



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUIZ HENRIQUE PINHEIRO DE LIMA

EFEITO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E
MORFOLÓGICAS NA REDUÇÃO DE ARRASTO DO SYLGARD®184
MODIFICADO POR PLASMA NO ESCOAMENTO LAMINAR

NATAL/RN
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUIZ HENRIQUE PINHEIRO DE LIMA

EFEITO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MORFOLÓGICAS NA
REDUÇÃO DE ARRASTO DO SYLGARD®184 MODIFICADO POR PLASMA NO
ESCOAMENTO LAMINAR

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Engenharia Mecânica, orientado pelo Prof. Dr. Thércio Henrique de Carvalho Costa.

NATAL/RN
2022

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Lima, Luiz Henrique Pinheiro de.

Efeito das propriedades físicas, químicas e morfológicas na redução de arrasto do sylgard®184 modificado por plasma no escoamento laminar / Luiz Henrique Pinheiro de Lima. - 2022.
Of.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal, 2022.

Orientador: Dr. Thércio Henrique de Carvalho Costa.

1. Superfície Super-hidrofóbica - Tese. 2. Redução de Arrasto - Tese. 3. PDMS - Tese. I. Costa, Thércio Henrique de Carvalho. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621

EFEITO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MORFOLÓGICAS NA
REDUÇÃO DE ARRASTO DO SYLGARD®184 MODIFICADO POR PLASMA NO
ESCOAMENTO LAMINAR

LUIZ HENRIQUE PINHEIRO DE LIMA

Defesa de Tese pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
(PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Banca Examinadora da Tese

Prof. Dr. Thércio Henrique de Carvalho Costa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Orientador

Profa. Dr. Kleiber Lima de Bessa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Coorientador

Prof. Dra. Michelle Cerqueira Feitor

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Avaliadora Interna

Prof. Dr. Jayme Pinto Ortiz

Universidade de São Paulo - Avaliador Externo

Dr. Maxwell Santana Libório

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Avaliador Externo

Natal, 08 de julho de 2022

Dedicatória

Aos meus pais, Martins José de Lima e Juraci Pinheiro de Lima, a minha esposa Debora Adriana Alves Silva, por todo apoio, e aos meus queridos filhos Clara Alves Pinheiros e Paulo Henrique Alves Pinheiro.

Agradecimentos

A Deus, Criador de todas as coisas visíveis e invíveis.

Aos meus pais, por todo carinho e cuidado.

Aos meus filhos e minha esposa, pelo amor compartilhado.

Ao meu orientador e co-orientador, pela paciência, amizade e ensinamentos transmitidos.

Aos meus amigos João Freire de Medeiros Neto, João Maria Alves Frazão e Breno Câmara Calvacanti, pela contribuição neste trabalho.

Aos meus colegas e amigos de trabalho que compoem o Núcleo Tecnológico Industrial da UFRN, aos amigos do Laboratório de Plasma e do Laboratório de Mecânica dos Fluidos, ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Muito obrigado!

RESUMO

As superfícies super-hidrofóbicas (SSH) possuem alta repelência à água e vêm sendo estudadas como mecanismo alternativo para redução de arrasto (RA). O objetivo deste trabalho é tratar superficialmente a plasma tubos flexíveis de diâmetros e comprimentos predefinidos fabricados com silicone Sylgard® (Polidimetilsiloxano - PDMS) para promover a RA e melhorar as propriedades de desgastes desses dispositivos. As alterações na superfície foram feitas usando a deposição na mistura da solução (MS), utilizando os gases (acetileno, argônio) com vapor de clorofórmio, e erosão, utilizando argônio (Ar) através do tratamento a plasma. As modificações morfológicas e químicas da superfície de placas também foram analisadas através de ensaios MEV, MFA e FTIR, respectivamente. A RA foi avaliada com variações de Reynolds (61,4; 122,8 e 307). Os tubos tratados com as duas configurações mostraram RA e menor resistência ao escoamento de água do que as amostras não tratadas, mas as amostras de argônio apresentaram melhores valores de RA nas diferentes formas de escoamentos. A redução de arrasto esteve presente mesmo no escoamento laminar.

Palavras-chave: Superfície Super-hidrofóbica; Redução de Arrasto; PDMS; Plasma.

ABSTRACT

Superhydrophobic surfaces (SSH) have high water repellency and have been studied as an alternative mechanism for drag reduction (DR). The objective of this work is to surface plasma-treat flexible tubes of predefined diameters and lengths made of Sylgard® silicone (Polydimethylsiloxane - PDMS) to promote DR and improve the wear properties of these devices. The surface alterations were made using deposition in the solution mixture (MS), using the gases (acetylene, argon) with chloroform vapor, and erosion, using argon (Ar) through the plasma treatment. The morphological and chemical modifications of the surface of the plates were also analyzed through SEM, AFM and FTIR assays, respectively. DR was evaluated with Reynolds variations (61.4; 122.8 and 307). The tubes treated with the two configurations showed DR and lower resistance to water flow than the untreated samples, but the argon samples showed better values of DR in the different forms of flow. Drag reduction was present even in lamina flow.

Key-words: Superhydrophobic Surface; Drag Reduction; PDMS; Plasma.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Moody.	5
Figura 2 – Tipos de escoamento de fluidos na camada limite. a) Fluxo laminar.	7
b) Escoamento turbulento. c) Transição entre escoamento laminar e turbulento em fluido sobre uma placa.	7
Figura 3 – Subcamada viscosa: Parede rugosa e parede lisa.....	7
Figura 4 - Taxa de fluxo de massa de água nos tubos super-hidrofóbicos e normais em função da pressão aplicada.	8
Figura 5 - (a) A configuração para medir a resistência do fluxo. (b) As medições mostraram que a SSH experimentou forças de arrasto muito mais baixas em comparação com PDMS não Policaprolactona (PCH) em velocidades de jato de água menores que 4,2 m/s.....	9
Figura 6 – (a) Ângulo de contato de sangue da amostra fundida de SHP; (b) sangue escorrendo da amostra fundida sem deixar manchas; (c) ângulo de contato de sangue de PDMS; (d) sangue fluindo da superfície do PDMS deixando manchas; (e) ângulo de contato com o sangue do policarbonato, e (f) sangue permanece aderido à superfície de policarbonato.	10
Figura 7 - Redução de arrasto em função da taxa de fluxo para diferentes concentrações de polímero.	11
Figura 8 – Ilustração das etapas da formação de filme crescido por Plasma.....	13
Figura 9 - (a) O diagrama esquemático do dispositivo de medição; (b) A magnitude da redução do arrasto usando superfície de pele de tubarão e superfície super-hidrofóbica proposta por Liu et al. (2019), em diferentes números de Reynolds.....	17
Figura 10 - O ângulo de contato e imagens SEM de diferentes amostras com diferentes razões de ampliação (a e d), superfície de aço revestido com epóxi (b e e), substrato de aço revestido de PS e (c e f) substrato de aço revestido de BWS.....	18
Figura 11 – (a) Espectros de FTIR da sílica como recebida e nanopartículas de sílica modificada. Espectros EDX de (b) superfície revestida de epóxi..... (c) superfície revestida de OS.	19

Figura 12 - (a) A rugosidade média expressa em unidades de parede as quatro SSH no ponto de ruptura; (b) Representação esquemática de um submerso, de textura áspera aleatória e multiescalar em fluxo turbulento; (c) b_{eff}/λ em função da razão das escalas de comprimento da superfície λ/w para as texturas SSH.....	20
Figura 13 - Diagrama esquemático do processo de medição (a) do ângulo aparente de contato e (b) da força adesiva.....	21
Figura 14 - Imagens do MEV: (a–c) Estrutura da pele do Tubarão do <i>Etmopterus Lucifer</i> , <i>Alopias superciliosus</i> e <i>Prionace glauca</i> ; (d–f) Camada biônica externa de membranas de PDMS da <i>Etmopterus Lucifer</i> , <i>Alopias superciliosus</i> e <i>Prionace glauca</i>	22
Figura 15 - Ângulo de contato da membrana PDMS original, estruturas reais de pele de tubarão e camada externa das membranas PDMS.	23
Figura 16 – (a) Teflon sem tratamento; (b) folha de teflon tratada; (c) esfera de teflon tratada e (d) micrografia da folha de <i>Salvinia Gigante</i>	24
Figura 17 – Espaçamento entre as estruturas nanométricas formadas nas superfícies das amostras.....	25
Figura 18 - Espectros FTIR-ATR de superfícies de PTFE irradiadas por feixe de íons e prístinas.....	26
Figura 19 - Ângulo de contato e durabilidade da superfície.	28
Figura 20 - Antiarrasto e mecanismo anticrustante.	28
Figura 22 – Amostras de tubos, placa plana e Spindle SC4-18/13 R.....	31
Figura 23 – Imagem ilustrativa do reator em operação.	31
Figura 24 – Reator utilizado para os tratamentos.....	32
Figura 25 - Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.....	34
Figura 26 – Medição do ângulo de contato.....	34
Figura 27 – Imagens de medições de AC's para amostra plana.	39
Figura 28 – Imagem de MEV do material.	39

Figura 29 - Imagens MEV do tratamento à plasma mistura da solução: amostras MS01 (a); MS02 (b); MS03 (c); MS04 (d); MS05 (e); MS06 (f); MS07 (g); MS08 (h); MS09 (i).	40
Figura 30 – MEV do tratamento com argônio: AR01 (a); AR02 (b); AR03 (c); AR04 (d); AR05 (e); AR06 (f).	41
Figura 31 – Representação esquemática da gota de água suspensa sobre a camada mais externa da superfície - teoria de Cassie-Baxter (a) e o estado de Wenzel (b)...	42
Figura 32 – Imagem de MFA da amostra não tratada.	42
Figura 33 - Imagens MFA das amostras MS01 (a); MS02 (b); MS03 (c); MS04 (d); MS05 (e); MS06 (f); MS07 (g); MS08 (h); MS09 (i).	43
Figura 34 - Imagem MFA das amostras: AR01 (a); AR02 (b); AR03 (c);..... AR04 (d); AR05 (e); AR06 (f).	45
Figura 35 – Imagem MEV <i>versus</i> MFA.	45
Figura 36 – FTIR da amostra não tratada (AM00) e a amostra tratada (MS03).	47
Figura 37 – Esquema da adição do grupo funcional (C=C) pelo processo..... de deposição por polimerização de filme fino derivado do acetileno.....	48
Figura 38 - FTIR da amostra não tratada (AM00) e a amostra tratada (AR03)	49
Figura 39 - RA das amostras da configura Mistura.	51
Figura 40 – Imagens de trincas o tratamento de 60 minutos nas três correntes utilizadas.	52
Figura 41 – Ilustração da redução de arrasto.	52
Figura 42 - RA das amostras tratadas com argônio.	53
Figura 43 – Combinação da rugosidade da superfície e estrutura química para RA das amostras tratadas com a mistura.	54
Figura 44 - Combinação da rugosidade da superfície e estrutura química para RA das amostras tratadas com argônio.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores do fator de atrito substrato não revestidos (As) e com os revestidos PS e BWS para diferentes números de Reynold.....	19
Tabela 2 - Variantes usadas para tratamento de plasma.	33
Tabela 3 - Nomenclaturas das amostras de acordo com os parâmetros usados no tratamento.....	33 33
Tabela 4 - Molhabilidade da mistura da solução.....	38
Tabela 5 - Molhabilidade da superfície tratada apenas com argônio.....	38
Tabela 6 - Rugosidade (Rz) das amostras tratadas na configuração Mistura.	44
Tabela 7 - Rugosidade (Rz) das amostras tratadas em argônio.....	44
Tabela 8 – Porcentagens relativas obtidas pelo FTIR.	47
Tabela 9 - FTIR das amostras tratadas na configuração argônio.	49
Tabela 10 - Cálculo do número de Reynolds.	50
Tabela 11 - Resultados da espessura da subcamada viscosa para diferentes Reynolds.....	55 55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ângulo de Contato Estático
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
MPC	Polímero Zwitteriônico
PACVD	Deposição Química de Vapor Assistido por Plasma
PAM	Policriamida
PCH	Policaprolactona
PDMS	Polidimetilsiloxano
PE	Polietileno
PEO	Óxido de Polietileno
PES	Polietersulfona
PET	Polietilenotereftalato
PIV	Velocimetria por Imagem de Partícula
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVA	Acetato de Polivinila
PVC	Polivinilcloro
RA	Redução de Arrasto
RF	Radiofrequência
SSH	Superfícies Super-hidrofóbicas
SSN	Soluções Salinas Nutridoras
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
WCA	Ângulo de Contato com a Água
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X

LISTA DE SÍMBOLOS

NH₃	Amônia
θ	Ângulo de contato estático - Modelo Young
α	Ângulo de inclinação do plano inclinado
Ar	Argônio
Ti(C,N)	Carboneto de titânio
CHCl₃	Clorofórmio
b	Comprimento de escorregamento
L	Comprimento de tubo cilíndrico
Δp	Diferença ou queda de pressão. Os subscritos “P” e “S” possuem os mesmos significados para τ_w . Os subscritos “SSH” e “NT” referem-se às superfícies super-hidrofóbicas e não tratadas
SiO₂	Dióxido de silício - Sílica
f	Fator de atrito universal ou de Darcy-Weisbach. O subscrito SSH é relativo a tubos super-hidrofóbicos
ϕ_s	Fração da superfície sólida que é molhada pelo líquido no modelo de Cassie-Baxter
C₂H₂	Gás acetileno
N₂	Gás nitrogênio
O₂	Gás oxigênio
XG	Goma Xantana
He	Hélio
SF₆	Hexafluoreto de enxofre FFC - filme de fluorcarbono
ρ	Massa específica do fluido
Re	Número de Reynolds
C₄F₈	Octafluorociclobutano
r	Raio de tubo cilíndrico
Δ	Razão entre área superficial e volume
R	Resistência hidráulica
R_z	Rugosidade média de superfície vertical
(ε/D)	Rugosidade relativa
Δv	Subcamada viscosa

RA (%)	Taxa de redução de arrasto
τ_w	Tensão de cisalhamento na parede
γ_{LV}	Tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor
γ_{LS}	Tensão superficial do sólido em equilíbrio com o líquido θ_c – AC aparente – modelo de Cassie-Baxter
γ_{SV}	Tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor
τ_{wS}	Tensões causadas pelo fluido primário
τ_{ϕ}	Tensões de cisalhamento na parede sob ação do polímero
TiCl₄	Tetracloroeto de titânio
CF₄	Tetrafluorometano
T_{SSNT}	Torque sobre a superfície não tratada
T_{SST}	Torque sobre a superfície tratada
U	Velocidade de corrente livre
u_0	Velocidade de escorregamento – o sobre escrito + é relativo ao parâmetro adimensional normalizado
Ω	Velocidade de rotação
V	Velocidade média do escoamento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo Geral	2
1.2 Objetivos específicos	2
2.1 Redução de Arrasto (RA)	4
2.2 Superfícies Super-hidrofóbicas (SSH).....	11
2.3 Técnica de fabricação de SSH Tratamento a Plasma.....	12
2.4 Estudos Experimentais de RA Realizados Usando SSH	16
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Materiais.....	30
3.2 Fabricação das amostras	30
3.3 Modificação Superficial por Plasma	31
3.4.1 Análise de Molhabilidade	34
3.4.2 Análise Morfológica	35
3.4.3 Análise Química	35
3.4.4 Avaliação do Fenômeno Redução de Arrasto (RA).....	35
3.4.5 Análise da subcamada viscosa	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Molhabilidade	37
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)	42
4.4 Análise Química	46
Fonte: Autoria própria (2022).	47
Fonte: Autoria própria (2022).	47
4.5 Análise da redução de Arrasto	49
5 CONCLUSÃO.....	56
REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, superfícies funcionais inspiradas na biologia natural ganharam interesse de estudiosos, como é o caso das superfícies repelentes de água Liu; Zhang; Wang; He; Dong (2022 e Shao; Zhao; Fan; Wan; Lu; Zhang; Ming; Ren (2020 e Su; Li; Lai; Zhang; Liao; Wang; Chen; He; Zeng (2018). As superfícies super-hidrofóbicas (SSH) têm recebido atenção devido a sua excelente redução de arrasto (Diniz *et al.*, 2022; Zhu, Y.; Yang, F.; Guo, 2021), capacidade de autolimpeza (Wu *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2019), superfícies antibacterianas e anti-incrustantes para indústrias biomédicas e marítimas (Zhang, Xin *et al.*, 2017), entre outras aplicações (HU *et al.*, 2022; KIM *et al.*, 2021; RUZI; CELIK; ONSSES, 2022).

Muitos estudos (Liravi *et al.*, 2020; Zhu; Yang; Guo, 2021) têm focado no efeito de redução do arrasto (RA) das SSH porque elas podem promover a velocidade de escorregamento na parede da tubulação. Tais superfícies são compostas por um revestimento químico hidrofóbico de filme fino contendo microcaracterísticas topológicas. As principais propriedades do revestimento químico são que ele pode reduzir a energia de superfície e aumentar o ângulo de contato Niu; Liu; Shang; Qin; Liu (2022). Quando uma SSH é imersa em água, suas microestruturas capturam e retêm ar para formar uma interface composta gás-líquido-sólido. Esse fenômeno foi descrito pelo modelo de Cassie-Baxter Cassie (1948).

Vários parâmetros são responsáveis pela eficácia das SSH e sua capacidade de reduzir a força de arrasto. Por exemplo, o ângulo de contato com a água (WCA), a velocidade de escorregamento, a pressão hidrostática/hidrodinâmica e a rugosidade da superfície podem afetar muito a magnitude da redução do arrasto Liravi; Pakzad; Moosavi; Nouri-Borujerdi (2020). O desenho da rugosidade da superfície pode capturar bolsões de ar no vão das microestruturas, o que é propício para a produção de materiais super-hidrofóbicos. Além disso, as composições químicas da superfície e as microestruturas hierárquicas podem melhorar ainda mais o desempenho de repelência de líquidos (ZHANG *et al.*, 2020).

A fabricação de superfícies super-hidrofóbicas artificiais, atualmente, segue duas abordagens principais: *top-down* e *bottom-up*. A produção de SSH por plasma é uma técnica pertencente à abordagem do tipo *top-down*, à qual superfícies são gravadas de forma anisotrópica quando submetidas a descargas de gás que produzem rugosidades (LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007).

