2021.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

Este trabalho abordou o estudo e o desenvolvimento de materiais super-hidrofóbicos para o recobrimento de superfícies. Tais recobrimentos foram desenvolvidos a partir de materiais naturais, de baixo custo e sustentáveis, visando a substituir os insumos normalmente utilizados para essa finalidade, os quais possuem alto custo e são agressivos ao meio ambiente.

O melhor resultado obtido dentre os recobrimentos propostos foi o que utilizou o substrato com camada de sacrifício (CCS), a sílica de arroz ($rh-SiO_2$) e o óleo de mamona hidrogenado (HCO).

Foram alcançadas superfícies super-hidrofóbicas em substratos cerâmicos utilizando produtos derivados de fontes renováveis.

Para isso, foi usada a metodologias do *Design Process*, em sinergia com a engenharia, melhorando o desempenho da pesquisa, principalmente por visualizar o processo de forma holística e sistêmica.

As superfícies super-hidrofóbicas foram obtidas usando como substrato o azulejo não vitrificado. A técnica utilizada é simples, e combina micro e nanoestruturas

depositadas na superfície do substrato com o emprego de materiais de baixa energia superficial (hidrofobizantes).

Foram utilizados os passivos ambientais poliestireno expandido (EPS) e a cinza da casca de arroz. Esta última foi a base para a produção da sílica de arroz (rh-SiO₂), e o EPS proveniente de resíduos locais foi utilizado para a produção da camada de sacrifício.

Foram sintetizadas partículas de sílica mesoporosa (m-SiO₂) pelo processo sol-gel e produzidas partículas de sílica a partir de cinzas de casca de arroz (rh-SiO₂), resultando em sílicas com uma elevada área superficial específica (121,7 m²/g) e volume de poros (0,500 cm³/g), características de materiais nanométricos. Foram observadas e discutidas as diferentes morfologias encontradas nos dois tipos de sílica sintetizadas e na sílica fumada (f-SiO₂) adquirida pronta.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) correspondente a rh-SiO₂, apresentou bandas típicas de grupos funcionais de sílica, e a difração de raios X (DRX), confirmou a natureza amorfa da sílica.

A camada de sacrifício se mostrou eficiente para nivelar a superfície, melhorando a aderência e a uniformidade da dispersão das sílicas. As sílicas foram dispersas com o auxílio de um aerógrafo. A técnica de pulverização se mostrou eficiente, além de ser simples e de baixo custo.

Os altos ângulos de contatos obtidos nas amostras m-SiO₂ / PFDTs (152°) e rh-SiO₂/ PFDTs (161°), resultaram na transição de estado da gota d'água do regime de Wenzel para o regime Cassie-Baxter e mostraram que a sílica de arroz rh-SiO₂ foi mais eficiente do que as demais sílicas para a criação de uma superfície super-hidrofóbica autolimpante.

O maior ângulo de contato alcançado foi de 151° para a combinação do hidrofobizante natural óleo de mamona hidrogenado (HCO) e a sílica de arroz (rh-

SiO₂). Esse resultado sugere que o óleo de mamona funcionou como hidrofobizante e também aumentou a rugosidade da superfície, conforme as observações feitas através do MEV.

A transição de estado da gota d'água do regime de Wenzel para o regime Cassie-Baxter ocorreu tanto nas amostras-controle m-SiO₂ / PFDTs e rh-SiO₂ / PFDTs quanto na rh-SiO₂/HCO que, portanto, possuem a propriedade autolimpante.

Através do planejamento experimental realizado com o auxílio do software Minitab®, foi possível comparar os efeitos das variáveis tipo de hidrofobizante, presença ou não de camada de sacrifício, e tipo de sílica.

Os resultados obtidos na presente pesquisa podem ser considerados promissores quanto à utilização de materiais alternativos para a criação de superfícies super-hidrofóbicas.

O estudo na área de superfícies super-hidrofóbicas possui uma vasta gama de aplicações. A ligação entre o design e engenharia enriquece o trabalho e gera alternativas criativas capazes de alterar a forma com que as pesquisas científicas são feitas nos dias de hoje.

5.1. Propostas de continuidade da pesquisa

Devido à relevância e à importância do tema estudado, sugere-se para a continuidade da pesquisa:

- Avaliar a pureza da sílica de arroz;
- Testar os recobrimentos em outros tipos de substratos;
- Fazer estudos da morfologia de superfícies através do Microscópio de Força Atômica (AFM);
- Fazer o teste de degradação e analisar;

- Avaliar a durabilidade do efeito autolimpante para avaliar seu desempenho em diferentes condições de temperatura, nível de insolação e precipitação de chuva;
- Fazer ensaio de adesão, onde a amostra passa por um processo de fricção, com o objetivo de remover o recobrimento e com isso determinar o número de ciclos que são necessários para que isso aconteça;
- Realizar um estudo de viabilidade econômica.