Vários estudiosos investigaram a modificação de superfícies à plasma para criar uma SSH, como no caso do estudo de Diniz, et al., (2022) que realizou tratamento à plasma utilizando atmosfera de argônio, acetileno e vapor de clorofórmio. Os resultados mostraram o aumento dos níveis de hidrofobia pela deposição de filmes de hidrocarbonetos. Lin et al. (2020) desenvolveram uma dupla camada da camada externa biônica e a camada interna modificada de membranas Dimetil polissiloxano (PDMS), preparadas por métodos de cura térmica e polimerização por plasma para o curativo de feridas. Os resultados constataram que o ângulo de contato das membranas de PDMS da camada externa pode ser aumentado de 95° (PDMS puro) para 120°. Mundo et al. (2017) modificaram a topografia da superfície de Teflon micro/nanotexturizado, nos quais apresentaram nanofilamentos no topo de estruturas verticais micrométricas, o que pode aumentar a capacidade de retenção de ar, o que causa a redução do arrasto hidrodinâmico sobre o objeto em movimento submerso na água, entre outros Diniz; De Souza; Neto; Menezes; De Souza; Ortiz; Costa; De Bessa; Feitor (2022 e Pachchigar; Ranjan; Sooraj; Augustine; Kumawat; Tahiliani; Mukherjee (2021).

Diante desse contexto, este trabalho propõe modificar por plasma as superfícies externas de tubos flexíveis de polímero PDMS (Sylgard®184) para proporcionar melhores propriedades físicas, químicas, morfológicas e mecânicas, tornando a superfície super-hidrofóbica, além de analisar o efeito de RA e caracterizar superfícies tratadas em amostras planas para comparar com as amostras sem tratamento.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da atmosfera do tratamento à plasma na parede de tubos de Sylgard® na redução do arrasto e nas propriedades físicas, químicas e morfológicas desse material.

1.2 Objetivos específicos

- Modificar as superfícies por plasma;
- Estudar o efeito da composição gasosa do tratamento à plasma na formação de superfícies super-hidrofóbicas, sob amostras planas de silicone;
- Produzir tubos em silicone Sylgard® por moldagem;

- Verificar alteração da molhabilidade da superfície nas amostras tratadas em comparação com não tratadas;
- Caracterizar as superfícies obtidas por ensaios Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), Microscopia de Força Atômica (MFA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Analisar o efeito do tratamento na redução de arrasto utilizando reômetro;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção aborda conceitos referentes à pesquisa no que diz respeito à redução de arrasto, à técnica de fabricação de super-hidrofóbicas (SSH), modificação superficial por plasma e ao estudo dos parâmetros de caracterização e aplicações dessas superfícies.

2.1 Redução de Arrasto (RA)

A movimentação de um fluido sobre um sólido gera uma resistência ao escoamento denominada arrasto, resistência aerodinâmica e/ou hidrodinâmica. O conceito de RA foi concebido através da diminuição do diferencial de pressão em um escoamento interno e turbulento devido à presença de aditivos poliméricos. Dessa forma, a RA pode ser entendida como taxa de redução da tensão de cisalhamento na parede (τ_w), ou seja, é a razão entre as tensões de cisalhamento na parede devido à ação do polímero (τ_{\wp}) causada pelo fluido primário, denominado solvente (S), como mostra a equação 1 Gyr; Bewersdorff (2013).

$$RA(\%) = \left(1 - \frac{\tau_{\wp}}{\tau_{wS}}\right) \times 100 \quad (1)$$

A alteração da (τ_w) pela adição do polímero influencia diretamente nos coeficientes de atrito em escoamentos internos e externos. Os fatores de atrito (f) para escoamentos em tubos, e o coeficiente de atrito superficial (C_f) para escoamento externo, se relacionam com a tensão de cisalhamento na parede, como mostram as equações 2 e 3 (FOX; MCDONALD; PRITCHARD, 2018). As equações 2 e 3 mostram que uma diminuição na τ_w impacta da mesma forma nos coeficientes de atrito:

$$f = \frac{8\tau_w}{\rho V^2} \quad (2)$$

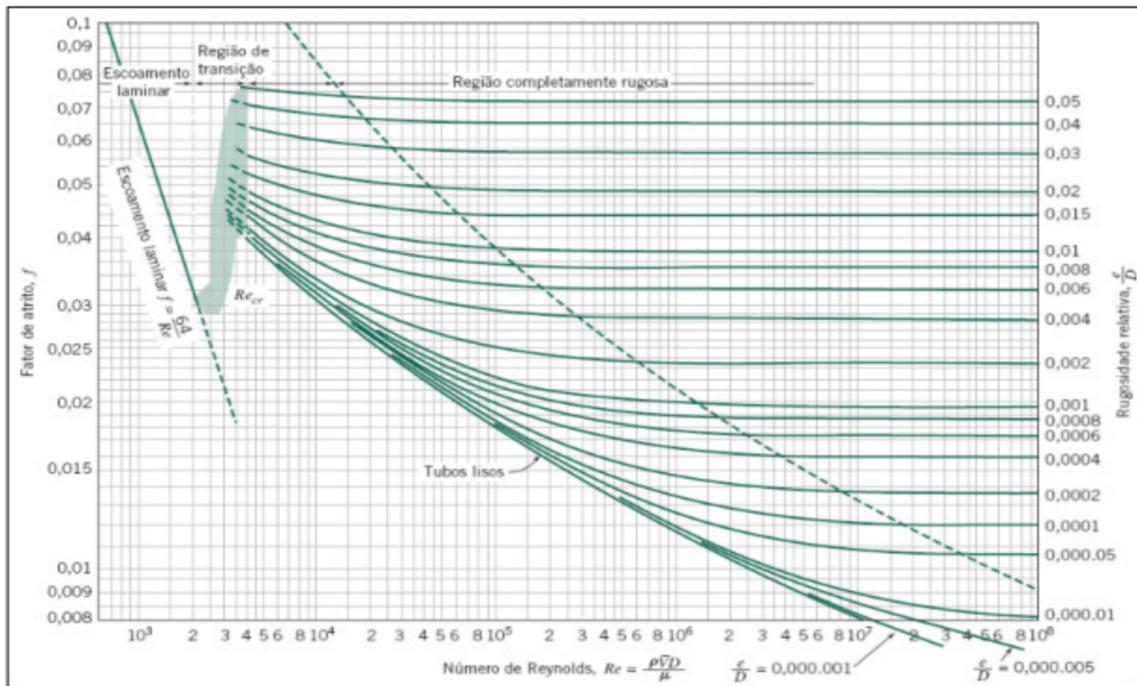
$$C_f = \frac{2\tau_w}{\rho U^2} \quad (3)$$

onde ρ é a massa específica do fluido, V é a velocidade média do escoamento na seção do tubo e U a velocidade de corrente livre para o escoamento externo.

Através da análise dimensional, é possível mostrar que os coeficientes de atrito são função do número de Reynolds (Re) e da rugosidade relativa (ε/D) da superfície

na qual o fluido escoar, exceto nos escoamentos internos laminares, onde a independência entre f e ε/D é observada. O fator de atrito para situações de fluxo é determinado experimentalmente e compilado para vários regimes e rugosidades, seguindo o diagrama de Moody representado na Figura 1 (FOX; MCDONALD; PRITCHARD, 2018).

Figura 1 – Diagrama de Moody.



Fonte: Fox *et al.* (2018).

O fator de atrito é obtido da seguinte forma:

$$f = \frac{64}{Re} \quad (4)$$

Pode-se ver inicialmente uma redução no fator de atrito com aumento do número de Reynolds dentro do escoamento laminar. No escoamento turbulento, inicialmente, tem-se tubo liso que é definido quando a espessura da subcamada viscosa é maior que a rugosidade média da tubulação. Percebe-se que existe uma linha tracejada no diagrama de Moody e a direita desta é a região de escoamento completamente rugosa. Nessa região, o fator de atrito é independente do número de Re , só depende da rugosidade relativa. Nesse caso, a espessura da subcamada viscosa é menor que a rugosidade média da tubulação. Ela é chamada de região completamente rugosa.

Diante do exposto, a RA pode ser expressa em termos de razão de tensões de cisalhamento, de coeficiente de atrito ou de diferenciais de pressão. Em todas as

formas, é mais comum que seja expressa em termos percentuais, como apresentado nas equações 4 e 5:

$$RA (\%) = \left(1 - \frac{\tau_{\phi}}{\tau_{ws}}\right) \times 100 \quad (5)$$

$$RA (\%) = \left(1 - \frac{\Delta p_P}{\Delta p_S}\right) \times 100 \quad (6)$$

Neste estudo, a RA é calculada em função das razões de torques (%), do tubo tratado (T_{sst}) e do tubo não tratado (T_{ssnt}), equação 6, conforme a metodologia utilizada.

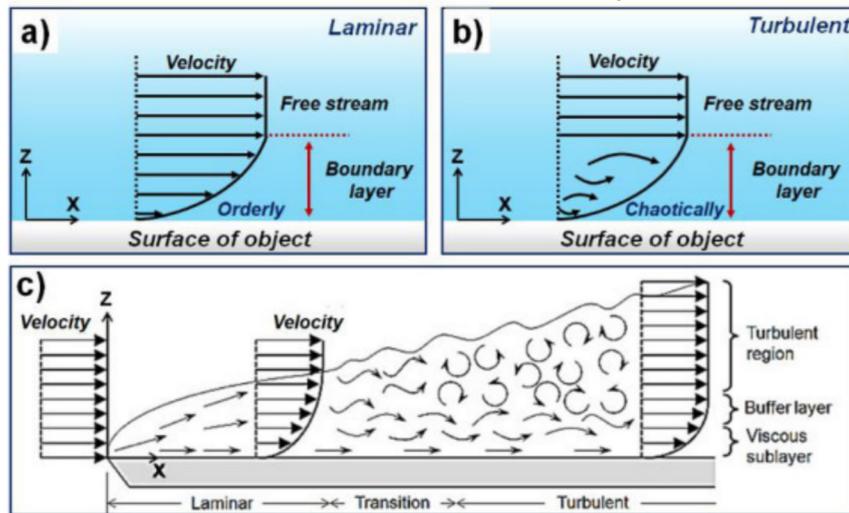
$$RA(\%) = \left(1 - \frac{T_{sst}}{T_{ssnt}}\right) \times 100 \quad (7)$$

O arrasto de fluido é uma força de resistência comum quando o objeto se move em meio fluido ou transporte de fluido em dutos cujas formas básicas são o arrasto de pressão e o arrasto de fricção Bixler; Bhushan (2013 e Dean; Bhushan (2010).

O arrasto de pressão surge do aumento da pressão na frente e da diminuição da pressão na parte traseira de um objeto que se move através de um meio fluido, que pode ser reduzido através da criação de formas aerodinâmicas. O arrasto de fricção é resultado principalmente da atração de moléculas de fluido para a superfície do objeto paralela ao fluxo, bem como as interações entre as moléculas de fluido. Portanto, as propriedades do fluido (por exemplo, viscosidade) e as características da superfície (por exemplo, estruturas ou molhabilidade) têm influência significativa no arrasto de atrito. Geralmente, fluidos com alta viscosidade levarão a uma grande força de atrito, devido à extensa atração entre as camadas de fluido.

A camada de fluido adjacente à superfície do objeto é definida como a camada limite, na qual existe um gradiente de velocidade na direção perpendicular ao movimento do fluido. A camada limite é a região onde os efeitos viscosos são importantes. A camada limite laminar é um fluxo suave e ordenado próximo da parede, cujas características são determinadas principalmente por forças viscosas entre as moléculas do fluido, assim como mostra a Figura 2a. Enquanto que a camada limite turbulenta aparece aleatória e caótica, que é controlada pelas forças inerciais (Figura 2b). As tendências de fluxo turbulento se desenvolvem no fluxo cruzado, o que resultará na mistura de vórtices na camada limite. Por causa do aumento da transferência de momento e da tensão de cisalhamento, o fluxo turbulento levará a um arrasto de atrito maior do que o fluxo laminar. Na Figura 2c percebe-se a camada limite e a espessura da subcamada viscosa White (2016).

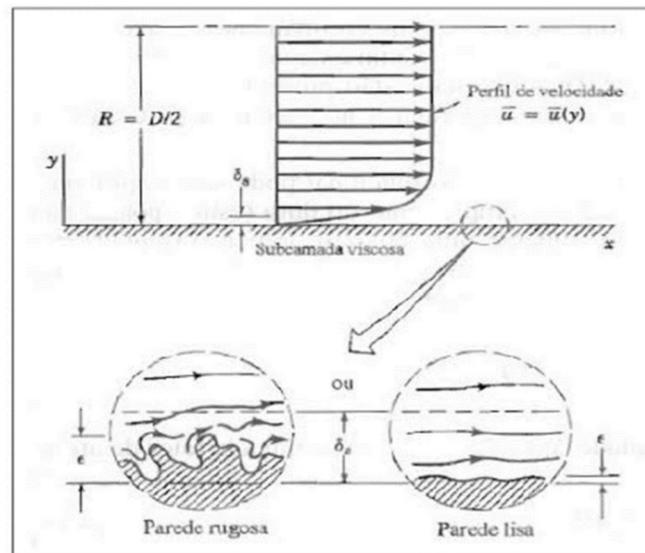
Figura 2 – Tipos de escoamento de fluidos na camada limite. a) Fluxo laminar. b) Escoamento turbulento. c) Transição entre escoamento laminar e turbulento em fluido sobre uma placa.



Fonte: White (2016).

A camada mais interna da camada limite é chamada de subcamada viscosa. Na subcamada viscosa, a tensão de cisalhamento é predominantemente laminar e a sua espessura é uma distância adimensionada da parede. Assim, pode-se identificar se o sistema é rugoso ou liso, conforme a Figura 3.

Figura 3 – Subcamada viscosa: Parede rugosa e parede lisa.

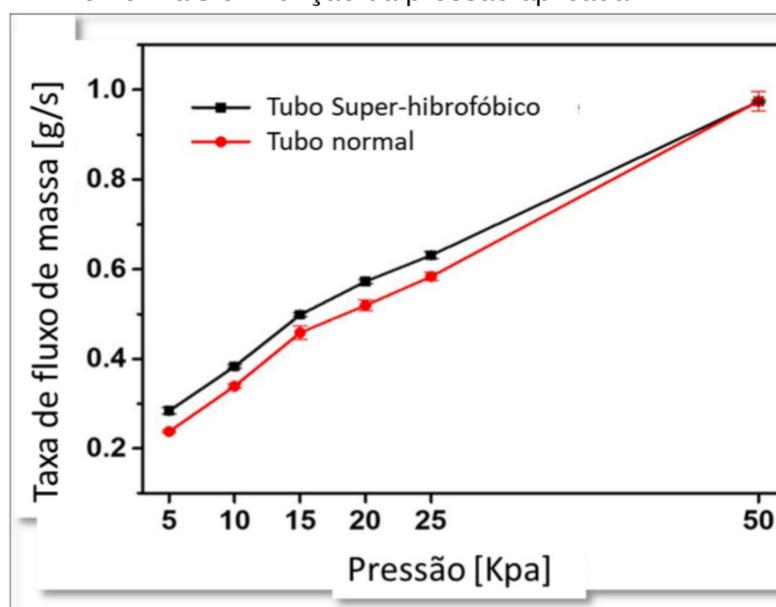


Fonte: Munson *et. al.* (2004).

Assim como é conhecido, os líquidos podem ser escoados melhor através de tubos super-hidrofóbicos devido à propriedade de redução de arrasto Shirtcliffe; McHale; Newton; Zhang (2009). Para demonstrar isso, Kim; Cho; Hwang (2019)

compararam a vazão mássica de água no tubo super-hidrofóbico com a vazão mássica no tubo normal. Os resultados mostraram que a taxa de fluxo de massa no tubo super-hidrofóbico foi 19,53% maior do que no tubo normal a uma pressão aplicada de 5 kPa (0,2840 g/s no tubo super-hidrofóbico versus 0,2376 g/s no tubo normal); com pressão de 25 kPa houve uma melhora de 8,08% (0,6312 g/s no tubo super-hidrofóbico vs. 0,5840 g/s no tubo normal), entretanto, quando a pressão aplicada foi superior a 50 kPa, a vazão mássica em ambos os tubos foi quase a mesma (0,9740 g/s no tubo super-hidrofóbico versus 0,9744 g/s no tubo normal), conforme é visto na Figura 4.

Figura 4 - Taxa de fluxo de massa de água nos tubos super-hidrofóbicos e normais em função da pressão aplicada.



Fonte: Tradução de Kim; Cho; Hwang (2019).

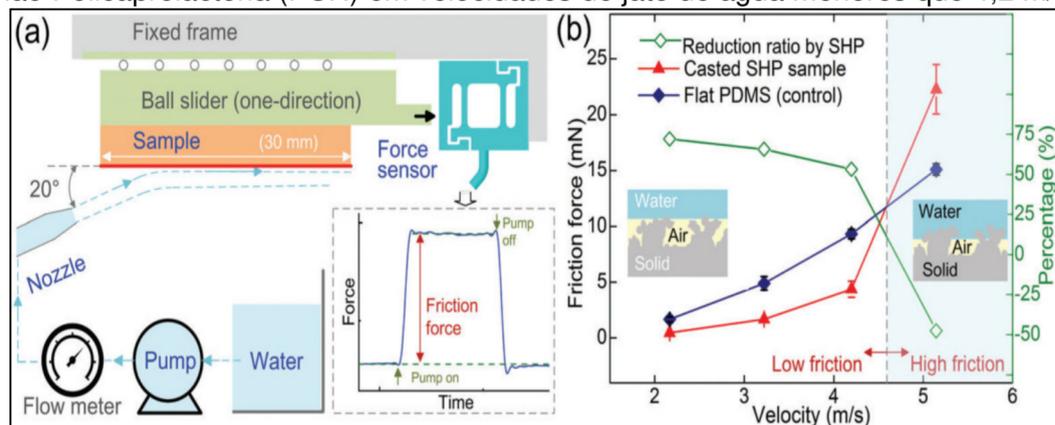
A similaridade na vazão mássica pode ser atribuída ao umedecimento completo da camada de bolsa de ar em altas pressões aplicadas, indicando pouca redução de arrasto na superfície Lyu; Nguyen; Kim; Hwang; Yoon (2013).

As melhorias na taxa de fluxo são atribuídas à redução do arrasto, que diminui à medida que a pressão aplicada aumenta. Portanto, as melhorias na taxa de fluxo do tubo super-hidrofóbico são altas em baixas pressões aplicadas e baixas em altas pressões aplicadas Lv; Zhang (2016 e Lyu; Nguyen; Kim; Hwang; Yoon (2013).

A redução do arrasto por polímeros tem também demonstrado produzir efeitos benéficos na circulação sanguínea usando bombas extracorpóreas, podendo representar uma forma de evitar distúrbios cardiovasculares quando expõem o sangue

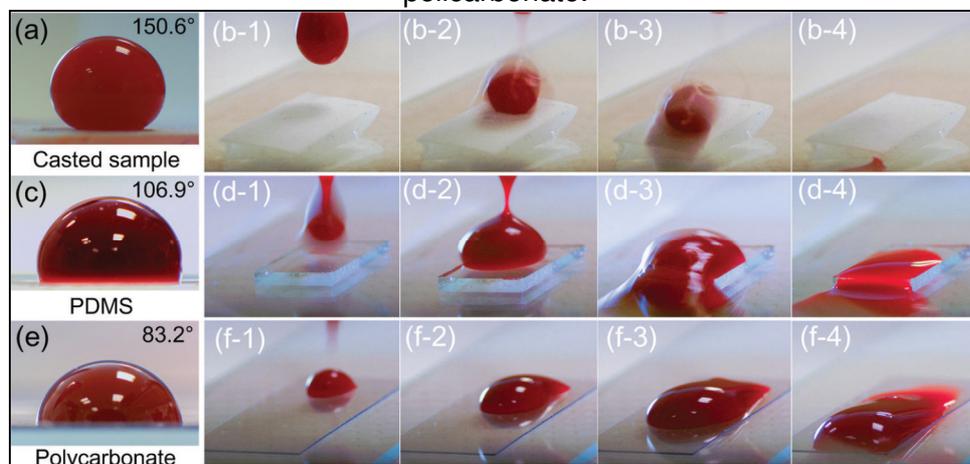
às altas tensões de cisalhamentos e podem causar danos ao mesmo. Diante desse contexto, Li *et al.* (2018) desenvolveram uma SSH e repelente de sangue feita de silicone e nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2 funcionalizado), que é durável, flexível e personalizável em formas 3D de maneira fácil. A pesquisa foi desenvolvida com o uso das técnicas de MEV, para avaliar a morfologia da superfície do molde fundido, e as técnicas de DRX, Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS), para avaliar a composição química e a análise de tensão superficial. Em comparação com superfícies de silicone simples, a superfície fundida reduziu a força de arrasto da água em até 72%, conforme a Figura 5. E manteve suas propriedades SHH após repetidas descamações da fita e fricção com álcool, alta velocidade de impacto de água ($9,7 \text{ ms}^{-1}$) e abrasão de lixa de alta pressão, mostrando boa durabilidade. Os autores afirmam que a SSH não sofre abrasão de superfície e que não há necessidade de processos adicionais para melhoramentos de superfícies dos tubos. Sua flexibilidade também é demonstrada pela retenção de sua super-hidrofobicidade após repetidas flexões. O estudo também mostrou parâmetros de molhabilidade que comprovam a repelência do substrato ao sangue em comparação aos materiais comumente usados em bombas de sangue, (Figura 6). Ou seja, o material SSH pode ser usado em superfícies rígidas de bombas de sangue ou em tubos flexíveis de bombas de roletes.

Figura 5 - (a) A configuração para medir a resistência do fluxo. (b) As medições mostraram que a SSH experimentou forças de arrasto muito mais baixas em comparação com PDMS não Policaprolactona (PCH) em velocidades de jato de água menores que 4,2 m/s.



Fonte: Li *et al.* (2019).

Figura 6 – (a) Ângulo de contato de sangue da amostra fundida de SHP; (b) sangue escorrendo da amostra fundida sem deixar manchas; (c) ângulo de contato de sangue de PDMS; (d) sangue fluindo da superfície do PDMS deixando manchas; (e) ângulo de contato com o sangue do policarbonato, e (f) sangue permanece aderido à superfície de policarbonato.



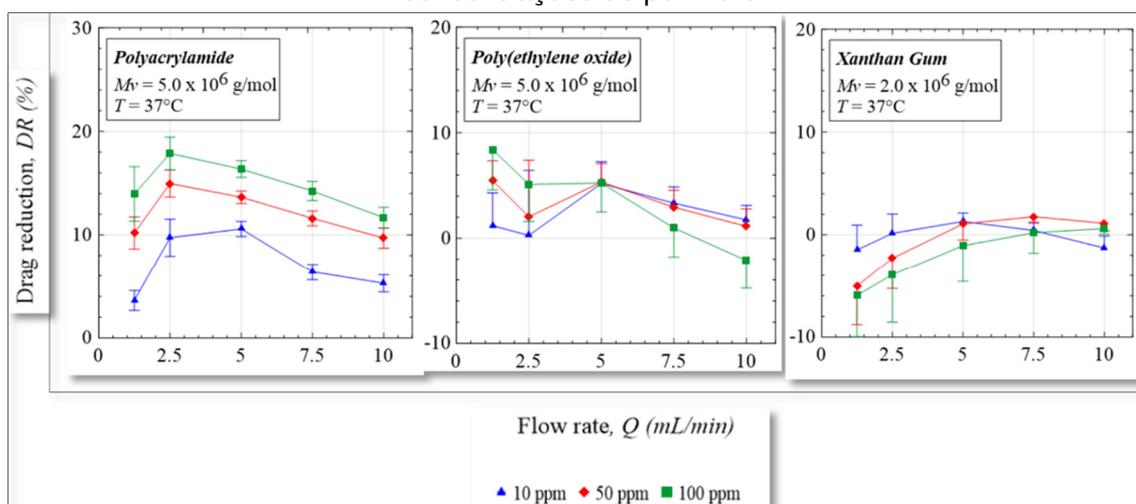
Fonte: Li *et al.* (2019).

Silva *et al.* (2020) estudaram os efeitos da redução de arrasto em leitos arteriais caudais em ratos, por adição de polímeros em soluções salinas nutritoras (SSN). Os polímeros utilizados foram: óxido de polietileno (PEO), policríamida (PAM) e goma xantana (XG), nas seguintes concentrações: 10, 50 e 100 ppm (partes por milhão). Esses polímeros foram escolhidos devido à literatura reportar que para haver a redução de arrasto os polímeros devem possuir alto peso molecular ($> 10^6$ g/mol): PEO – 5×10^6 g/mol, PAM – 5×10^6 g/mol e XG – 2×10^6 g/mol.

Percebe-se na Figura 7 que a redução de arrasto é dependente da concentração polimérica. À medida que aumenta a concentração polimérica, há aumento da redução de arrasto. Ainda pode ser visto que a redução de arrasto diminui com o aumento da vazão, ou seja, do aumento do número de Reynolds. Isso vai de encontro com a literatura, pois à medida que aumenta o número de Reynolds deve aumentar a redução de arrasto.

Os autores atribuíram essa inconsistência à degradação polimérica através da bomba. A referida bomba é uma bomba de rolete que impulsiona o fluido, esmagando-o. Dessa forma, aumenta a degradação polimérica e torna o polímero ineficiente à redução de arrasto. O PAM apresentou os maiores valores de redução de arrasto, mostrando ser um candidato que tem um maior efeito redutor de arrasto e menor degradação polimérica.

Figura 7 - Redução de arrasto em função da taxa de fluxo para diferentes concentrações de polímero.



Fonte: Adaptado de Silva *et al.* (2020).

2. 2 Superfícies Super-hidrofóbicas (SSH)

As SSH podem reduzir significativamente a força de arrasto devido à formação de espaços de ar (bolsões) entre o substrato e interface de líquido. No trabalho de Liravi *et al.* (2020), discute-se as SSH e suas aplicações em vários aspectos, especialmente em locais onde a força de arrasto é um problema essencial, que desperdiça recursos energéticos. A discussão desse artigo está em conceituar a super-hidrofobicidade, os modelos teóricos para descrever a molhabilidade superficial; fala em métodos de fabricação e esforços recentes em procedimentos de fabricação e aplicação de superfície super-hidrofóbica e exemplifica com trabalhos recentes da literatura sobre redução da força de arrasto por meio delas.

Muitos parâmetros são responsáveis pela eficácia das SSH e sua capacidade de reduzir a força de arrasto. O ângulo de contato com a água, velocidade de deslizamento, pressão hidrostática/hidrodinâmica e rugosidade da superfície podem altamente afetar a magnitude da redução do arrasto.

Uma superfície super-hidrofóbica não pode ser alcançada apenas por materiais de baixa energia superficial. Além disso, observaram que uma combinação da superfície áspera com a estrutura química é necessária para obter um efeito super-hidrofóbico de superfície. Devido à super-hidrofobicidade, a gota de água pode facilmente se mover para baixo em uma superfície inclinada e não adere à superfície,

e também ela salta quando é deixada cair na superfície de uma altura Liravi; Pakzad; Moosavi; Nouri-Borujerdi (2020).

2.3 Técnica de fabricação de SSH Tratamento a Plasma

Com base na exploração constante de superfícies super-hidrofóbicas naturais, o princípio de preparação de superfícies super-hidrofóbicas artificiais foi dominado, ou seja, morfologia de superfície suficientemente rugosa e energia de superfície extremamente baixa (XU; WANG; WANG, 2020). O desenho da rugosidade da superfície pode capturar bolsões de ar no vão das microestruturas, o que é propício para a produção de materiais super-hidrofóbicos. Além disso, as composições químicas da superfície e as microestruturas hierárquicas podem melhorar ainda mais o desempenho de repelência de líquidos (ZHANG *et al.*, 2020).

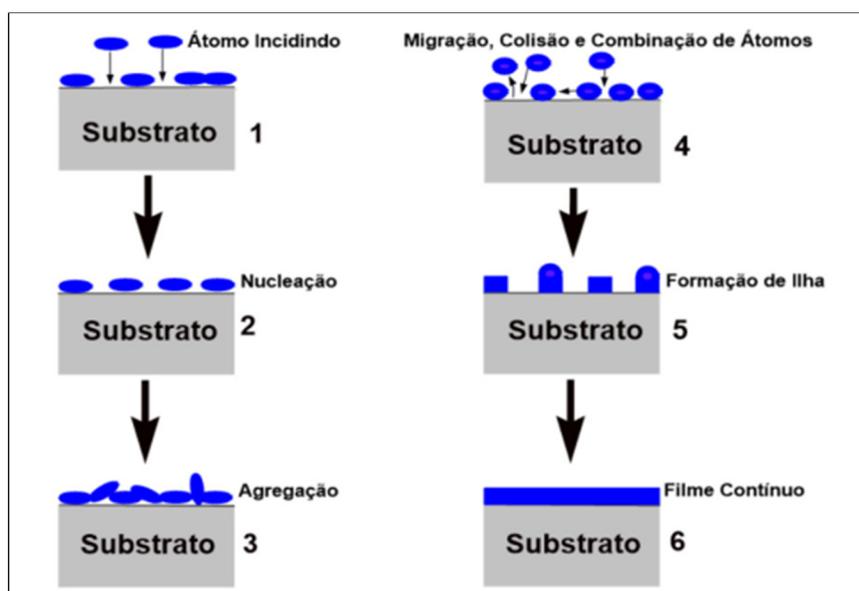
Atualmente, a fabricação de superfícies super-hidrofóbicas artificiais segue duas abordagens principais: *top-down* e *bottom-up*. A produção de SSH por plasma é uma técnica que pertence à abordagem do tipo *top-down*, à qual superfícies são gravadas de forma anisotrópica quando submetidas a descargas de gás que imprimem rugosidades (LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007).

As técnicas de tratamento à plasma têm se destacado através dos bons resultados obtidos em suas diversas aplicações, na modificação superficial, formação de grupos funcionais, no tratamento de superfícies para autolimpeza, onde necessita-se da redução de manifestações microbiológicas e aumento de rugosidades (BADARO *et al.*, 2020; DINIZ *et al.*, 2022; LIBÓRIO *et al.*, 2020; MEDEIROS NETO *et al.*, 2020).

O plasma é considerado o quarto estado da matéria, que consiste em um gás parcialmente ou totalmente ionizado que contém partículas que se movem em direções aleatórias e formam filmes finos com espessura micro ou nanométrica depositados sobre o substrato.

A formação dos filmes, Figura 8, ocorre através da condensação de espécies atômicas, iônicas ou moleculares nas proximidades do substrato, seja por processo físico, por plasma, por reação química, eletroquímica ou por gotejamento de percussores líquidos Almeida (2008 e Del Cacho (2010 e NASCIMENTO (2017).

Figura 8 – Ilustração das etapas da formação de filme crescido por Plasma.



Fonte: Adaptado de Almeida, (2008).

Quando um polímero é exposto a um plasma sustentado em Oxigênio (O_2), ar, Nitrogênio (N_2) ou Amônia (NH_3), funcionalidades contendo oxigênio e nitrogênio são, respectivamente, introduzidas na superfície do polímero Morent; De Geyter; Gengembre; Leys; Payen; Van Vlierberghe; Schacht (2008). Esses grupos hidrofílicos polares são formados devido à interação de espécies quimicamente ativas geradas pelo plasma de descarga de gás com diferentes grupos de moléculas poliméricas. Recentemente, tem havido um interesse considerável em estudar as correlações entre as condições de operação da descarga de gás e a densidade superficial dos grupos funcionais formados Akishev; Grushin; Dyatko; Kochetov; Napartovich; Trushkin; Duc; Descours (2008). Em contraste com os plasmas contendo oxigênio e nitrogênio, as descargas de hélio puro e argônio levam à criação de radicais livres. Esses radicais livres podem ser usados posteriormente para reticulação ou enxerto de grupos contendo oxigênio, expondo-os ao oxigênio ou ao ar Desmet; Morent; De Geyter; Leys; Schacht; Dubruel (2009).

O tratamento com plasma é aplicado principalmente para aumentar a energia de superfície de um polímero, no entanto, deve-se notar que as propriedades de superfície induzidas não são permanentes, uma vez que as superfícies tendem a se recuperar parcialmente ao estado não tratado após o armazenamento (recuperação

hidrofóbica) e sofrem reações de oxidação pós-plasma Morent; De Geyter; Trentesaux; Gengembre; Dubruel; Leys; Payen (2010).

Estudiosos investigam as interações químicas e físicas de várias atmosferas de plasma com uma variedade de substratos poliméricos. Para isso, a microscopia de força atômica (MFA) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são empregadas principalmente para obter uma visão das mudanças topográficas induzidas pelo plasma. A análise do ângulo de contato da água (WCA) para medir a molhabilidade e teste de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x (XPS) utilizado para caracterização química (VAN VREKHEM *et. al.*, 2018 Morent *et al.* (2008); Tabaei *et al.* (2020). As medições de WCA são realmente conhecidas por serem afetadas por uma espessura de superfície de aproximadamente 0,5 nm. Tais medições fornecem informações precisas sobre a molhabilidade da superfície tratada que pode se tornar mais atrativa à água (mais hidrofílica) ou mais repelente à água (mais hidrofóbica) após exposição ao plasma Bitar; Asadian; Van Vrekhem; Cools; Declercq; Morent; De Geyter (2018 e Tabaei; Ghobeira; Cools; Rezaei; Nikiforov; Morent; De Geyter (2020). Isso pode ser quantificado experimentalmente com muita facilidade medindo-se o ângulo entre uma pequena gota de água depositada na superfície e a própria superfície após traçar uma linha tangencial no lado líquido passando por um ponto onde o líquido, o gás e a fase sólida se encontram. Normalmente, ocorrem fortes interações entre uma superfície hidrofílica e a gota d'água, resultando em um ângulo de contato menor que 90°.

Em contraste, interações limitadas com a gota de água ocorrem se a superfície for hidrofóbica, o que leva a um ângulo de contato maior que 90°. Apesar de ser muito simples e econômica, a técnica WCA não fornece nenhuma informação sobre os elementos químicos de superfície específicos e as funcionalidades responsáveis pela hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade aumentadas. Além disso, o valor obtido não reflete apenas a polaridade química da superfície, mas também é afetado pela rugosidade da superfície Ghobeira; Philips; Liefoghe; Verdonck; Asadian; Cools; Declercq; De Vos; De Geyter; Morent (2019 e Jurak; Wiącek; Mroczka; Łopucki (2017).

De fato, quando a rugosidade de uma superfície é relativamente alta, o ar pode ficar preso dentro das ranhuras de rugosidade; um fenômeno que impede a infiltração de água e amplifica o WCA. Esse comportamento, que foi retratado pela equação de Cassie-Baxter, é conhecido como “umectação heterogênea” Cho; Chen; Jeong; Joo (2015 e Ghobeira; Asadian; Vercruyssen; Declercq; De Geyter; Morent (2018). Quando

uma SSH é imersa em água, suas microcaracterísticas capturam e retêm ar para formar uma interface composta gás-líquido-sólido Cassie (1948).

Segundo a teoria Cassie-Baxter, quando uma superfície apresenta rugosidade e é depositada uma gota de um líquido sobre ela, a gota fica suspensa no topo das asperezas e também não penetra nelas, bolsas de ar ficam presas entre as superfícies sólidas e a fase líquida, o que resulta na minimização de área de contato entre água e superfícies sólida Liravi; Pakzad; Moosavi; Nouri-Borujerdi (2020).

Em contrapartida, comportamento contrário também foi descrito pela equação de Wenzel que foi formulada com base em que a água tende a se infiltrar nos sulcos de rugosidade presentes na superfície. Essa tendência, conhecida como “umectação homogênea”, leva a um WCA reduzido. Essa competição entre molhamento heterogêneo e homogêneo, visando a minimizar a energia de Gibbs, é afetada tanto pela topografia da superfície quanto pela química Ghobeira; Philips; Liefoghe; Verdonck; Asadian; Cools; Declercq; De Vos; De Geyter; Morent (2019). Portanto, uma técnica de caracterização puramente química é necessária para complementar as medições de WCA.

O uso da espectroscopia no infravermelho transformada de Fourier (FTIR) também enfrentou a restrição de sua profundidade de análise, indo muito além de alguns nanômetros para atingir várias centenas de nanômetros. Essa técnica foi, portanto, utilizada principalmente para determinar qualitativamente grupos funcionais em revestimentos relativamente espessos depositados em processos de polimerização à plasma Egghe; Cools; Van Guyse; Asadian; Khalenkow; Nikiforov; Declercq; Skirtach; Morent; Hoogenboom (2019). Como tal, a técnica XPS, distinguindo-se por uma profundidade de análise aproximadamente igual a profundidade da região afetada pela ativação do plasma (alguns nanômetros), é uma excelente alternativa para determinar a composição química e funcionalidades da superfície Dorraki; Safa; Jahanfar; Ghomi; Ranaei-Siadat (2015 e Jelínek; Polášková; Jeník; Jeníková; Dostál; Dvořáková; Cerman; Šourková; Buršíková; Špatenka (2019).

O XPS é uma técnica de análise altamente poderosa e superior empregada para determinações qualitativas e quantitativas de estados químicos nas regiões da superfície superior (alguns nanômetros). Ele detecta a composição elementar da superfície e pode separar diferentes tipos de ligações químicas de superfície Gerenser (1987 e Tabaei; Asadian; Ghobeira; Cools; Thukkaram; Derakhshandeh; Abednatanzi;

Van Der Voort; Verbeken; Vercruysse (2021 e Tabaei; Ghobeira; Cools; Rezaei; Nikiforov; Morent; De Geyter (2020).