Referências

6. Referências

ABDELKADER, Hamdy; ABDALLA, Ossama Youssef; SALEM, Hesham. Formulation of controlled-release baclofen matrix tablets II: Influence of some hydrophobic excipients on the release rate and in vitro evaluation. **AAPS PharmSciTech**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 675-683, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1208/s12249-008-9094-0>

ABDULHUSSEIN, A. T., KANNARPADY, G. K., WRIGHT, A. B., GHOSH, A., e BIRIS, A. S. Current trend in fabrication of complex morphologically tunable superhydrophobic nano scale surfaces. **Applied Surface Science**, v.384, p.311-332. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.186>

ADAMU, Z. A., e PRICE, A. D. F. Natural Ventilation with Heat Recovery: A Biomimetic Concept, p. 405-423, 2015. <https://doi.org/10.3390/buildings5020405>

ALIAKBARI, Raouf; GHASEMI, Mohammad Hadi; NEEKZAD, Nariman; KOWSARI, Elaheh; RAMAKRISHNA, Seeram; MEHRALI, Mehdi; MARFAVI, Yousef. High value add bio-based low-carbon materials: conversion processes and circular economy. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 293, p. 126101, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126101>.

AL-OBAIDI, K. M., ISMAIL, M. A., HUSSEIN, H., e ABDUL, A. M. (2017). Biomimetic building skins : An adaptive approach, 79(January), 1472-1491. 2017

American Society for Testing and Materials. ASTM G154-12A Operating FluorescentUltraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials

ANTONY, F., GRIEBHAMMER, R., e SPECK, T. (2014). Sustainability assessment of a lightweight biomimetic ceiling structure. <https://doi.org/10.1088/1748-3182/9/1/016013>

ASHBY, M.; JOHNSON, K. **Materiais e design: arte e ciência da seleção de materiais no design de produto**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2011.

ATTA, Ayman M.; EL-SAEED, Shymaa M.; FARAG, Reem K. New vinyl ester resins based on rosin for coating applications. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 66, n. 12, p. 1596-1608, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.06.002>

AZADI, Mahboobeh; BAHROLOLOOM, Mohammad Ebrahim; HEIDARI, Fatemeh. Enhancing the mechanical properties of an epoxy coating with rice husk ash, a green product. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 117-123, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11998-010-9284-z>

BAI, Hua; ZHANG, Lei; GU, Dan. Micrometer-sized spherulites as building blocks for lotus leaf-like superhydrophobic coatings. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 459, p. 54-62, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.183>

BARCELLOS, E. E. I. JUNIOR, G. B. **Design Process: metodologias de interação entre design e engenharia como vetor de inovação**. in 12 P e D Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Design. Belo Horizonte, 2016.

BECERRA, Jaime Andrés; GONZÁLEZ, Lina María; VILLA, Aída Luz. A bio-inspired heterogeneous catalyst for the transformation of limonene from orange peel waste biomass into value-added products. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 302, p. 250-260, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.012>

BEZERRA, A. M., SILVA, E.A., MOITA, J.M. (2016). Ecodesign: um caminho para a sustentabilidade ambiental na indústria moveleira, <http://dx.doi.org/10.21707/gsv10.n04a36>

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three-Phase Interfaces for Hydrophobicity/philocity and Oleophobicity/philocity. **Langmuir**, v. 25(24), p. 14165-14173, 2009.

BO, Guangxu *et al.* Enhancing the flame retardancy for castor oil-based rigid polyurethane foams via silica aerogel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 562, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120783>

BRINKER, C.; SCHERER, G. **The physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.

BROWN, P. S., e BHUSHAN, B. (2015). Mechanically durable , superomniphobic coatings prepared by layer-by- layer technique for self-cleaning and anti-smudge. **JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE**, v.456, p.210-218. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.030>

BURDEK, B. E. **Design: História, teoria e prática do design de produtos**. São Paulo: Editora Blucher, 2010. 496p.

BUTT, H., ROISMAN, I. V, BRINKMANN, M., PAPADOPOULOS, P., VOLLMER, D., e SEMPREBON, C. (2014). Current Opinion in Colloid e Interface Science Characterization of super liquid-repellent surfaces. *Current Opinion in Colloid e Interface Science*, 19(4), 343-354. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.04.009>

CAMARGO, K. C.; MICHELS, A. F.; RODEMBUSCH, F. S.; HOROWITZ, F. Multi-scale structured, superhydrophobic and wide-angle, antireflective coating in the near-infrared region. **Chem. Commun.**, v. 48, p. 4992-4994, 2012.