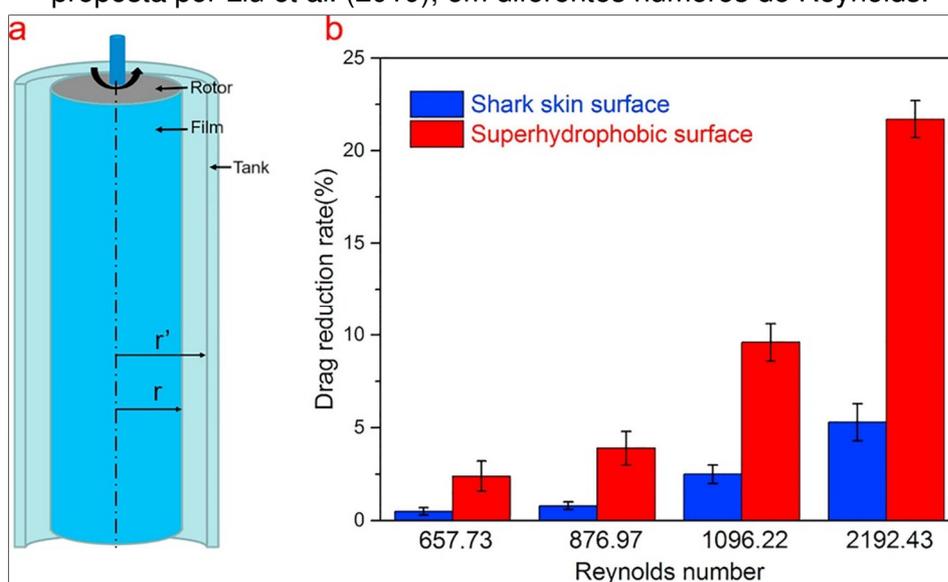
2.4 Estudos Experimentais de RA Realizados Usando SSH

Nos últimos anos, um grande número de estudos tem sido realizado na fabricação de superfícies super-hidrofóbicas com o objetivo de RA. Por exemplo, Diniz *et al.* (2020) investigaram o fenômeno de redução de arrasto em superfícies fabricadas em elastômero Sylgard® 184 modificadas por tratamentos de plasma à baixa pressão, onde foi possível obter hidrofobicidade medindo um ângulo de contato médio de 130° nas amostras tratadas bem acima do ângulo de contato médio encontrado na amostra sem tratamento. Foi possível mensurar as modificações químicas através das análises de composição superficial, bem como as físicas, realizando análises de MFA.

Yu *et al.* (2020) apresentaram cinco tipos de reduções de arrasto inspiradas na natureza: a RA inspirada na pele de tubarão, por exemplo, pode ser alcançada por vários materiais, como polímero, silício, metal etc. Ela apresenta amplas aplicações, no entanto, só pode funcionar em fluxo turbulento. A RA inspirada na pele do golfinho (7-59%), em comparação com a RA inspirada na pele de tubarão, tem que apresentar superfície mais flexível, o que apresenta requisitos mais altos nos materiais, que podem exigir processos de fabricação complicados e alto custo; e mostra melhor desempenho de redução de arrasto em fluxo turbulento do que em fluxo laminar. A RA de microbolhas inspirada nas penas de pinguim pode ser alcançada injetando microbolhas sob alta pressão de ar ou eletrólise em ambiente aquoso. Pode ser usada tanto em fluxo laminar quanto em fluxo turbulento. A RA inspirada na folha de lótus com vantagens do processo de fabricação simples demonstrou redução significativa de arrasto (14% ~ 40%) nas áreas de navegação, transporte de dutos, sistemas microfluidos, etc. No entanto, essa estratégia só pode ser utilizada em fluxo laminar. No fluxo turbulento, a superfície super-hidrofóbica não tem desempenho de redução de arrasto ou mesmo aumenta o arrasto do fluido, que se origina das desvantagens inerentes da superfície super-hidrofóbica, que o filme de ar circundante na superfície super-hidrofóbica é facilmente destruído em alta pressão, fluxo de alta velocidade e ambiente de baixa tensão superficial, como explica a Figura 9. A RA inspirada na planta *Nepenthes* (16-40%) pode suportar ambientes de alta pressão e baixa tensão superficial. No entanto, ainda não existe nenhum revestimento escorregadio comercial como o revestimento super-hidrofóbico, o que pode limitar suas amplas aplicações.

Liu *et al.* (2019) prepararam filmes de Polidimetilsiloxano (PDMS) biomiméticos para replicação de microestruturas de padrão de pele de tubarão. A superfície obtida mostrou uma boa propriedade de autocura. Assim, a propriedade de super-hidrofobicidade pode ser recuperada pela imersão dos filmes de PDMS na solução de Dimetilformamida (DMF). O teste de viscosímetro rotacional (Figura 9a) revelou que até 21,7% de redução de arrasto podem ser alcançadas por esses filmes biomiméticos de PDMS (Figura 9b). Os autores Liu *et al.* (2019) utilizaram as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a morfologia do filme depositado e as técnicas de Difração de Raio-X (DRX) para avaliar a composição química e a análise de tensão superficial.

Figura 9 - (a) O diagrama esquemático do dispositivo de medição; (b) A magnitude da redução do arrasto usando superfície de pele de tubarão e superfície super-hidrofóbica proposta por Liu *et al.* (2019), em diferentes números de Reynolds.

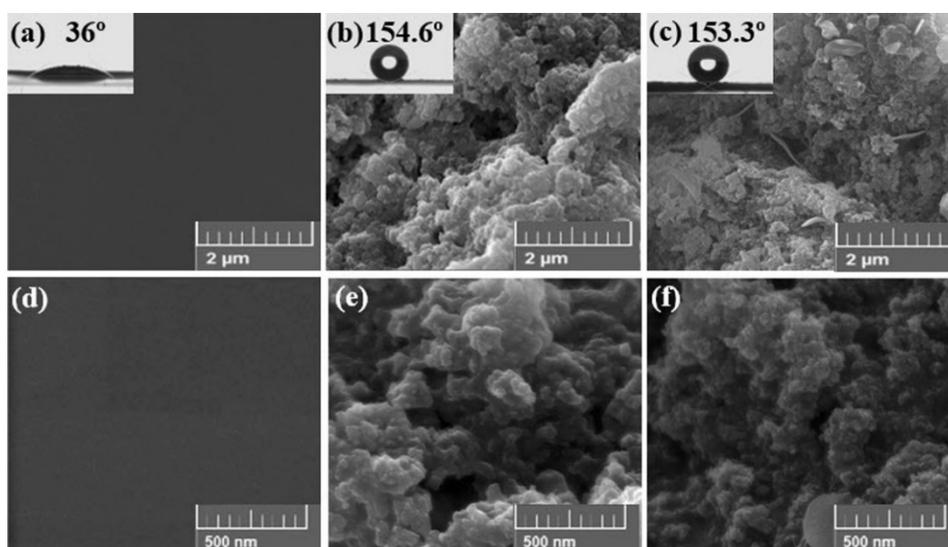


Fonte: Liu *et al.* (2019).

Pakzad *et al.* (2020) estudaram dois revestimentos super-hidrofóbicos usando nanopartículas de SiO₂ modificadas por PDMS (PS) e cera de abelha (BWS), que foram preparadas para reduzir a força de arrasto usando amostras de aço como substrato principal, para avaliar a superfície de molhabilidade e durabilidade das mesmas. A técnica de MEV foi utilizada para avaliar a morfologia do filme depositado, e as técnicas de EDS e FTIR para avaliar a composição química e técnicas de redução de arrasto em tubos galvanizados. Os resultados indicaram que os substratos revestidos apresentam excelente repelência à água com ângulos de contato de 154,6°

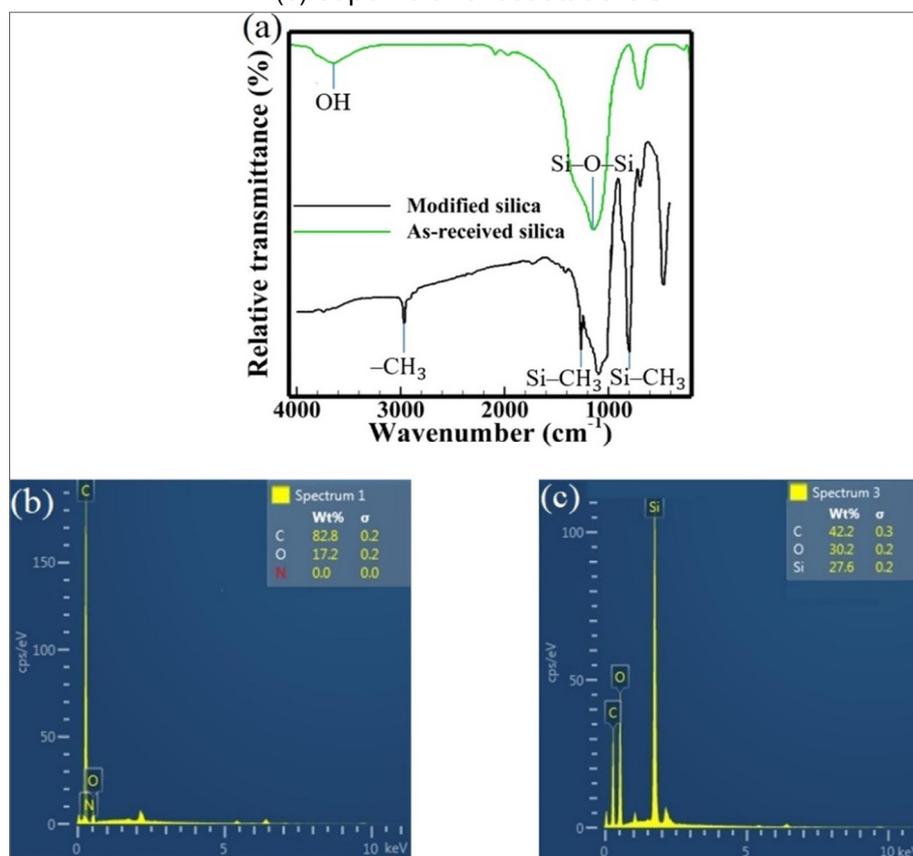
e $153,3^\circ$ para os revestimentos PS e BWS, respectivamente (ver Figura 10). Além disso, os testes de redução de arrasto revelam que as superfícies obtidas podem resultar em até 24% de redução na força de arrasto para fluxo turbulento interno em $Re = 20.000$, a Tabela 1 apresenta os valores de fator de atrito para diferentes ensaios variando o Re utilizando as três amostras. Por fim, é demonstrado que as superfícies resultantes possuem alta durabilidade contra várias condições destrutivas, como imersão em água destilada, água do mar, soluções ácidas e alcalinas.

Figura 10 - O ângulo de contato e imagens SEM de diferentes amostras com diferentes razões de ampliação (a e d), superfície de aço revestido com epóxi (b e e), substrato de aço revestido de PS e (c e f) substrato de aço revestido de BWS.



Fonte: Pakzad *et al.* (2020).

Figura 11 – (a) Espectros de FTIR da sílica como recebida e nanopartículas de sílica modificada. Espectros EDX de (b) superfície revestida de epóxi (c) superfície revestida de OS.



Fonte: Pakzad *et al.* (2020).

Tabela 1 - Valores do fator de atrito substrato não revestidos (As) e com os revestidos PS e BWS para diferentes números de Reynold.

Número de Re	Fator de Atrito		
	As	OS	BWS
15.000	0,0362	0,0286	0,0295
17.500	00349	0,0266	0,0283
20.000	0,0339	0,0257	0,0273
22.500	0,0334	0,0256	0,0285
25.000	0,0330	0,0255	0,0284

Fonte: Pakzad, *et al.* (2020).

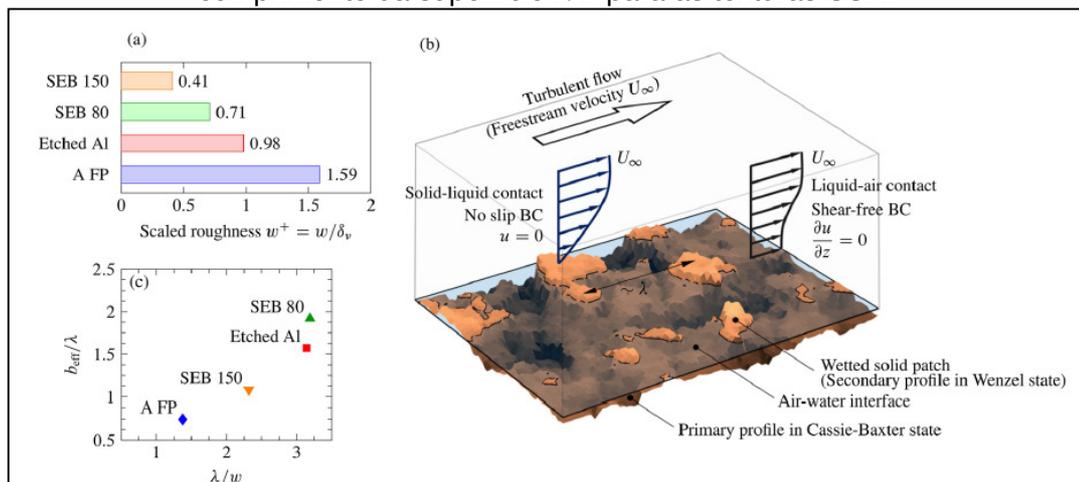
Rajappan *et al.* (2020) investigaram a influência de medidas estatísticas de rugosidade da superfície no desempenho de redução de arrasto turbulento de quatro SSH escalonáveis, aleatoriamente ásperas. O arrasto de atrito em todas as quatro SSH foi medido quando totalmente submerso em fluxo turbulento acionado por cisalhamento dentro de um aparelho Taylor-Couette sob medida em números de Reynolds na faixa de $1 \times 10^4 \lesssim Re \lesssim 1 \times 10^5$. Um comprimento de deslizamento “efetivo”

foi calculado para observar a capacidade geral de redução de arrasto para cada superfície.

Os resultados constataram reduções no arrasto de atrito de até 26% em uma das superfícies tratadas, excedendo uma tensão de cisalhamento de parede de 26 Pa (correspondendo a $Re \approx 7 \times 10^4$). A morfologia da superfície de cada textura foi caracterizada usando perfilometria óptica sem contato, e a influência de várias medidas estatísticas de rugosidade no comprimento de deslizamento efetivo foi explorada (Figura 12a).

O comprimento de autocorrelação lateral foi identificado como o parâmetro textural chave que determina a capacidade de redução de arrasto para SSH aleatórias, desempenhando o papel análogo à periodicidade espacial de SSH regularmente padronizadas. Um grande comprimento de autocorrelação, uma pequena rugosidade superficial e a presença de características hierárquicas de rugosidade foram observados como os três requisitos de projeto importantes para SSH escaláveis para RA ideal em fluxos turbulentos (Figura 12c).

Figura 12 - (a) A rugosidade média expressa em unidades de parede as quatro SSH no ponto de ruptura; (b) Representação esquemática de um submerso, de textura áspera aleatória e multiescalar em fluxo turbulento; (c) b_{eff}/λ em função da razão das escalas de comprimento da superfície λ/w para as texturas SSH.



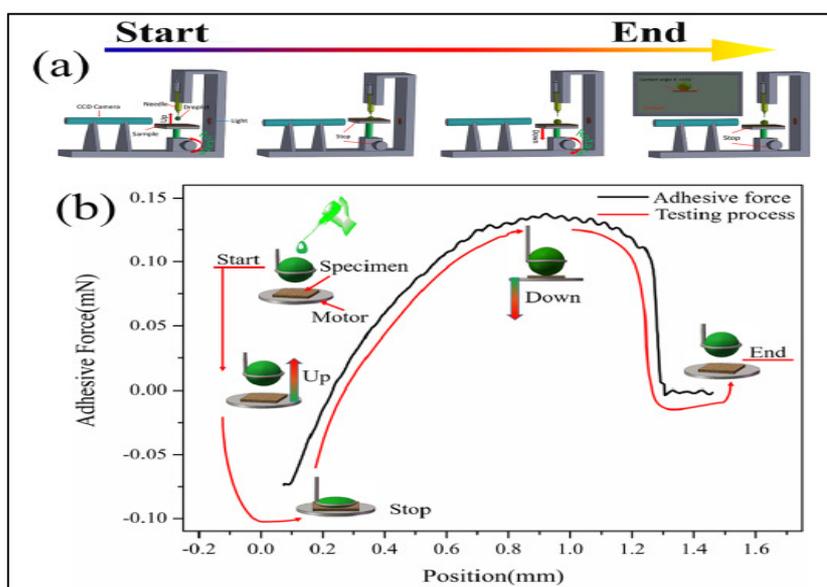
Fonte: Rajappan *et al.* (2020).

Li. *et al.* (2018) estudaram um método para fabricar SSH através da rugosidade produzida pela variação de pressão no jato de área. As superfícies das amostras foram replicadas em PDMS com diferentes pressões de jato de areia e após o processo de fabricação apresentaram uma estrutura nano/micrométrica onde

observa-se que o número de saliências aumentou com o aumento da pressão de ar comprimido. Os autores utilizaram as técnicas de MEV para avaliar a morfologia do filme depositado e técnicas para medir a força adesiva, hidrodinâmica de arrasto e o ângulo de contato.

Os resultados indicaram que o ângulo de contato máximo, velocidade de escorregamento e taxa de redução de arrasto foram $151,74^\circ$, $0,1617 \text{ m/s}$ e $19,2\%$, respectivamente. A velocidade do fluido na superfície super-hidrofóbico foi medida usando o aparelho de força adesiva, conforme é observado na Figura 13. Um túnel de água foi utilizado com a técnica Velocimetria por Imagem de Partícula (PIV) nas amostras tratadas e na amostra não tratada. Contudo, os autores relatam que superfície coberta com PDMS de maiores rugosidades produz uma superfície com maior hidrofobicidade.

Figura 13 - Diagrama esquemático do processo de medição (a) do ângulo aparente de contato e (b) da força adesiva.

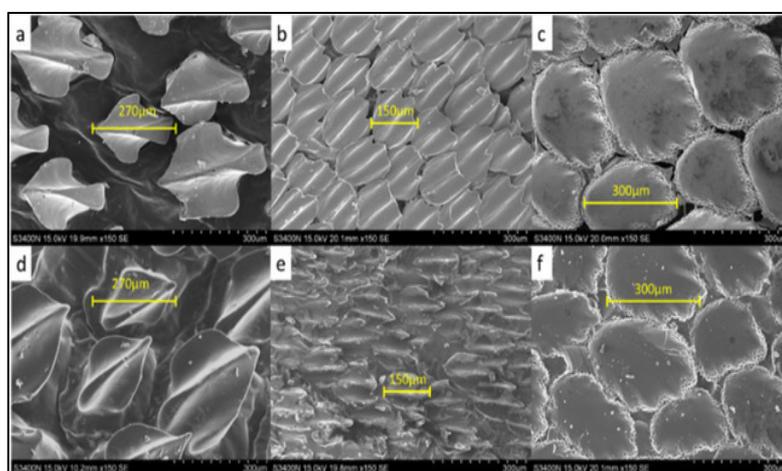


Fonte: Li *et al.* (2018).