ÇAMURLU, H. E.; KESMEZ, O.; BURUNKAYA, E.; ARPAÇ, E. Sol-gel preparation and characterization of anti-reflective and self-cleaning SiO₂-TiO₂ double-layer nanometric films. **Solar Energy Materials e Solar Cells**, v. 93, p. 1833-1839, 2009.

CARDOSO, R. **Design para um mundo complexo**. São Paulo: Editora Cosac Naify, 2013. 264p.

CARRASCOSA, L. A. M., FACIO, D. S., MOSQUERA, M. J. Producing superhydrophobic roof tiles. **IOPscience**, **V.27. 2016**. doi:10.1088/0957-4484/27/9/095604

CELIA, E., DARMANIN, T., GIVENCHY, E. T. DE, AMIGONI, S., e GUITTARD, F. (2013). Journal of Colloid and Interface Science Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloid And Interface Science*, 402, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.041>

CERQUEIRA, V., RODRIGUES, L. LAUREANO, J.V. (2016) Desenvolvimento de produtos sustentáveis, a partir das relações entre design universal e ecodesign. DOI: 10.29183/2447-3073.MIX2016.v2. n1.121-132

CHEN, Fei Fei *et al.* Low-Cost and Scaled-Up Production of Fluorine-Free, Substrate-Independent, Large-Area Superhydrophobic Coatings Based on Hydroxyapatite Nanowire Bundles. **Chemistry - A European Journal**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 416-424, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.201703894>

CRAVEN, J. M. *et al.* Hydrophobic coatings for moisture stable wood pellets. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 80, p. 278-285, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.06.004>

CROSS, N. **Engineering Design Methods: Strategies for Product Design**. John Wiley e Sons, 5 edição 2021. 224p.

DASTJERDI, R., MONTAZER, M., STEGMAIER, T., MOGHADAM, M.B. A smart dynamic self-induced orientable multiple size nano-roughness with amphiphilic feature as a stain-repellent hydrophilic surface. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.91, p. 208-290, 2012.

DHITAL, Rajiv *et al.* Efficacy of limonene nano coatings on post-harvest shelf life of strawberries. **LWT**, [s. l.], v. 97, p. 124-134, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.06.038>

DZIOBCZENSKI, P. R. N., LACERDA, A. P., R. G. PORTO, SEFERIN, M. T., BATISTA, V. J. Inovação Através do Design: Princípios Sistêmicos do Pensamento Projetual. **Design e Tecnologia**, v.03, p 54-64, 2011.

EBERT, D., e BHUSHAN, B. (2012). Journal of Colloid and Interface Science Durable Lotus-effect surfaces with hierarchical structure using micro- and nanosized hydrophobic silica particles. **Journal of Colloid And Interface Science**, 368(1), 584-591. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.049>

EL-GHAZAWY, Rasha A. *et al.* Rosin based epoxy coating: Synthesis, identification and characterization. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 69, p. 403-415, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.06.025>

ELIMBINZI, Elianaso *et al.* Valorization of rice husk silica waste: Organo-amine functionalized castor oil templated mesoporous silicas for biofuels synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 294, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109868>

FACIO, D.S., CARRACOSA, L.A.M., MOSQUEIRA, M.J. Producing Lasting Amphiphobic Building Surfaces with Self-Cleaning Properties. **IOPscience**, 2017. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa73a3>

FALLAH, Mehrdad *et al.* Spray-Deposition of an Organic/Inorganic Blend for Fabrication of a Superhydrophobic Surface: Effect of Admixing with Silica Aerogel and Modified Silica Nanoparticles. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, [s. l.], v. 54, n. 5, p. 909-916, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S2070205118050064>

FAURE, Karine *et al.* Use of limonene in countercurrent chromatography: A green alkane substitute. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 85, n. 9, p. 4644-4650, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac4002854>

FENG, Libang *et al.* Superhydrophobic alumina surface based on stearic acid modification. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 257, n. 9, p. 3959-3963, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.143>

FORMOSO, M. L. L. Difratometria de Raios X. In: GOMES, C. B. (Org.). Técnicas Analíticas TInstrumentais Aplicadas à Geologia, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1984, p.1-43

FORSMAN, Nina *et al.* Layer-by-layer assembled hydrophobic coatings for cellulose nanofibril films and textiles, made of polylysine and natural wax particles. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 173, p. 392-402, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.007>

FREITAS, L. S.; SCHMID, A. L.; SILVA, R. C. A Tomada de Decisão na Previsão da Vida Útil de Projeto para Edificações mais sustentáveis. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 16, São Paulo. Anais... Porto Alegre: ANTAC, 2016.

GAIOLAS, Carla *et al.* Green chemicals and process to graft cellulose fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 330, n. 2, p. 298-302, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.059>

GALLOWAY, J. M., BRAMBLE, J. P., e STANILAND, S. S. (2013). Biomimetic Synthesis of Materials for Technology, 8710-8725. <https://doi.org/10.1002/chem.201300721>

GARDIEN, P.; DJAJADININGRAT, T.; HUMMEL, C.; BROMBACHER, A. **Changing your Hammer: The Implications of Paradigmatic Innovation for Design Practice**. *International Journal of Design* Vol 8, No 2 (2014).

GEETHAKARTHI, A.. Novel Approaches Towards Sustainable Management of an Agricultural Residue - The Rice Husk. **Nature Environment And Pollution Technology**, [S.L.], v. 20, n. 1, p. 349-355, 1 mar. 2021. Technoscience Publications. <http://dx.doi.org/10.46488/nept.2021.v20i01.040>.

GOMES, LUANA DA S.; FURTADO, ANTONIA CARLENE R.; SOUZA, MARCOS C. DE. SILICA AND ITS PECULIARITIES. **revista virtual de química**, [s.l.], v. 10, n. 4, p. 1018-1038, 2018. sociedade brasileira de química (sbq). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180072>.

HAN, Z., MU, Z., YIN, W., LI, W., NIU, S., ZHANG, J., e REN, L. (2016). Biomimetic multifunctional surfaces inspired from animals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 234, 27-50. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.004>

HEBEISH, A. *et al.* Preparation of durable insect repellent cotton fabric: Limonene as insecticide. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 74, n. 2, p. 268-273, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.02.013>

HIEW, Tze Ning *et al.* Understanding the release performance of pellets with hydrophobic inclusions in sustained-release coating. **International Journal of Pharmaceutics**, [s. l.], v. 557, p. 229-237, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.12.061>

HOWARD, T.; CULLEY, S.; DEKONINCK, E. **Creativity in the Engineering Design Process**. Innovative Manufacturing Research Centre (IMRC), University of Bath International Conference on Engineering Design, ICED 07 28 Cite des Sciences et de L'industrie, Paris, France.

HUBADILLAH, Siti Khadijah *et al.* Fabrication of low cost, green silica based ceramic hollow fibre membrane prepared from waste rice husk for water filtration application. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 9, p. 10498-10509, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.067>

HUSNI, H. *et al.* Superhydrophobic rice husk ash coating on concrete. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 144, p. 385-391, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.078>

IKEDA, T., TANAKA, H., YOSHIMURA, R., NODA, R., FUJII, T., e LIU, H. (2018). A robust biomimetic blade design for micro wind turbines. *Renewable Energy*, 125, 155-165. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.093>

INAGAKI, M.; HOZUMI, A.; OKUDERA, H.; YOKOGAWA, Y.; KAMEYAMA, T. Improvement of chemical resistance of apatite_titanium composite coatings deposited by RF plasma-spraying: surface modification by chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 382, p. 69_73, 2001.

JACK, H. **Engineering Design, Planning, and Management**. Elsevier, 2013

JACOB, Shery; NAIR, Anroop B; PATIL, Pandurang N. **Design and evaluation of hydrophobic coated buoyant core as floating drug delivery system for sustained release of cisapride**. [S. l.: s. n.], [s. d.]. Disponível em: www.jbclinpharm.com.

JIMÉNEZ-FRANCISCO, M.; CRUZ-ESTRADA, R. H.; CARRILLO, J. G. Water absorption and termite attack on a Kraft paper-based composite treated with recycled polystyrene and three commercial resins. **European Journal of Wood and Wood Products**, [s. l.], v. 76, n. 2, p. 469-479, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1251-2>

JUNAIDI, M. U.M. *et al.* Superhydrophobic coating of silica with photoluminescence properties synthesized from rice husk ash. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 111, p. 29-37, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.009>

JUSZCZAK, L.; FORTUNA, T.; WODNICKA, K. Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. **Journal of Food Engineering**. 54, 103-110, 2002.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In CANEVAROLO, S.V. Técnicas de Caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2007. 435p.