Lin *et al.* (2020) desenvolveram uma dupla camada da camada externa biônica e a camada interna modificada de membranas PDMS, preparadas por métodos de cura térmica e polimerização por plasma, para o curativo de feridas. A camada externa biônica SSH foi preparada por réplica de pele de tubarão para resistir a bactérias, enquanto a camada interna super-hidrofílica foi modificada por acetato de polivinila (PVA), para absorver os exsudatos da ferida, e por polímero zwitteriônico (MPC), para

melhorar o reparo da ferida. Os autores utilizaram a técnica de MEV para analisar a morfologia da camada pele de tubarão produzida em três tipos de estruturas da superfície de *Etmopterus Lucifer*, *Alopias Superliosus* e *Prionace Glauca*, conforme apresentado na Figura 14, e as técnicas de DRX, FTIR e XPS, para avaliar a composição química e a análise de energia de ligação. Além disso, foi discutida nesse trabalho a capacidade anti-incrustante das bactérias e a biocompatibilidade da membrana PDMS biônica funcionalizada.

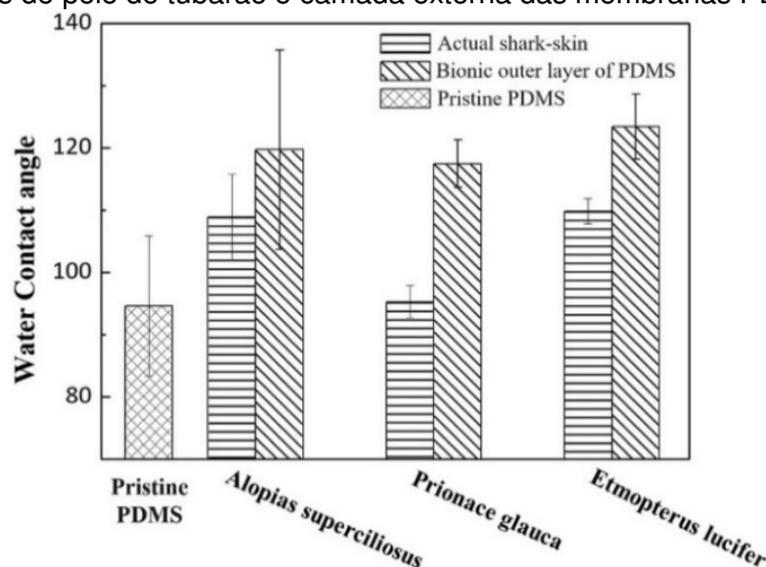
Figura 14 - Imagens do MEV: (a–c) Estrutura da pele do Tubarão do *Etmopterus Lucifer*, *Alopias superciliosus* e *Prionace glauca*; (d–f) Camada biônica externa de membranas de PDMS da *Etmopterus Lucifer*, *Alopias superciliosus* e *Prionace glauca*.



Fonte: Lin *et al.* (2020).

Em Lin *et al.* (2020) a hidrofobicidade de estruturas reais de pele de tubarão e membranas biônicas de PDMS da camada externa foi avaliada pelo teste de ângulo de contato, conforme mostrado na Figura 15. O valor do ângulo de contato das estruturas reais da pele do tubarão foi medido entre 97° a 110° , indicando que a estrutura da superfície da pele real do tubarão é bastante hidrofóbica. Para a camada externa pura da membrana PDMS sem estrutura biônica, o valor do ângulo de contato observado foi 95° . Pela replicação da estrutura real da pele de tubarão, o ângulo de contato das membranas PDMS da camada externa biônica pode ser aumentado de 95° (o PDMS intocado) para 120° , implicando que a camada externa das membranas PDMS pode ser efetivamente replicada a partir da estrutura da pele de tubarão.

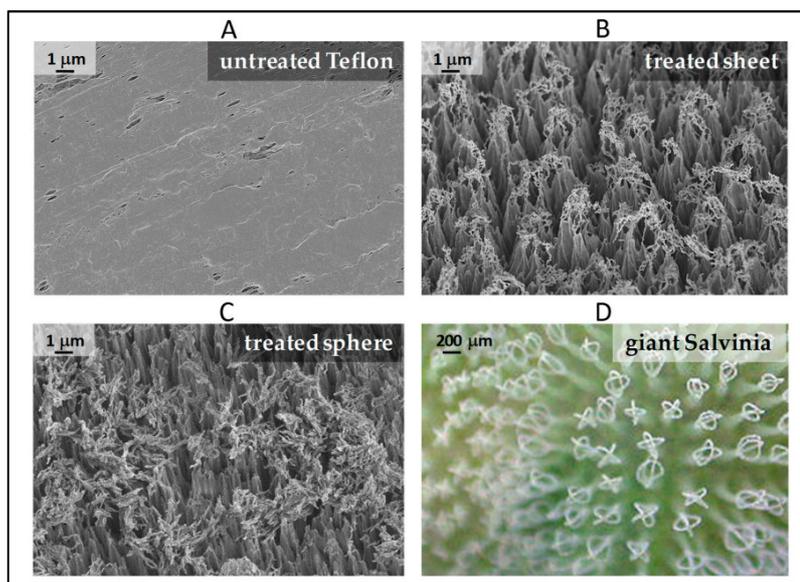
Figura 15 - Ângulo de contato da membrana PDMS original, estruturas reais de pele de tubarão e camada externa das membranas PDMS.



Fonte: Lin *et al.* (2020).

Di Mundo *et al.* (2017) modificaram a topografia da superfície de Teflon micro/nanotexturizado tanto como material plano (folhas) quanto como objeto tridimensional (3D) (esferas) com um processo de plasma de uma única etapa, ambos inspirados na planta *Salvinia Molesta*. As amostras foram comparadas em termos de repulsão de gotas de água impactantes; e debaixo d'água, em termos de comportamento da camada de ar sob condições estáticas e dinâmicas. Os autores utilizaram as técnicas de MEV para avaliar a morfologia do filme depositado e as técnicas de XPS para avaliar a composição química (ver Figura 16). Os resultados mostraram que as superfícies modificadas apresentam nanofilamentos no topo de estruturas verticais micrométricas, o que pode aumentar a capacidade de retenção de ar. Nessa superfície, a repulsão de gotas de água impactantes pode ser tão rápida quanto anteriormente alcançada em sólidos aquecidos, e a camada de ar sobre as esferas modificadas debaixo d'água desempenha um papel na redução observada do arrasto hidrodinâmico sobre o objeto em movimento.

Figura 16 – (a) Teflon sem tratamento; (b) folha de teflon tratada; (c) esfera de teflon tratada e (d) micrografia da folha de *Salvinia Gigante*.



Fonte: Di Mundo *et al.* (2017).

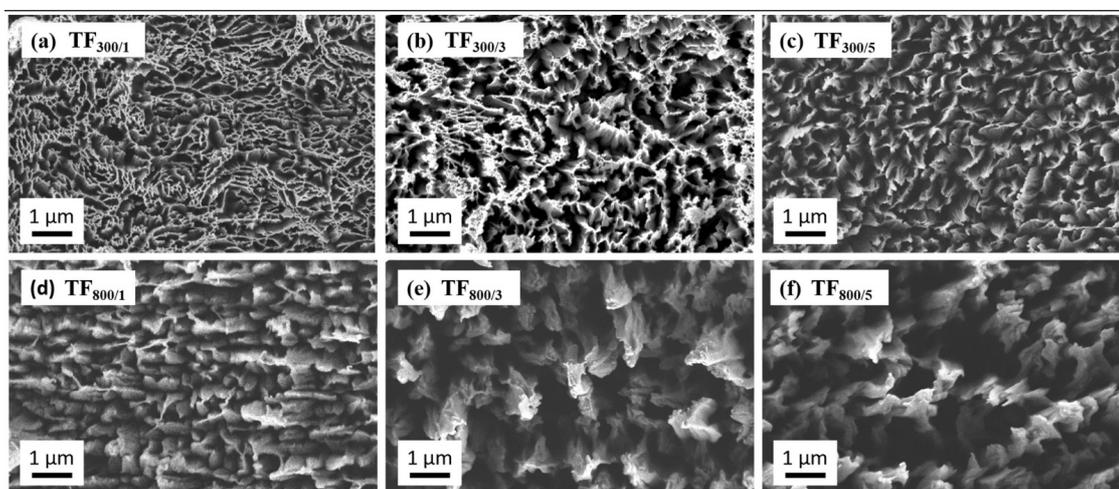
Em Li *et al.* (2019) desenvolveram uma estratégia eficaz para manter o plastrão de ar no controle para redução de arrasto. Os autores propõem uma superfície resistente ao empalamento que pode ser facilmente destruída por vibração, compressão e impacto, levando à perda das capacidades de redução de arrasto. A SSH foi produzida de silicone e nanopartículas de titânio (Ti) em três tamanhos — grande, médio e pequeno —, funcionalizadas em substrato poroso obtido de sinterização, que são duráveis, flexíveis e personalizáveis em formas 3D complexas com relativa facilidade para a manutenção robusta do plastrão. Os autores utilizaram as técnicas de MEV, para avaliar a morfologia da SSH porosa, as técnicas de XPS para análise da energia de ligação e medição do ângulo de contato estático e dinâmico, utilizando água e sangue, testes de redução de arrasto com o plastrão de ar ativo e teste para impacto de gota.

Os resultados mostraram que o controle de pressão do plastrão de ar ativo e a super-hidrofobicidade ocasionam efeitos sinérgicos na obtenção de redução significativa de arrasto (92-96%) para alta velocidade do jato de água. Foi observado também que as quedas de panqueca por gotículas impactando na superfície super-hidrofóbica com o controle de pressão de plastrão de ar ativo - reduzindo sem precedentes o tempo de contato das gotículas em até 91,5% - são possíveis, mesmo em superfícies com micro/nanoestruturas irregulares.

Pachchigar *et al.* (2021) analisaram a dinâmica de ressaltos do impacto de gotas de água em superfícies de politetrafluoretileno (PTFE) super-hidrofóbicas para a aplicação de autolimpeza. Para produzir as nanoestruturas nas superfícies de PTFE, utilizou-se feixe de íons (E_B) com energias de 300 eV e 800 eV. De acordo com os autores, é possível observar um espaçamento maior entre as estruturas de dimensões nanométricas formadas na superfície da amostra.

Os autores afirmam que após o aumento o tempo de exposição e energia do feixe obteve maior agressão na superfície das amostras, gerando estruturas com crescimentos verticais proveniente do arrancamento de material superficial das amostras de PTFE, conforme pode ser observado na Figura 17. Surgimento de estruturas hierárquicas de tamanho micro com nano rugosidade em bordas longas e microestruturas bem separadas com bordas rombas. As mudanças na química da superfície do PTFE após a irradiação do feixe de íons foram analisadas usando espectroscopia FTIR-ATR.

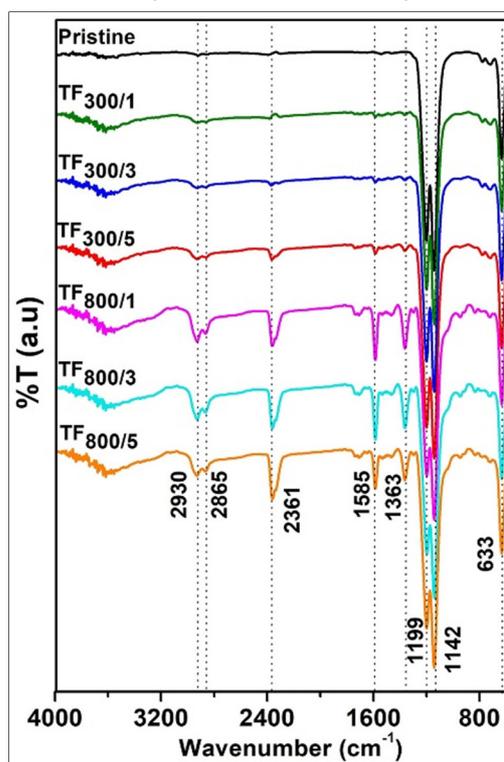
Figura 17 – Espaçamento entre as estruturas nanométricas formadas nas superfícies das amostras.



Fonte: Pachchigar *et al.* (2021).

A Figura 18 mostra os espectros FTIR-ATR completos coletados para superfícies com e sem tratamentos. O espectro FTIR-ATR da superfície de PTFE sem tratamento mostra os principais picos característicos com intensidade dos picos mais baixa para PTFE puro em comparação com superfícies de PTFE irradiadas. À medida que aumenta E_B e o tempo de exposição, aumenta a intensidade dos picos.

Figura 18 - Espectros FTIR-ATR de superfícies de PTFE irradiadas por feixe de íons e prístinas.



Fonte: Pachchigar *et al.* (2021).

Breme; Buttstaedt; Emig (2000) desenvolveram um novo processo de Deposição Química de Vapor Assistido por Plasma (PACVD) para revestir polímeros em temperaturas muito baixas ($\sim 60^{\circ}\text{C}$) com camadas à base de titânio. Os polímeros utilizados foram: polietilenotereftalato (PET), polietersulfona (PES), polivinilcloro (PVC), politetrafluoretileno (PTFE), polietileno (PE) e polipropileno (PP). Os autores utilizaram as técnicas de MEV, MFA, para avaliar a morfologia do filme depositado e microscopia de força atômica, e técnicas de DRX para avaliar a composição química. Testes de tração foram realizados para controlar a adesão e ângulos de contato dos líquidos na superfície foram medidos para calcular a tensão superficial crítica. Camadas muito lisas ($R_a = 3 \text{ nm}$) e finas (5–100 nm) mostram uma aderência muito boa ($>10 \text{ N/mm}^2$) quando examinadas usando testes de tração.

Foi demonstrado que todos os tipos de geometrias, como tubos ou estruturas têxteis, podem ser revestidos. O revestimento tem um enorme potencial para melhorar a biocompatibilidade e a compatibilidade sanguínea de polímeros para dispositivos médicos. Isso pode ser demonstrado por uma vitalidade celular significativamente maior e crescimento das células em polímeros revestidos com carboneto de titânio Ti(C,N) em comparação com polímeros não revestidos (usando fibroblastos e células

endoteliais). Além disso, a coagulação do sangue é menos efetivada se os polímeros forem revestidos com as camadas de Ti(C,N).

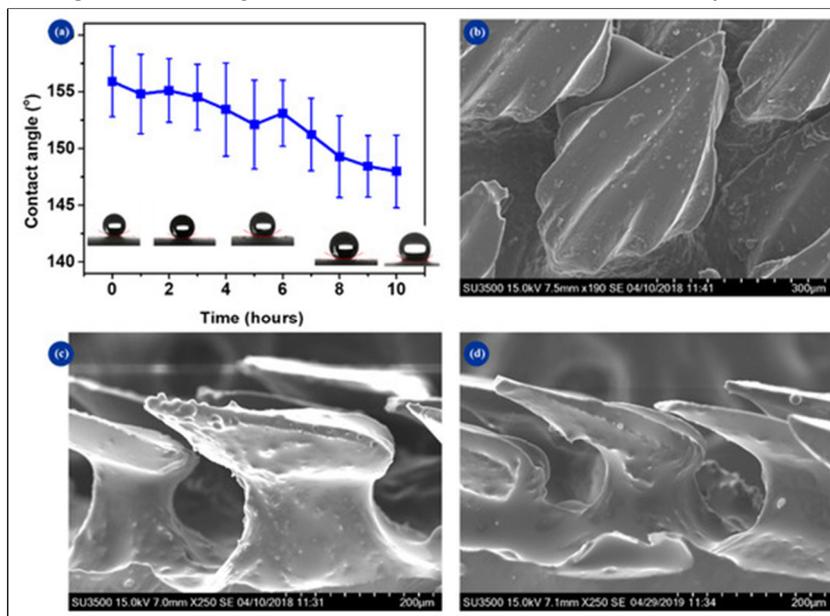
Também resultou que o revestimento de Ti(C,N) é uma barreira de difusão eficaz para prevenir a lixiviação de plastificantes ou aditivos, por exemplo, de PVC, que é vantajoso para muitos dispositivos médicos, bem como para muitas outras aplicações onde o PVC é usado. Além das aplicações médicas, muitas outras melhorias de polímeros são possíveis por esse novo processo de revestimento. Exemplos são superfícies com maior molhabilidade, estabilidade à corrosão ou condutividade elétrica.

Du *et al.* (2017) propôs um método que combina injeção de ar e ajuste de hidrofobicidade da superfície para manter a camada de ar. As técnicas de MEV, PIV foram utilizadas para avaliar a morfologia do ar na camada, testes instantâneos do campo de fluxo e efeito de deslizamento da redução de arrasto. Através de análises de campo de escoamento, verificou-se que a rugosidade de microestruturas irregulares em superfícies super-hidrofóbicas tornou-se dominante e ao arrasto de atrito foi aumentado no estado de Wenzel. Os resultados reportaram que a superfície estudada foi benéfica para a propagação da bolha de ar. Por causa do efeito de deslizamento, vórtices e cisalhamentos na camada limite turbulenta foram restringidos, e uma redução de arrasto de até 20% foi obtida no estudo. Este método foi promissor para manter uma interface ar-água robusta em superfícies super-hidrofóbicas e sustentar o efeito de redução de arrasto em aplicações de engenharia.

Qin *et al.* (2019) desenvolveram uma SSH utilizando polímero de poliuretano (PU) de dupla função por Microcasting e Nanospraying para Redução de Arrasto Eficiente e Capacidades anti-incrustantes. Os substratos biomiméticos duplos foram caracterizados por MEV, caracterização do ângulo de contato da água, anti-incrustante, autolimpante e experimentos de impacto do fluxo de água. Os resultados revelaram que a superfície exibiu características biomiméticas duplas. As estruturas semelhantes à micro e nanolótus foram localizadas em um dentículo dérmico de tubarão replicado (Figura 19b-d). Um ângulo de contato de 147° foi observado na superfície com tratamento duplo e a histerese do ângulo de contato foi diminuída em 20% em comparação com a da superfície não tratada (Figura 19a). O arrasto do fluido foi determinado com medidas de tensão de cisalhamento e uma redução de arrasto de 36,7% foi encontrada para a superfície biomimética. Com impacto contínuo de

água em alta velocidade por até 10 h, a superfície biomimética permaneceu super-hidrofóbica.

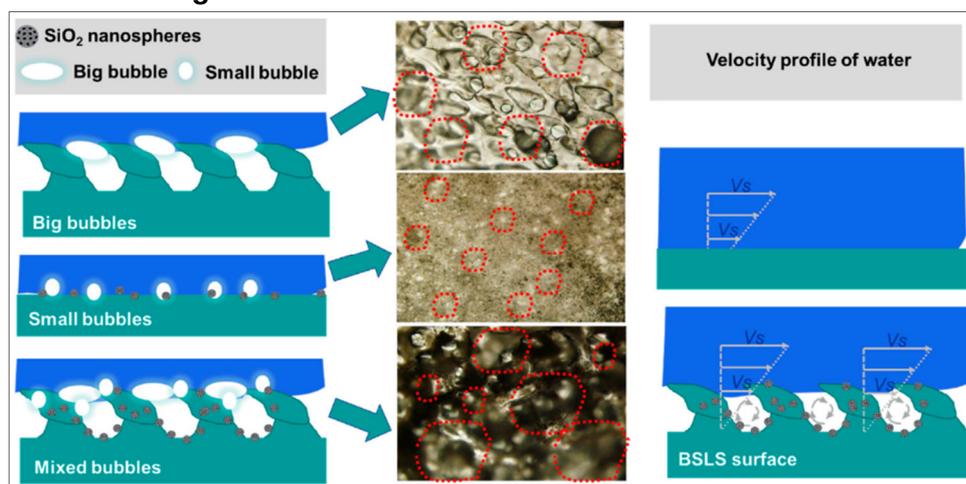
Figura 19 - Ângulo de contato e durabilidade da superfície.