KHALIFEH, SOHRAB; BURLEIGH, T. DAVID. Super-hydrophobic stearic acid layer formed on anodized high purified magnesium for improving corrosion resistance of bioabsorbable implants. **Journal of Magnesium and Alloys**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 327-336, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.08.003>

KIPERSTOK, ASHER ET AL., **Prevenção da poluição**. Brasília: SENAI/DN, 2002. 290p.

KORKMAZ, DENIZ; AKPOLAT, Z. HAKAN; SOYGÜDER, SERVET; ALLI, Hasan. Dynamic simulation model of a biomimetic robotic fish with multi-joint propulsion mechanism. **Transactions Of The Institute Of Measurement And Control**, [S.L.], v. 37, n. 5, p. 684-695, 19 jan. 2015. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0142331214565710>.

KOTA, A. K., CHOI, W., e TUTEJA, A. (2013). Superomniphobic surfaces : Design and durability, 383-390. <https://doi.org/10.1557/mrs.2013.101>

LAN, WEIJIE *et al.* Developing poly(vinyl alcohol)/chitosan films incorporate with D-limonene: Study of structural, antibacterial, and fruit preservation properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 145, p. 722-732, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.230>

LEE, K., PARK, H., KIM, J., CHUN, D. Fabrication of a superhydrophobic surface using a fused deposition modeling (FDM) 3D printer with poly lactic acid (PLA) filament and dip coating with silica nanoparticles. **Applied Surface Science**, v.467 p. 979-991. 2019.
LI, CHUNLIANG *et al.* Post-functionalization of fully biobased poly(limonene carbonate)s: Synthesis, characterization and coating evaluation. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 85, p. 466-477, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.053>

LI, DAWEI; ZHU, XIFENG. Short-period synthesis of high specific surface area silica from rice husk char. **Materials Letters**, [s. l.], v. 65, n. 11, p. 1528-1530, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.011>

LIMA, B. L., CAMARGO, C. W., BARP, D. R. A., e RÜTHSCHILING, E. A. (2017). Critérios para avaliação da sustentabilidade em marcas de moda. *Design E Tecnologia*, 7(14), 59-68. <https://doi.org/10.23972/det2017iss14pp59-68>

LIU, YAN *et al.* A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 186, n. 2-3, p. 1314-1319, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.007>

LIU, YAN *et al.* Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 32, p. 204-209, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.03.021>

MADDALENA, R., ROBERTS, J. J., e HAMILTON, A. (2018). Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. *Journal of Cleaner Production*, 186, 933-942. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.138>

MADE J., RUKIAH., PANATARANI, C. Synthesis of Silica Particles by Precipitation Method of Sodium Silicate: Effect of Temperature, pH and Mixing Technique. **AIP Publishing**, v. 2219 n. 080018, p. 1-9,, mai 2020. }Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0003074>

MAHADIK, S.A, PEDRAZA, F., VHATKAR, R. S., Silica based superhydrophobic coating for long-term industrial and domestic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v 663 p 487-493, 2016.

MANSUR, H.S. Técnicas de Caracterização de Materiais. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part01.pdf>> Acesso em 10 abr. 2019.

MANZINI, Ezio. VEZZOLI, Carlo. **O Desenvolvimento de Produtos Sustentáveis**. Os requisitos ambientais dos produtos industriais. Edusp. São Paulo. SP. 2008.

MARIQUE, A., e ROSSI, B. (2018). Cradle-to-grave life-cycle assessment within the built environment: Comparison between the refurbishment and the complete reconstruction of an office building in Belgium. *Journal of Environmental Management*, 224, 396-405. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.055>

MELO, RENATO P. *et al.* Thermal, morphological and mechanical properties of composites based on polyamide 6 with cellulose, silica and their hybrids from rice husk. **Journal of Composite Materials**, [s. l.], v. 55, n. 13, p. 1811-1821, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0021998320978290>

MEYERS, S., FEYS, Q., YANG, S., VLEUGELS, J., PIERRE KRUTH, J. Slurry-based laser sintering of alumina ceramics. **Solid Freeform Fabrication**. 2018.

MILIONIS, A., LOTH, E., BAYER, I.S. Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 229, p.57-79, 2016.

MIRANDA, KELVI W.E. *et al.* Polystyrene bioactive nanofibers using orange oil as an ecofriendly solvent. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 136, n. 15, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.47337>

MOOSA, AHMED; MOOSA, AHMED A; SADDAM, F. Silica Nanoparticles, Rice Husk, AFM, Epoxy, Nanocomposite; Silica Nanoparticles, Rice Husk, AFM, Epoxy, Nanocomposite. **American Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 2017, n. 6, p. 223-231, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170706.01>

MORAES, CARLOS; FERNANDES, IARA J; CALHEIRO, Daiane; KIELING, Amanda G; A BREHM, Feliciane; RIGON, Magali R; A BERWANGER FILHO, Jorge; SCHNEIDER, Ivo Ah; OSORIO, Eduardo. Review of the rice production cycle: by-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, [S.L.], v. 32, n. 11, p. 1034-1048, 31 out. 2014. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242x14557379>.

MOTLAGH, V., KHAN, R; RAHNAMA, S. Super dewetting surfaces: Focusing on their design and fabrication methods, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.484, p528-546, 2015.

MÜLAZIM, YUSUF; ÇAKMAKÇI, EMRAH; KAHRAMAN, Memet Vezir. Preparation of photo curable highly hydrophobic coatings using a modified castor oil derivative as a sol-gel component. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 72, n. 3, p. 394-401, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.05.012>

MUTHIAH, P., BHUSHAN, B., YUN, K., KONDO, H. Dual-layered-coated mechanically-durable superomniphobic surfaces with anti-smudge properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p.227-236, 2013.

MUTHIAH, P.; HSU, S. H.; SIGMUND. W. Coaxially Electrospun PVDF–Teflon AF and Teflon AF–PVDF Core–Sheath Nanofiber Mats with Superhydrophobic Properties. **Langmuir**, v.26, p. 12483, 2010.

NATARAJAN, JANENI *et al.* Polyanhydrides of castor oil-sebacic acid for controlled release applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 53, n. 19, p. 7891-7901, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie500679u>

NGUYEN, N., BOUKHERROUB, R., THOMY, V., e COFFINIER, Y. Journal of Colloid and Interface Science Micro-and nanostructured silicon-based superomniphobic surfaces. **journal of colloid and interface science**, p.416, 280-288. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.065>

OLIVEIRA, V.M; MARTINS, M.F.; CÂNDIDO, G.A. O ecodesign aplicado ao setor da construção civil: um estudo comparativo entre condomínios horizontais. XV **SemeAd seminários em administração. USP**. São Paulo, 2012.

PAGNAN, C.S. *Análise da ação de colorantes naturais na propriedade de biodegradação do Poli(hidroxibutirato) - PHB*. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - REDMAT Rede Temática em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte.

PARVATHY, P. A.; SAHOO, Sushanta K. Hydrophobic, moisture resistant and biorenewable paper coating derived from castor oil based epoxy methyl

ricinoleate with repulpable potential. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 158, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106347>

PAULA, N. DE, e MELHADO, S. (2018). Sustainability in Management Processes : Case Studies in Architectural Design Firms, 24(2014), 1-9. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)AE.1943-5568.0000326](https://doi.org/10.1061/(ASCE)AE.1943-5568.0000326).

PEGO, K. A. C., OLIVEIRA, P., M., Design Sistêmico: relações entre território, cultura e ambiente no âmbito da Estrada Real. **Strategic Design Research Journal**, v.7, p.101-109, 2014. doi: 10.4013/sdrj.2014.73.01

PEZZANA, LORENZO *et al.* **Uv-curable bio-based polymers derived from industrial pulp and paper processes**. [S. l.]: MDPI AG, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13091530>

PICKERING, Kim L.; SUNNY, Tom. Effect of stearic acid treatment on the properties of aligned short hemp fibre mats and their potential use as reinforcement in polypropylene matrix composites. **Cellulose**, [s. l.], v. 28, n. 9, p. 5611-5624, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03884-w>

POPPINGA, S., ZOLLFRANK, C., PRUCKER, O., RÜHE, J., MENGES, A., CHENG, T., e SPECK, T. (2018). Toward a New Generation of Smart Biomimetic Actuators for Architecture, 1703653(lcd), 1-10. <https://doi.org/10.1002/adma.201703653>

PORRANG, SAHAR *et al.* Preparation and in-vitro evaluation of mesoporous biogenic silica nanoparticles obtained from rice and wheat husk as a biocompatible carrier for anti-cancer drug delivery. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 163, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2021.105866>

QING, YONGQUAN *et al.* Facile approach in fabricating superhydrophobic ZnO/polystyrene nanocomposite coating. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 285, n. PARTB, p. 583-587, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.097>

QU, M., YUAN, M., HE, J., XUE, M.MA,X., HOU,L., ZHANG, T. LUI, X. HE, J. Substrate-versatile approach to multifunctional superamphiphobic coatings with mechanical durable property from quartz sand. **Surface e Coatings Technology** v. 352 p.191-200. 2018.

RADHAKRISHNAN, R.; MC ADAMS, D. A. A methodology for model selection in Engineering Design. ASME. J. MENCH. Des. 2005 127 (3): 378-387.