Fonte: Qin *et al.* (2019).

Propriedades do material, como inibição da adsorção de proteínas, robustez mecânica e desempenhos de autolimpeza foram avaliados, e os dados indicaram que esses comportamentos foram significativamente melhorados (Figura 20). Nossos resultados indicam que esse método é uma estratégia potencial para redução de arrasto eficiente e capacidades anti-incrustantes.

Figura 20 - Antiarrasto e mecanismo anticrustante.

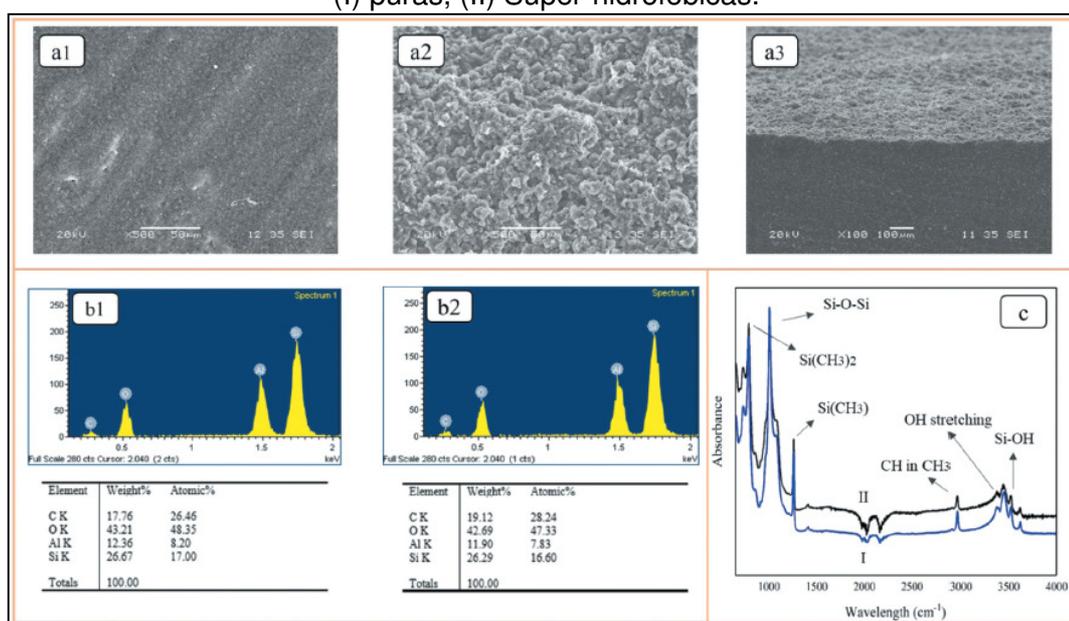


Fonte: Qin *et al.* (2019).

Maghsoudi *et al.* (2021) produziram superfícies cobertas por micro/nanoestruturas de diferentes tamanhos e avaliaram as propriedades antigelo (formação de gelo retardada) e propriedades de degelo (resistência à adesão de gelo reduzida) das superfícies produzidas que foram submetidas a duas formas de condições de congelamento. Os autores (MAGHSOUDI *et al.*, 2021) utilizaram as técnicas de MEV, MFA, DRX, EDS, FTIR para realizar as suas análises. As técnicas de medição de adesão e *push-off* da centrífuga forneceram comparações quantitativas da força de adesão de gelo das superfícies produzidas.

Observou-se duas deformações mecânicas diferentes durante o desprendimento do gelo das superfícies. Embora ambas as superfícies super-hidrofóbicas reduzissem a força de adesão do gelo, micro/nanoestruturas de superfícies menores produziram uma maior redução na adesão do gelo, favoreceram menos gelo interligado com as asperezas da superfície. Sob condições ambientais adversas, as superfícies mantiveram um ângulo de contato com água e histerese de ângulo de contato maior de 150° e menor de 10° , respectivamente, confirmando, assim, a resistência das superfícies de silicone super-hidrofóbicas a danos químicos e mecânicos severos (os dados da pesquisa podem ser vistos na Figura 21).

Figura 21 – Imagens de MEV (a1) primitivo; (a2) Vista superior; e (a3) Vista transversal de superfícies SR Super-hidrofóbicas; Resultados de espectros de EDS de (b1) primitivo, (b2) SR super-hidrofóbico superfícies; e (c) Espectros de FTIR para superfícies SR (I) puras, (II) Super-hidrofóbicas.



Fonte: Khosrow Maghsoudi *et al.* (2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos em detalhes os procedimentos para realização desta pesquisa, a especificação dos materiais, o processo de fabricação das amostras na modificação superficial por plasma, as análises para caracterização do material e investigação do fenômeno Redução de Arrasto (RA).

3.1 Materiais

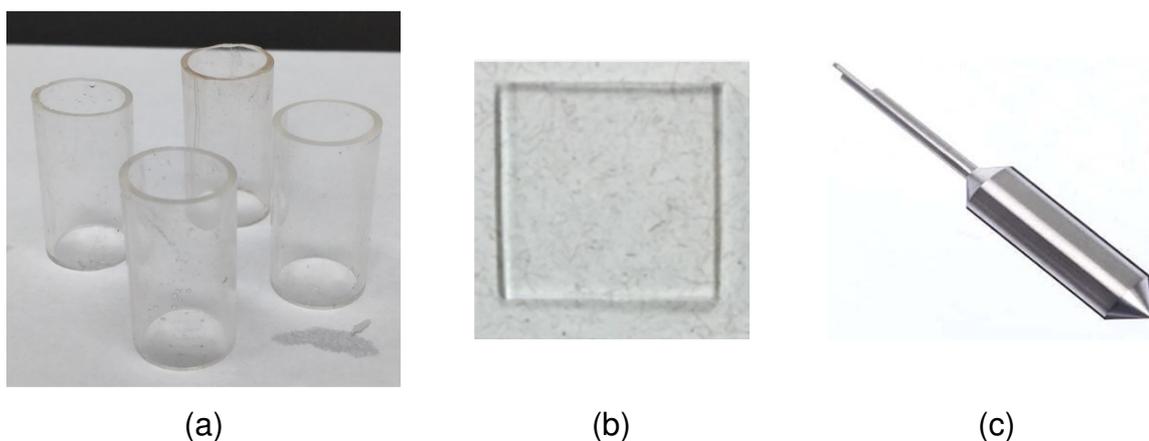
O material utilizado neste trabalho foi o Poldimetilsiloxano (PMDS), comercialmente conhecido como o silicone Sylgard® 184, fornecido pela empresa *Dow Corning Corporation*, por se tratar de um material de boa flexibilidade, transparente e de modificação da superfície por plasma. Além de basear-se em trabalhos técnicos e em publicações na literatura.

A preparação do silicone foi feita com razão de 10:1 (polímero e catalisador, respectivamente), no qual se mexeu por 5 minutos e em seguida foi levado ao vácuo por 10 minutos, para garantir a transparência do material e evitar formação de bolha de gases. Em seguida efetuou-se a moldagem das amostras, obedecendo ao processo de cura por 48 horas, em temperatura ambiente, seguindo recomendação do fabricante.

3.2 Fabricação das amostras

Esta pesquisa trabalhou com amostras de duas geometrias diferentes: placas e tubos. As placas foram obtidas através da técnica de moldagem, onde o material foi depositado em um recipiente nivelado para manter a mesma espessura (2 mm); das placas fabricadas, cortou-se amostras com dimensões 25x25mm. A fabricação dos tubos foi feita por extrusão, utilizando recipiente cilíndrico de 10ml, que garantiu a confecção de tubos com paredes de 1,0mm (diâmetros interno e externo de 14,5 e 16,5mm, respectivamente) e comprimento de 34mm. Tais medidas foram feitas para fazer correlação com as dimensões do Spindle do Reômetro utilizado na pesquisa, (ver Figura 22).

Figura 22 – Amostras de tubos, placa plana e Spindle SC4-18/13 R.



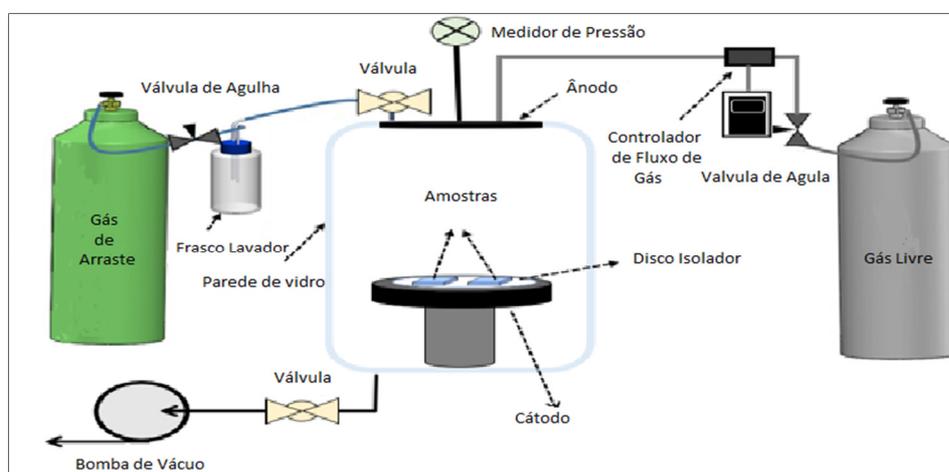
Fonte: Autoria própria (2022).

As amostras foram limpas com água e sabão para retirar as impurezas, em seguida foram submetidas a um banho ultrassônico em água destilada por 10 minutos e secas com auxílio de soprador de ar em temperatura ambiente, para depois serem levadas ao reator de plasma.

3.3 Modificação Superficial por Plasma

A deposição de filmes e a retirada de material por erosão das amostras em tratamentos à plasma foi realizado pela ionização da mistura de gás presente na câmara composta de fonte com corrente contínua, composto por ânodo e cátodo e demais dispositivos na Figura 23.

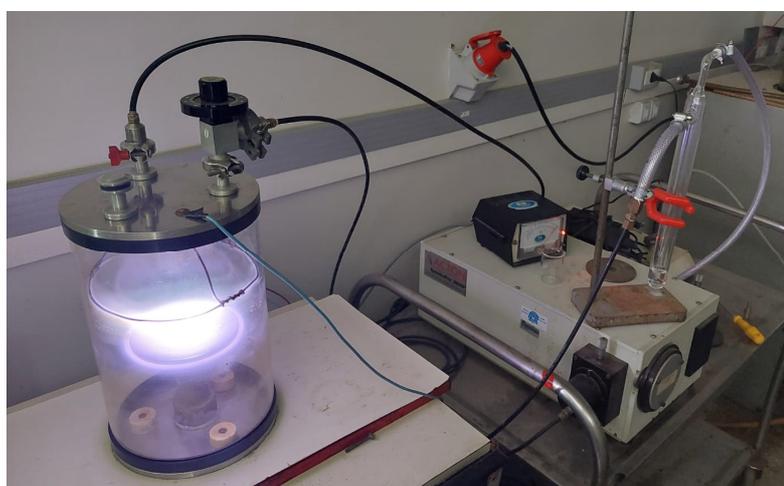
Figura 23 – Imagem ilustrativa do reator em operação.



Fonte: Diniz *et al.* (2019).

Durante os tratamentos, observou-se que o uso do frasco lavador contribuiu para o aumento da pressão e extinção do plasma. Assim, foi necessário inserir uma válvula reguladora de vazão para controlar a entrada de gás e, conseqüentemente, regular o nível de pressão dos tratamentos inicialmente ajustado em 3,5mbar, porém, a pressão aumentava no período de tratamento, fazendo-se necessário um reajuste da válvula mantendo-se em $4,0 \pm 0,02$ mbar até o final do tratamento, conforme se vê na Figura 24.

Figura 24 – Reator utilizado para os tratamentos.



Fonte: Acervo do autor (2022).

Na modificação superficial por plasma, utilizou-se duas configurações de tratamentos: mistura da solução (MS) e o tratamento com argônio (AR), para melhorar as propriedades química, física e morfológica. A configuração MS utilizou duas entradas de gás, sendo uma livre (argônio), direto na câmara do reator, e outra, passando pelo frasco lavador (Acetileno + clorofórmio), entrou na câmara do reator de forma controlada por uma válvula de ajuste fino, evitando aumento repentino de pressão e, conseqüentemente, extinção do plasma. Nessa configuração, foram utilizadas 3 amostras para cada valor de corrente elétrica contínua (0,08; 0,10 e 0,13 Amperes). Já para a configuração AR, utilizou-se argônio em uma entrada do reator em 3 amostras para cada valor de corrente elétrica contínua (0,10 e 0,13 amperes). A tabela 2 apresenta, de forma simplificada, as variantes usadas nas duas configurações desenvolvidas nesta pesquisa.

Tabela 2 - Variantes usadas para tratamento de plasma.

Configuração	Gás de arraste	Gás livre	Reagente	Tempo (min)	Corrente (A)
Mistura	Acetileno 30 cm ³ /min	Argônio 8 cm ³ /min	Clorofórmio	20	0,08
				40	0,10
				60	0,13
Argônio	-	Argônio 8 cm ³ /min	-	20	0,08 0,13
				40	
				60	

Fonte: Autoria própria (2022).

A tabela 3 apresenta as nomenclaturas das amostras de acordo com os parâmetros de cada tratamento, pois, além de variar a corrente, também se variou o tempo de tratamento, assim como disposto na tabela abaixo.

Tabela 3 - Nomenclaturas das amostras de acordo com os parâmetros usados no tratamento

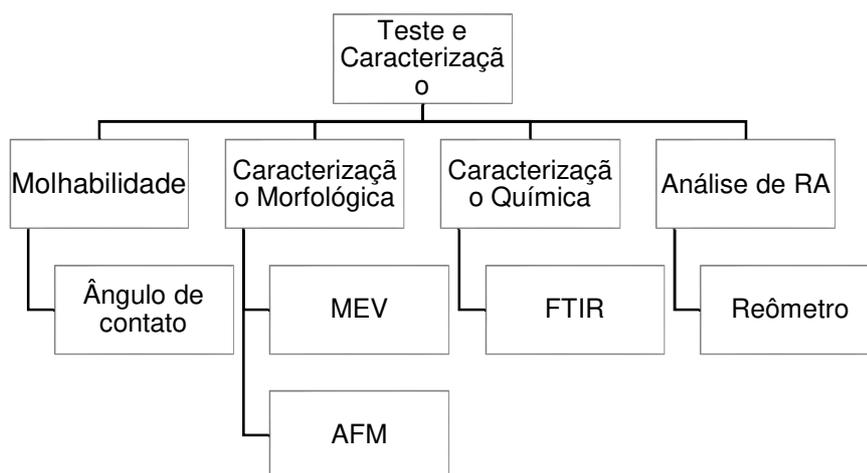
Nomenclatura	Configuração	Corrente (A)	Tempo (min)
AM00	Sem tratamento		
MS01	Mistura	0,08	20
MS02			40
MS03			60
MS04	Mistura	0,10	20
MS05			40
MS06			60
MS07	Mistura	0,13	20
MS08			40
MS09			60
Ar01	Argônio	0,08	20
Ar02			40
Ar03			60
Ar04	Argônio	0,13	20
Ar05			40
Ar06			60

Fonte: Autoria própria (2022).

3.4 Teste e Caracterizações das Amostras

Esta subseção apresenta os testes realizados nesta pesquisa para realização da caracterização do material SSH desenvolvido. Mostra-se na Figura 25 um fluxograma representativo de todos os passos realizados.

Figura 25 - Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.



Fonte: Autoria própria (2022).

3.4.1 Análise de Molhabilidade

A molhabilidade das superfícies foi analisada por meio de medidas do ângulo de contato (AC) realizadas com gotas 20 μ L. A gota depositada na superfície foi filmada em tempo real, e o ângulo de contato formado com a superfície foi medido e realizado a média de dez medições, ver Figura 26.

Figura 26 – Medição do ângulo de contato.



Fonte: Acervo do autor (2022).

3.4.2 Análise Morfológica

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para caracterizar a morfologia das superfícies planas. Para tanto, utilizou-se um equipamento do modelo Hitachi Tabletop Microscope TM-3000, e, para identificar a estrutura morfológica micro/nanoestrutura do material, foi utilizada Microscopia de Força Atômica (MFA) empregando um equipamento de modelo Shimadzu SPM-9700.

3.4.3 Análise Química

A análise química foi realizada através da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) no Laboratório do Instituto de Química da UFRN, que possui o equipamento modelo Shimadzu IRAffinity-1, faixa do comprimento de onda 7800 a 350cm⁻¹, do Laboratório do Instituto de Química da UFRN.

3.4.4 Avaliação do Fenômeno Redução de Arrasto (RA)

Os testes de RA foram realizados utilizando um Reômetro do tipo Brookfield DVIII-Ultra, sensor de temperatura incorporado splindle SC4-18/13 R e computador para aquisição de dados com Software Brookfield Rheocalc versão 3. As medições foram realizadas em temperatura de 25 °C e as velocidades angulares do spindle foram definidas em 50, 100 e 250 (rpm), de forma que o torque permanecesse dentro da faixa do equipamento. Esses ensaios de tubos são propostos para avaliar o RA usando torque comparando amostras tratadas e não tratadas.

O efeito de RA no tratamento da mistura da solução (deposição) e o tratamento com argônio (erosão) dos filmes foram caracterizados pela medição de torques do reômetro em diferentes velocidades de rotação. Os diâmetros rotor e tanque de água foram de 16,5mm (r – raio splingle) e 19,00mm (r' – raio do tanque), respectivamente:

$$RA(\%) = \left(1 - \frac{T_{sst}}{T_{ssnt}} \right) \times 100 \quad (8)$$

O número de Reynolds (Re) é uma quantidade adimensional e frequentemente usado para prever padrões de fluxo em diferentes situações de fluxo. Quanto menor o Re, mais estável é o fluxo de água. Neste experimento, sua expressão é a seguinte Hu; Wen; Bao; Jia; Song; Song; Pan; Scaraggi; Dini; Xue (2017):

$$Re = r(r' - r)\Omega/\nu \quad (9)$$

Onde Ω é a velocidade angular do rotor e ν é a viscosidade cinemática da água (25 °C, $8,97 \times 10^{-7}$ m²/s), respectivamente.