RAIMUNDO, Joana; VALE, Carlos; MARTINS, Inês; FONTES, Jorge; GRAÇA, Gonçalo; CAETANO, Miguel. Elemental composition of two ecologically contrasting seamount fishes, the bluemouth (*Helicolenus dactylopterus*) and blackspot seabream (*Pagellus bogaraveo*). **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v.

100, n. 1, p. 112-121, nov. 2015. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.021>.

REICHERT, S., MENGES, A., e CORREA, D.. Meteorosensitive architecture: Biomimetic building skins based on materially embedded and hygroscopically enabled responsiveness. **Computer-Aided Design**, v. 60, p.50-69. 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.cad.2014.02.010>

SAMANI, P., LEAL, V., CORREIA, N. (2015). A sustainability assessment of advanced materials for novel housing solutions, 92, 182-191.
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2015.04.012>

SAMYN, PIETER *et al.* Hydrophobic waterborne coating for cellulose containing hybrid organic nanoparticle pigments with vegetable oils. **Cellulose**, [s. l.], v. 20, n. 5, p. 2625-2646, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0003-7>

SAUTHIER, GUILLAUME *et al.* Hydrophobic coating of mica by stearic acid vapor deposition. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 443, p. 331-337, 2014. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.11.031>

SEHATI ,S., KOUHI, M., MOSAYEBI , J., REZAEI ,T., MOSAYEBI ,V. Fabrication of superhydrophobic nano sol: waterproofing of coated brick. **Journal of Building Engineering**. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobbe.2017.09.003>

SETIAWAN, WAHYU KAMAL; CHIANG, KUNG YUH. Eco-friendly rice husk pre-treatment for preparing biogenic silica: Gluconic acid and citric acid comparative study. **Chemosphere**, [s. l.], v. 279, 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130541>

SHANG, QIANQIAN *et al.* Bio-inspired hydrophobic modification of cellulose nanocrystals with castor oil. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 191, p. 168-175, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.012>

SHANG, Wulin *et al.* Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil. **Cellulose**, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 179-190, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9795-0>

SILVA, JULIO ANTONIO CONTI *et al.* **The prospering of macromolecular materials based on plant oils within the blooming field of polymers from renewable resources**. [S. l.]: MDPI AG, 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.3390/polym13111722>

SOBHANA, S. S.Liji *et al.* Layered double hydroxide interfaced stearic acid - Cellulose fibres: A new class of super-hydrophobic hybrid materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 522, p. 416-424, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.025>

SRINIVASAN, S., CHHATRE, S.S., MABRY, J.M., COHEN, R.E., MCKINLEY, G.H. **Polymer**, v.52, p. 322-3218, 2011.

SUSARREY-ARCE, A.; MARÍN, Á. G.; NAIR, H.; LEFFERTS, L.; GARDENIERS, J. G. E.; LOHSE, D.; VAN HOUSELT, A.. Absence of an evaporation-driven wetting transition on omniphobic surfaces. **Soft Matter**, [S.L.], v. 8, n. 38, p. 9765, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c2sm25746g>.

TIPSOTNAIYANA, N.; JARUPAN, L.; NOPPAKUNDILOGRAT, S. Enhancement of flexographic print quality on bleached kraft liner using nano-silica from rice husk. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 87, p. 232-241, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.008>

TONG, WEI *et al.* Green and timesaving fabrication of a superhydrophobic surface and its application to anti-icing, self-cleaning and oil-water separation. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 352, p. 609-618, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.035>

TOOSI, S. F.; MORADI, S.; EBRAHIMI, M.; HATZIKIRIAKOS, S. G. Microfabrication of polymeric surfaces with extreme wettability Using Hot Embossing. **Applies Surface Science**, 2016.

TRUJILLO-CAYADO, L. A.; ALFARO, M. C.; MUÑOZ, J. Effects of ethoxylated fatty acid alkanolamide concentration and processing on D-limonene emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 536, p. 198-203, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.010>

VALIPOUR, N. M., BIRJANDI, F. C., e SARGOLZAEI, J. Physicochemical and Engineering Aspects Super-non-wettable surfaces: A review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.448, p. 93-106. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.016>

VEZZOLI, CARLO. Design de sistema para sustentabilidade: teoria, métodos e ferramentas para o design sustentável de "sistema de satisfação". Salvador: EDUFBA, 2010.

WANG, C., PIAO, C., LUCAS, C. Synthesis and Characterization of Superhydrophobic Wood Surfaces. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 1667-1672. 2011.