3.4.5 Análise da subcamada viscosa

A subcamada viscosa é uma distância adimensionalizada a partir da parede, ou seja, é uma camada muito pequena próximo à parede que apresenta tensão de cisalhamento laminar devido à supressão dos vórtices. Com essa análise, pode-se identificar se o sistema é rugoso ou liso em função da subcamada, como está descrito na seção 2 deste trabalho.

Para realizar os cálculos, utilizou-se a lei da parede (equação 10), pois que através do número de Re de atrito encontra-se a velocidade de atrito (u^*) equação 11. Em seguida, utilizou-se o cálculo da espessura da subcamada viscosa (equação 12):

$$y^+ = \frac{yu^*}{\nu} \leq 5 \quad 10$$

$$u^* = \left(\frac{\tau_p}{\rho}\right)^{0,5} \quad 11$$

$$\delta = \frac{5\nu}{u^*} \quad 12$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nas análises desenvolvidas neste trabalho, as quais serão apresentadas e discutidas de maneira separada com relação às configurações dos dois tratamentos superficiais por plasma. Iniciou-se apresentando as análises da molhabilidade; em seguida, as imagens de MEV e MFA para os resultados das características morfológicas e a caracterização química, através dos resultados do teste FTIR, e a avaliação da Redução de Arrasto.

4.1 Molhabilidade

As amostras tratadas por plasma na configuração Mistura apresentaram em sua maioria o caráter super-hidrofóbico, onde ao ser depositada uma gota de água sobre a superfície das amostras essa gota era repelida, não sendo possível mensurar o ângulo de contato entre a superfície tratada e a gota. Esse fenômeno já foi observado em outros trabalhos da literatura e, conforme descrito por Diniz *et al.* (2022), o filme depositado sobre as amostras tratadas nessa configuração possui caráter apolar e, assim, não apresenta afinidade com líquidos polares como a água. Tal resultado induz ao raciocínio de que uma superfície com essa característica em uma situação de escoamento de fluidos, de caráter polar, deve apresentar um valor de redução de arrasto alto, uma vez que não deve a mesma gerar perda de carga acentuada.

Os valores dos ângulos que foram possíveis mensurar, bem como da amostra não tratada por plasma, estão apresentados na tabela 4. É possível verificar que mesmo as amostras que não apresentaram o caráter super-hidrofóbico possuem ângulo de contato maior que a amostra não tratada e que, segundo alguns estudos, podem ser considerados como predominantemente hidrofóbicos Ferreira (2004).

Tabela 4 - Molhabilidade da mistura da solução.

$C_2H_2/CHCl+Ar$	Super-hidrofóbica	Hidrofóbica
AM00	-	95,86°
MS 01	✓	
MS 02	✓	
MS 03	✓	
MS 04	✓	
MS 05	-	135,24°
MS 06	-	110,97°
MS 07	-	99,10°
MS 08	✓	
MS 09	✓	

Fonte: Autoria própria (2022).

Para as amostras tratadas na configuração com argônio, apresentadas na tabela 5, observa-se que a maioria apresenta ângulo de contato maior que a amostra não tratada, contudo, conforme MEDEIROS NETO *et al.*, 2020, essa atmosfera de plasma provoca erosão sobre a superfície do material imerso em plasma, promovendo, assim, aumento na rugosidade superficial.

Tabela 5 - Molhabilidade da superfície tratada apenas com argônio.

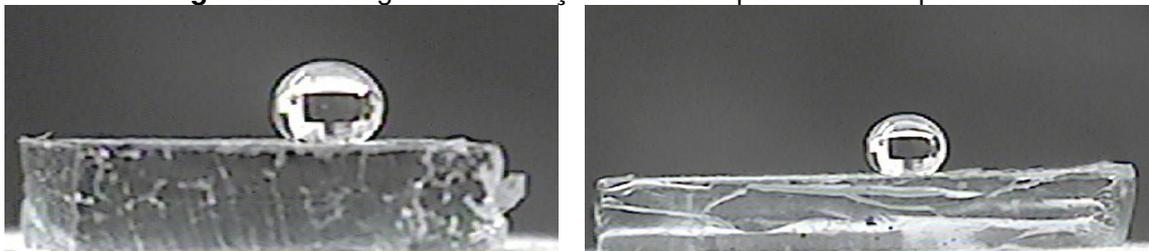
Ar	Super-hidrofóbica	Hidrofóbica
AM00	-	95,86°
Ar 01	-	109,73°
Ar 02	-	97,67°
Ar 03	-	98,26°
Ar 04	-	100,67°
Ar 05	-	112,76°
Ar 06	-	105,95°

Fonte: Autoria própria (2022).

Segundo a teoria de Cassie-Baxter, quando uma superfície apresenta rugosidade e é depositada uma gota de um líquido sobre ela, a gota fica suspensa no topo das asperezas e também não penetra nelas. Bolsas de ar ficam presas entre as superfícies sólida e a fase líquida, o que resulta na minimização de área de contato entre água e superfícies sólida Liravi; Pakzad; Moosavi; Nouri-Borujerdi (2020).

O resultado inicial de molhabilidade pode ser visto através da Figura 27, a qual mostra imagens de medições de Ac para amostras planas.

Figura 27 – Imagens de medições de AC's para amostra plana.



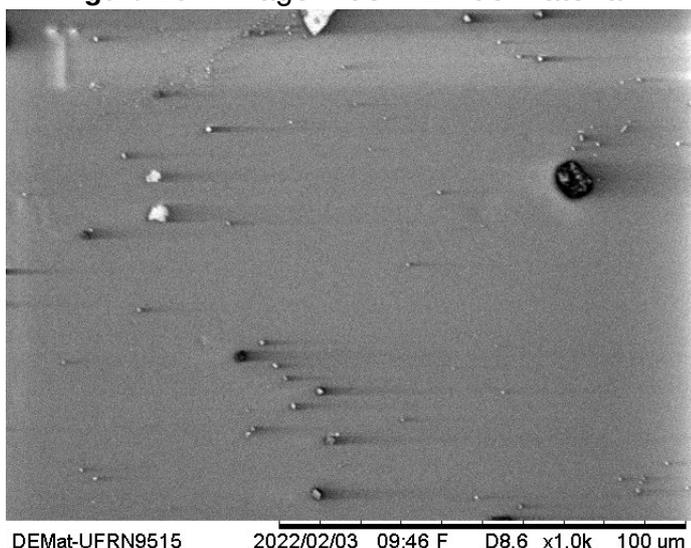
Fonte: A autoria própria (2022).

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Como já discutido durante a apresentação dos resultados de molhabilidade para as amostras tratadas com a configuração Mistura, espera-se que as mesmas apresentem um filme fino depositado sobre a superfície. Esses filmes devem possuir uma estrutura de hidrocarbonetos, pois o gás polimerizante utilizado foi o acetileno, conforme descrito por (DINIZ *et al.*, 2020). O clorofórmio foi utilizado, pois, segundo Turri *et al.* (2017), a deposição de filmes com atmosfera que possui cloro auxilia no aumento da adesão dos filmes com a superfície.

A figura 28 apresenta o MEV da amostra sem tratamento com aumento de 1000x.

Figura 28 – Imagem de MEV do material.

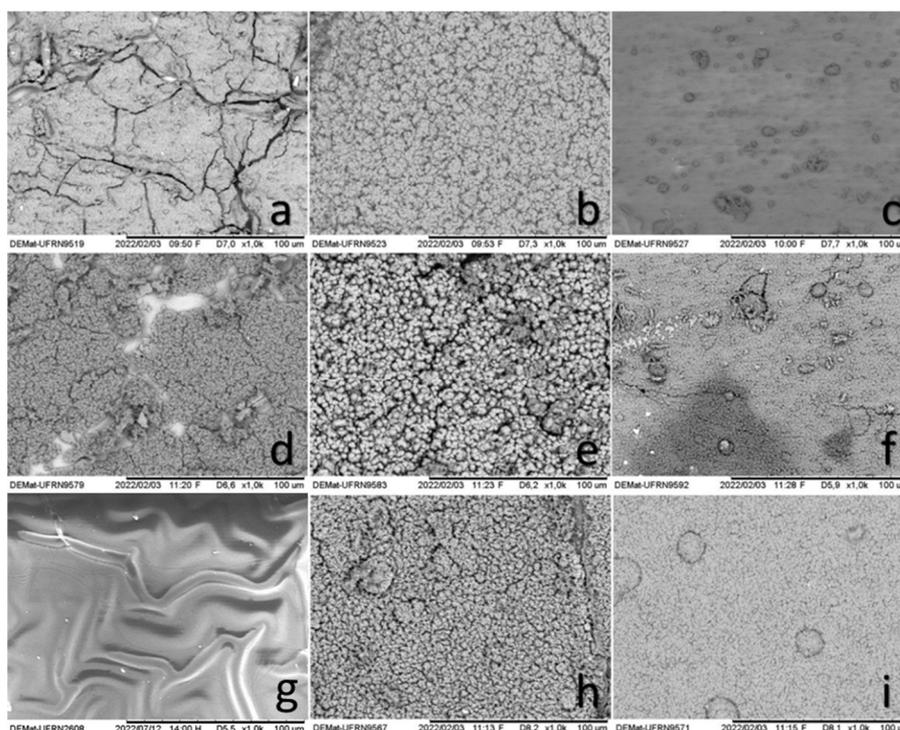


Fonte: A autoria própria (2022).

Na Figura 29 estão apresentadas as imagens de MEV das amostras tratadas na configuração Mistura. Pode-se destacar, analisando as imagens, que para as amostras com menor tempo de tratamento ocorre o processo de formação de filmes. Conforme relatado por Almeida (2008); Del Cacho (2010); Nascimento (2017), o princípio da deposição de filmes finos se dá pela deposição de partículas, seguido de nucleação e agregação dessas partículas depositadas, ocorrendo o processo de formação de ilhas e a subsequente formação do filme contínuo. Assim, é possível afirmar que a medida que aumentou o tempo de tratamento tem-se o processo de formação do filme contínuo destacando-se que o aumento da corrente influencia na quantidade de espécies depositadas e conseqüentemente na espessura e estrutura do filme produzido.

Sendo assim, conta-se que nas amostras tratadas por 20 mim é possível verificar a formação de ilhas com espaços vazios, baixa deposição de material, filme de particulado maiores e presença de trincas. Já para amostras tratadas por 40 mim, ocorre o mecanismo de agregação de particulados e uma maior continuidade do filme. Na Figura 29c, por exemplo, para 60 mim de tratamento, verifica-se a formação de um filme mais contínuo e aparentemente de menor rugosidade.

Figura 29 - Imagens MEV do tratamento à plasma mistura da solução: amostras MS01 (a); MS02 (b); MS03 (c); MS04 (d); MS05 (e); MS06 (f); MS07 (g); MS08 (h); MS09 (i).

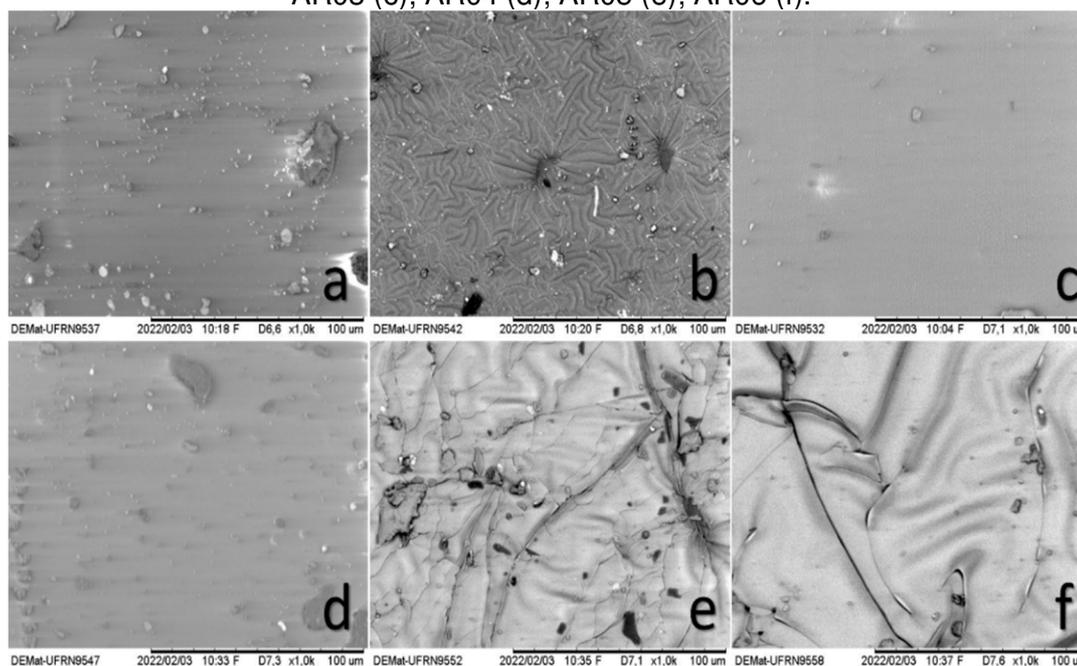


Fonte: Autoria própria (2022).

Morfologicamente não é possível estabelecer uma relação entre as amostras MS05, MS06 e MS07 com as demais amostras tratadas na configuração de mistura e que foram classificadas como super-hidrofóbicas. Assim, sugere-se, analisando os resultados apresentados até o momento, que essa característica seja devido a fatores como a composição química do filme formado sobre essas amostras.

Na Figura 30 estão ilustrados os resultados obtidos para as amostras tratadas na configuração argônio. Verifica-se que há uma diferença na morfologia das amostras quando se analisa a diferença na corrente de tratamento. Conforme sugerido por Costa *et al.* (2008), aumentando a corrente do tratamento há uma maior agressividade na superfície das amostras tratadas, o que provoca mais rugosidade na mesma. Esse valor de rugosidade será discutido com a apresentação dos resultados de Microscopia de Força Atômica (MFA). Por outro lado, ao analisar o aumento no tempo de tratamento das amostras, verifica-se que para a corrente de 0,08A, há um efeito imediato de aumento de rugosidade para o tempo de 40 minutos quando comparado com o de 20 minutos, contudo, para a amostra tratada por 60 minutos, essa rugosidade aparentemente diminui, o que pode ser devido ao processo de redeposição das espécies arrancadas das amostras, conforme sugere (COSTA *et al.*, 2008). Pode-se observar uma trinca aparente causada pela diferença da elasticidade do filme depositado e o substrato do material.

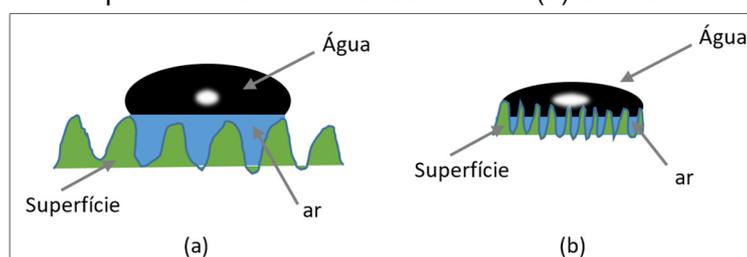
Figura 30 – MEV do tratamento com argônio: AR01 (a); AR02 (b); AR03 (c); AR04 (d); AR05 (e); AR06 (f).



Fonte: Autoria própria (2022).

Ao correlacionar os resultados de MEV com os resultados de molhabilidade para as amostras tratadas na configuração com argônio, verifica-se que o aumento da rugosidade contribui para o aumento do ângulo de contato da água com a superfície, o que pode ser explicado pela teoria de Cassie-Baxter Liravi; Pakzad; Moosavi; Nouri-Borujerdi (2020), de forma que o aumento da rugosidade provoca uma maior quantidade de ar presa entre os vales da rugosidade, mantendo, assim, a gota de água suspensa sobre a camada mais externa da superfície, como pode ser visualizado na representação esquemática da Figura 31.

Figura 31 – Representação esquemática da gota de água suspensa sobre a camada mais externa da superfície - teoria de Cassie-Baxte (a) e o estado de Wenzel (b).



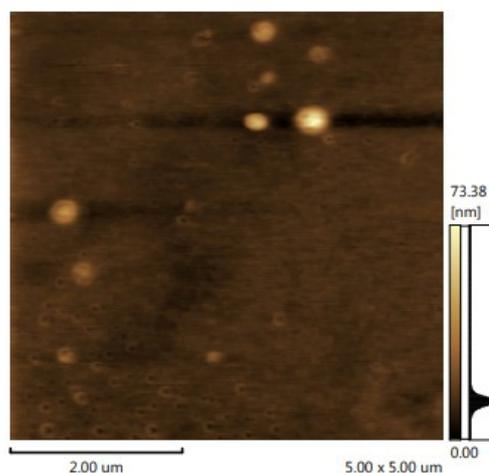
Fonte: Autoria própria (2022).

4.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

As análises de MFA confirmaram que a molhabilidade da superfície é regulada pela rugosidade. Na combinação de água/ar nas superfícies tratadas, ocorre a formação de grandes bolhas de ar que contribuíram para o melhoramento da superfície hidrofóbica, conforme relatado acima.

A Figura 32 apresenta a imagem da MFA da amostra não tratada, a qual apresentou uma rugosidade de 73,38nm.

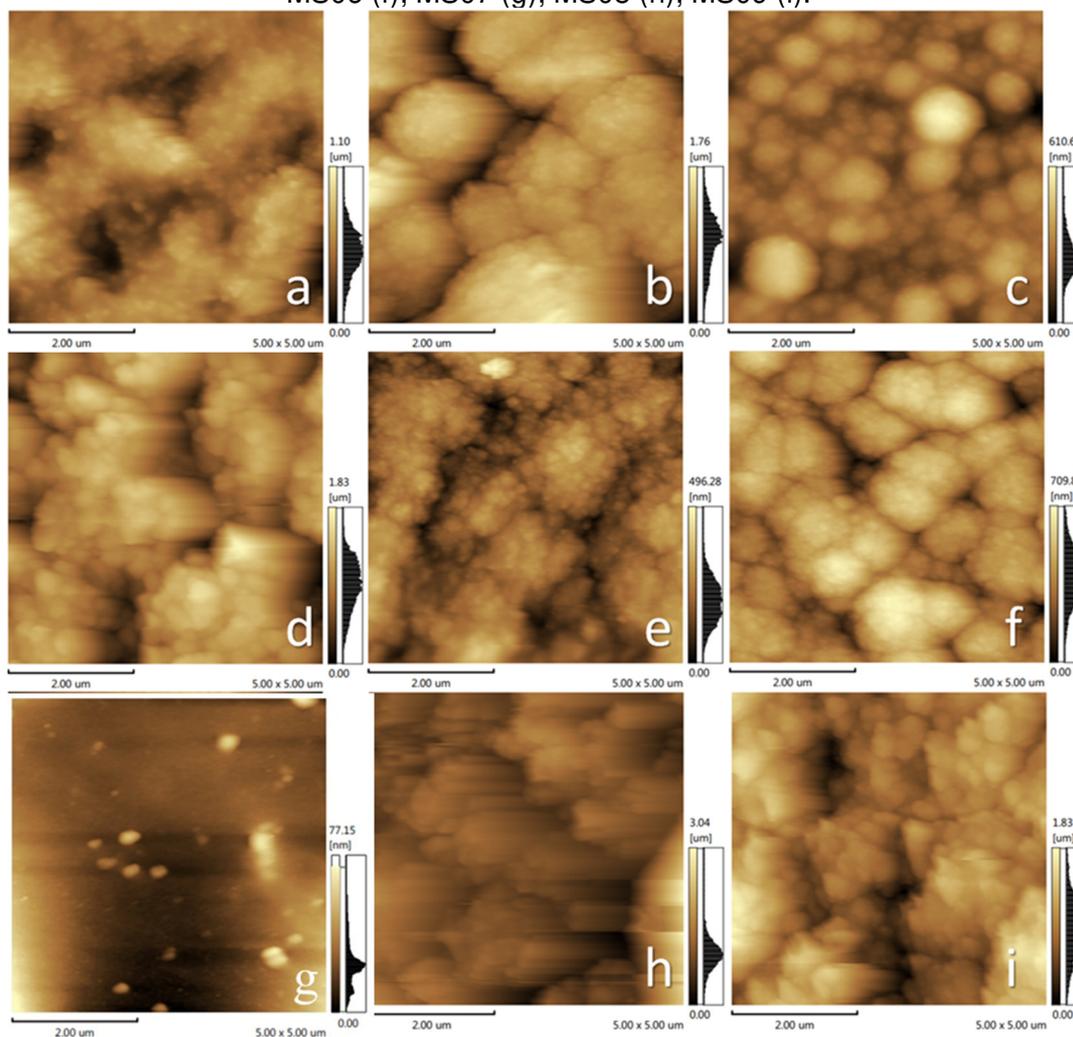
Figura 32 – Imagem de MFA da amostra não tratada.