WANG, QING *et al.* Facile fabrication of fluorine-free, transparent and self-cleaning superhydrophobic coatings based on biopolymer castor oil. **Materials Letters**, [s. l.], v. 230, p. 84-87, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.090>

- WEI, XUEQIN *et al.* Structure and properties of moisture-resistant konjac glucomannan films coated with shellac/stearic acid coating. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 118, p. 119-125, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.009>
- WEN, GANG; HUANG, JIN XIA; GUO, ZHI GUANG. Energy-effective superhydrophobic nanocoating based on recycled eggshell. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 568, p. 20-28, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.067>
- WEN, M., ZHONG, J., ZHAO, S., BU, T., GUO, L., KU, Z., PENG, Y. HUANG, F., CHENG, Y. B., ZHANG, Q. Robust transparent superamphiphobic coatings on non-fabric flat substrates with inorganic adhesive titania bonded silica. **Journal of Materials Chemistry A**, 2013. DOI: 10.1039/C7TA01999H.
- WILSON, Edward Osborne. *Biophilia*. Cambridge: Harvard University Press, 1984.
- WOLFF, J. O., SCHWAHA, T., SEITER, M., e GORB, S. N. (2016). Whip spiders (*Amblypygi*) become water-repellent by a colloidal secretion that self-assembles into hierarchical microstructures. *Zoological Letters*, 1-10. <https://doi.org/10.1186/s40851-016-0059-y>
- WONG, J. X. H; ASANUMA, H.; YU, H. Simple and reproducible method of preparing transparent superhydrophobic glass. **Thin Solid Films**, v.522, p. 159-163, 2012.
- WU, TONGFEI; PAN, YONGZHENG; LI, LIN. Study on superhydrophobic hybrids fabricated from multiwalled carbon nanotubes and stearic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 348, n. 1, p. 265-270, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.006>
- WU, X., WYMAN, I., ZHANG, G., LIN, J., LIU, Z., WANG, Y., HU, H. Preparation of superamphiphobic polymer-based coatings via spray- and dip-coating strategies. **Progress in Organic Coatings**, v.90, p.463-471, 2016.
- WU, X., WYMAN, I., ZHANG, G., LIN, J., LIU, Z., WANG, Y., HU, H. Preparation of superamphiphobic polymer-based coatings via spray- and dip-coating strategies. **Progress in Organic Coatings**, v. 90 p.463-471. 2016
- XU, C.H., JIA, S.T., CHEN, H.Z., WANG, M., Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization. **Science and Technology of Advanced Materials**. 2008. doi:10.1088/1468-6996/9/3/035001
- YADAV, Bhupendra Kumar; GIDWANI, Bina; VYAS, Amber. Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 111-126, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0883911515601867>

YAGHOUBI, H., SCHAEFER, M., YAGHOUBI, S., e JUN, D. (2017). A ZnO nanowire bio-hybrid solar cell.

YILDIRIM, A., BUDUNOGLU, H., DAGLAR, B., DENIZ, H., BAYINDIR, M. One-Pot Preparation of Fluorinated Mesoporous Silica Nanoparticles for Liquid Marble Formation and Superhydrophobic Surfaces. **ACS Applied Materials e Interfaces**. 2011. doi.org/10.1021/am200359e

ZANONI, E. T.; SAVI, G. D.; VALADARES, M. F.; ANGIOLETTO, E. Síntese e avaliação de nanopartículas de sílica mesoporosas na liberação controlada de feromônios repelentes de abelha. **Cerâmica**, [S.L.], v. 65, n. 374, p. 200-206, jun. 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653742464>.

ZHANG, B., PEI, X., ZHOU, C., e FAN, Y. (2018). Mechanical property of implant contributes important biological functions for. **Materials e Design**, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.065>

ZHANG, L. . Production of bricks from waste materials - A review. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 643-655. 2013 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.043>

ZHANG, Xia *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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.046>

ZHOU, Wenjun *et al.* Preparation and evaluation of natural rosin-based zinc resins for marine antifouling. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 157, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106270>

ZHU, Y., GAO, Y., ZHANG, C., ZHAO, X., MA, Y., e DU, F. (2018). Static and dynamic wetting behavior of TX-100 solution on super-hydrophobic rice (*Oryza sativa* .) leaf surfaces. **Colloids and Surfaces** , v.547,p. 148-156. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.008T>

ANDREOLA, Fernanda; LANCELLOTTI, Isabella; MANFREDINI, Tiziano; BARBIERI, Luisa. The circular economy of agro and post-consumer residues as raw materials for sustainable ceramics. **International Journal Of Applied Ceramic Technology**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 22-31, 6 out. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.13396>.