Fonte: Autoria própria (2022).

Observa-se nas figuras 33(a-d) que a rugosidade (R_z) variou de 600 a 1800nm. Sendo assim, apresentaram resultados de molhabilidade classificados como super-hidrofóbicos, corroborando com James W. Gose et al. (2018). Assim como foi observado nos resultados de MEV, há um aumento de rugosidade dos filmes depositados quando comparados os tempos de 20 e 40 minutos, devido à própria cinética de formação de filmes finos, conforme já discutido neste trabalho. Já para o tempo de 60 minutos, observou-se uma redução da rugosidade para as amostras tratadas na configuração Mistura, devido à formação do filme contínuo. Os valores de rugosidade para as amostras tratadas nessa configuração estão apresentados na tabela 6.

Figura 33 - Imagens MFA das amostras MS01 (a); MS02 (b); MS03 (c); MS04 (d); MS05 (e); MS06 (f); MS07 (g); MS08 (h); MS09 (i).



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 6 - Rugosidade (Rz) das amostras tratadas na configuração Mistura.

Amostra	Rz (nm)
AM00	73,39
MS01	1.100
MS02	1.769
MS03	611
MS04	1829
MS05	496
MS06	709
MS07	548
MS08	3.038
MS09	1.826

Fonte: Autoria própria (2022).

Assim como nos resultados de MEV, por se tratar de um filme com caráter apolar, o efeito da molhabilidade é predominantemente dominado pela característica química da superfície, por isso é possível ter filme com característica super-hidrofóbica mesmo com valores de rugosidade distintos, conforme já foi relatado por (COSTA *et al.*, 2008; DINIZ *et al.*, 2022; MEDEIROS NETO *et al.*, 2020).

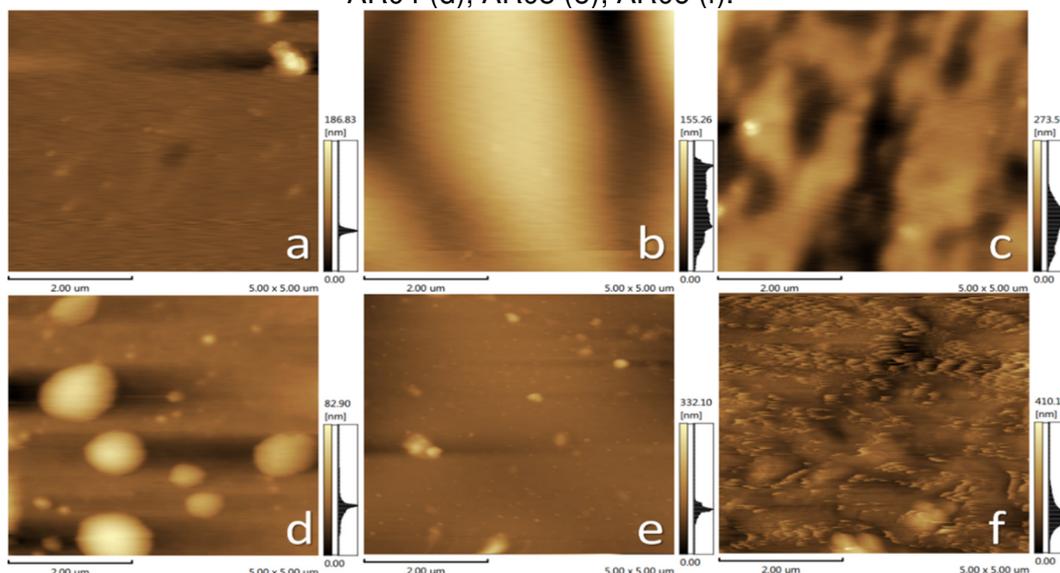
Na Figura 34 estão ilustradas as micrografias obtidas com o auxílio de MFA das amostras tratadas com argônio. Verifica-se que a rugosidade das amostras aumenta à medida que o tempo de tratamento aumenta e, quanto maior corrente, maior rugosidade, conforme se pode ver na tabela 7.

Tabela 7 - Rugosidade (Rz) das amostras tratadas em argônio.

Amostra	Rz (nm)
AM00	73,39
AR01	186,82
AR02	155,11
AR03	273,59
AR04	82,92
AR05	332,13
AR06	410,06

Fonte: Autoria própria (2022).

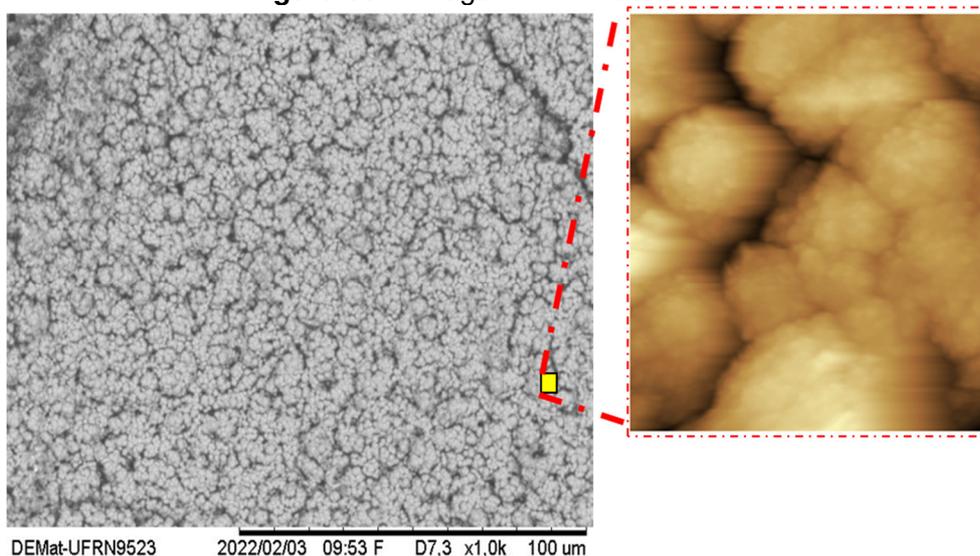
Figura 34 - Imagem MFA das amostras: AR01 (a); AR02 (b); AR03 (c); AR04 (d); AR05 (e); AR06 (f).



Fonte: Autoria própria (2022).

A possível discrepância observada entre esse resultado e o resultado discutido com as análises de MEV é explicada devido à resolução da técnica. Como exemplificado na Figura 35, a MEV analisa uma área maior da amostra, enquanto a MFA analisa uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}$, de forma mais detalhada. Assim, em uma imagem com menor aumento pode-se ter a impressão da mesma região, mas apresentar maior rugosidade. Contudo, ao se analisar a mesma parte com uma técnica capaz de medir em um nível que correlacione com outras propriedades, tem-se uma leitura mais precisa.

Figura 35 – Imagem MEV *versus* MFA.



Fonte: Autoria própria (2022).

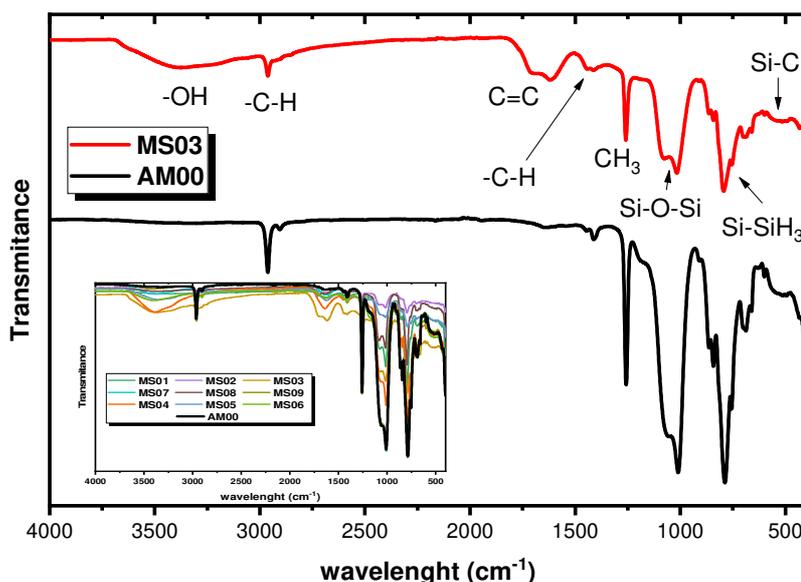
4.4 Análise Química

A composição química das amostras foi analisada através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR). Na Figura 36 está ilustrado o resultado médio que representa o espectro geral de todas as amostras tratadas com a mistura e não tratada. É visto também na figura 36, em escala menor, os resultados do espectro geral de todas as amostras. Verifica-se que há somente diferença em termos de intensidade de bandas entre as amostras tratadas, o que sugere a variação de espessura do filme depositado de acordo com o tempo de tratamento e a corrente.

Alguns autores (Badaro *et al.*, 2020; Medeiros Neto *et al.*, 2020) afirmaram que a técnica de FTIR não é a mais apropriada para quantificar alterações químicas promovidas por tratamento à plasma, entretanto, conforme Badaro *et al.*, (2020); Medeiros Neto *et al.*, (2020), essa técnica pode ser útil para quantificar alterações químicas. Assim, na tabela 8 está representada a porcentagem de cada grupo funcional que compõe as amostras tratadas e não tratadas.

Analisando o FTIR-ATR, na Figura 29 é possível quantificar as bandas através do cálculo relativo das áreas e identificar as ligações que estão sendo dissociadas e formadas (MEDEIROS NETO *et al.*, 2020). Na análise de FTIR, houve surgimento de novos grupos funcionais na estrutura das amostras tratadas comparando com as não tratadas, Tabela 8. Há formações do grupo funcional C=C, grupo de caráter apolar, em destaque nas amostras MS01, MS02, MS03, MS04, MS08 e MS09, que contribui para a super-hidrofobicidade dessas amostras. A MS05 apresenta um percentual de 13,9% para a ligação C=C, considerado alto quando comparada com a amostra não tratada e as demais amostras de caráter hidrofóbico (MS06 e MS07), e possui 44% de hidroxila (OH), sendo este um grupo funcional de caráter polar e que não contribui para hidrofobicidade. Mesmo assim, a molhabilidade dessa amostra mostrou resultado maior entre as três, ver Tabela 4. Tal resultado pode ter sido provocado pela presença alta do grupo funcional C=C. A MS06 apresentou maior resultado de ângulo de contato do que a MS07, devido à rugosidade desta ser maior, conforme nas tabelas 4 e 5. Ao observar as imagens do MEV, Figura 36, identifica-se essas características aqui descritas.

Figura 36 – FTIR da amostra não tratada (AM00) e a amostra tratada (MS03).



Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 8 – Porcentagens relativas obtidas pelo FTIR.

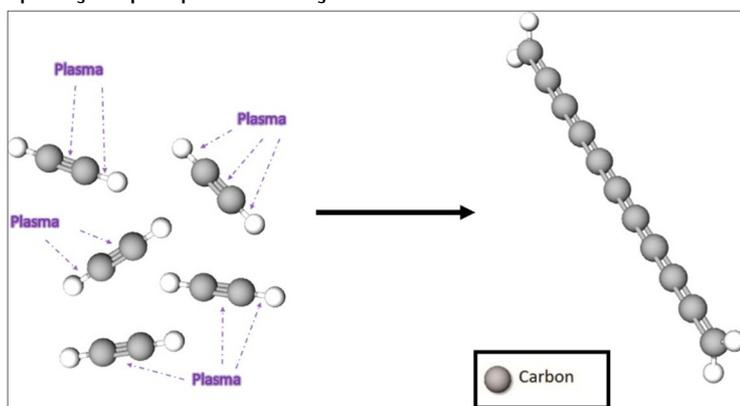
	Região	X1	X2	AM00	MS01	MS02	MS03	MS04	MS05	MS06	MS07	MS08	MS09
OMS (%)	Si-C	635	717	4,3	3,3	2,3	1,4	2,4	1,7	3,6	1,4,6	2,3	3,8
	Si-CH ₃	719	882	23,7	25,0	15,2	15,4	15,7	11,5	21,2	30,3	18,6	22,5
	Si-O-Si	932	1201	60,0	51,4	35,7	32,7	40,9	23,0	53,6	32,3	50,6	57,6
	CH ₃	1217	1298	6,2	5,3	4,7	3,8	3,7	2,4	5,4	2,7	5,6	6,1
	-C-H	1344	1493	1,2	1,8	2,0	2,6	1,6	3,0	1,3	1,7	2,4	1,3
	C=C	1505	1811	1,4	6,6	12,5	16,9	8,4	13,9	2,4	14,8	8,9	1,8
	C-H	2806	3007	3,3	2,3	1,7	3,2	1,1	0,5	2,7	1,7	3,4	3,4
	-OH	3017	3689	0,0	4,2	25,9	24,1	26,3	44,0	9,7	15	8,2	3,5
	Soma			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Fonte: Autoria própria (2022).

Correlacionando os resultados de molhabilidade e a análise química para as amostras tratadas na configuração Mistura, é possível constatar que as amostras que apresentaram a formação de grupos funcionais de caráter apolar, como o grupo C=C, foram caracterizadas como super-hidrofóbicos. A adição desse grupo funcional se deve exclusivamente ao processo de deposição por polimerização de filme fino derivado do acetileno, conforme ilustrado no esquema (Figura 37). Destaca-se que a presença do cloro não foi possível ser detectada devido à precisão da técnica de FTIR,

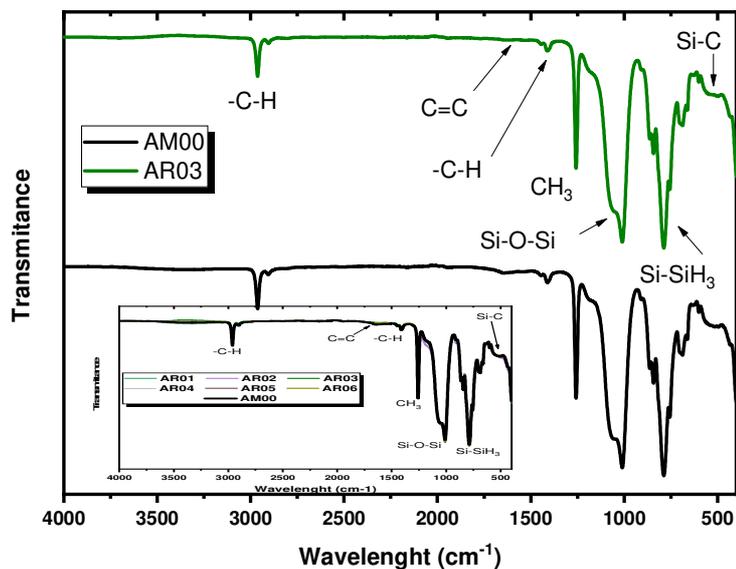
bem como a quantidade de cloro presente nas amostras, conforme apresentou Diniz; De Souza; Neto; Menezes; De Souza; Ortiz; Costa; De Bessa; Feitor (2022).

Figura 37 – Esquema da adição do grupo funcional (C=C) pelo processo de deposição por polimerização de filme fino derivado do acetileno.



Fonte: Diniz *et al.*(2022).

Na Figura 38 estão ilustrados os resultados da FTIR-ATR para as amostras tratadas com argônio. Assim como para as amostras tratadas com a mistura, não há variação entre as amostras tratadas e não tratadas, a não ser em termos de intensidade das bandas de energia. Ao observar a tabela 9, nota-se que não há diferença quando se compara as amostras tratadas e a não tratada, o que sugere que a erosão de material que ocorre durante o tratamento na configuração argônio não é seletiva a determinados grupos funcionais. Assim, o efeito do aumento da molhabilidade está relacionado somente à rugosidade superficial das amostras, apoiado, nesse caso, na teoria de Cassier-Baxter Liravi; Pakzad; Moosavi; Nouri-Borujerdi (2020).

Figura 38 - FTIR da amostra não tratada (AM00) e a amostra tratada (AR03)

Fonte: Autoria própria (2022).

Tabela 9 - FTIR das amostras tratadas na configuração argônio.

	Região	X1	X2	AM00	AR01	AR02	AR03	AR04	AR05	AR06
AR (%)	Si-C	635	717	4,3	3,7	4,0	4,0	2,2	3,7	3,9
	Si-CH ₃	719	882	23,7	22,5	23,4	24,4	35,6	23,6	24,3
	Si-O-Si	932	1201	60,0	58,1	59,0	61,1	50,1	60,9	60,9
	CH ₃	1217	1298	6,2	5,8	5,3	6,4	5,3	6,2	6,1
	-C-H	1344	1493	1,2	1,2	1,5	1,0	1,2	1,5	1,2
	C=C	1505	1811	1,4	1,3	1,2	0,0	1,7	0,9	0,3
	C-H	2806	3007	3,3	7,3	5,7	3,1	2,7	3,2	3,5
	-OH	3017	3689	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0
	Soma			100	100	100	100	100	100	100

Fonte: Autoria própria (2022).

4.5 Análise da redução de Arrasto

Inicialmente é visto na tabela 10 o número de Reynolds calculado através da equação 9 em conjunto com as medições colhidas no teste de redução de arrasto avaliada com reômetro antes e após modificação física à plasma para o argônio e deposição da mistura (argônio, acetileno e clorofórmio).

Tabela 10 - Cálculo do número de Reynolds.

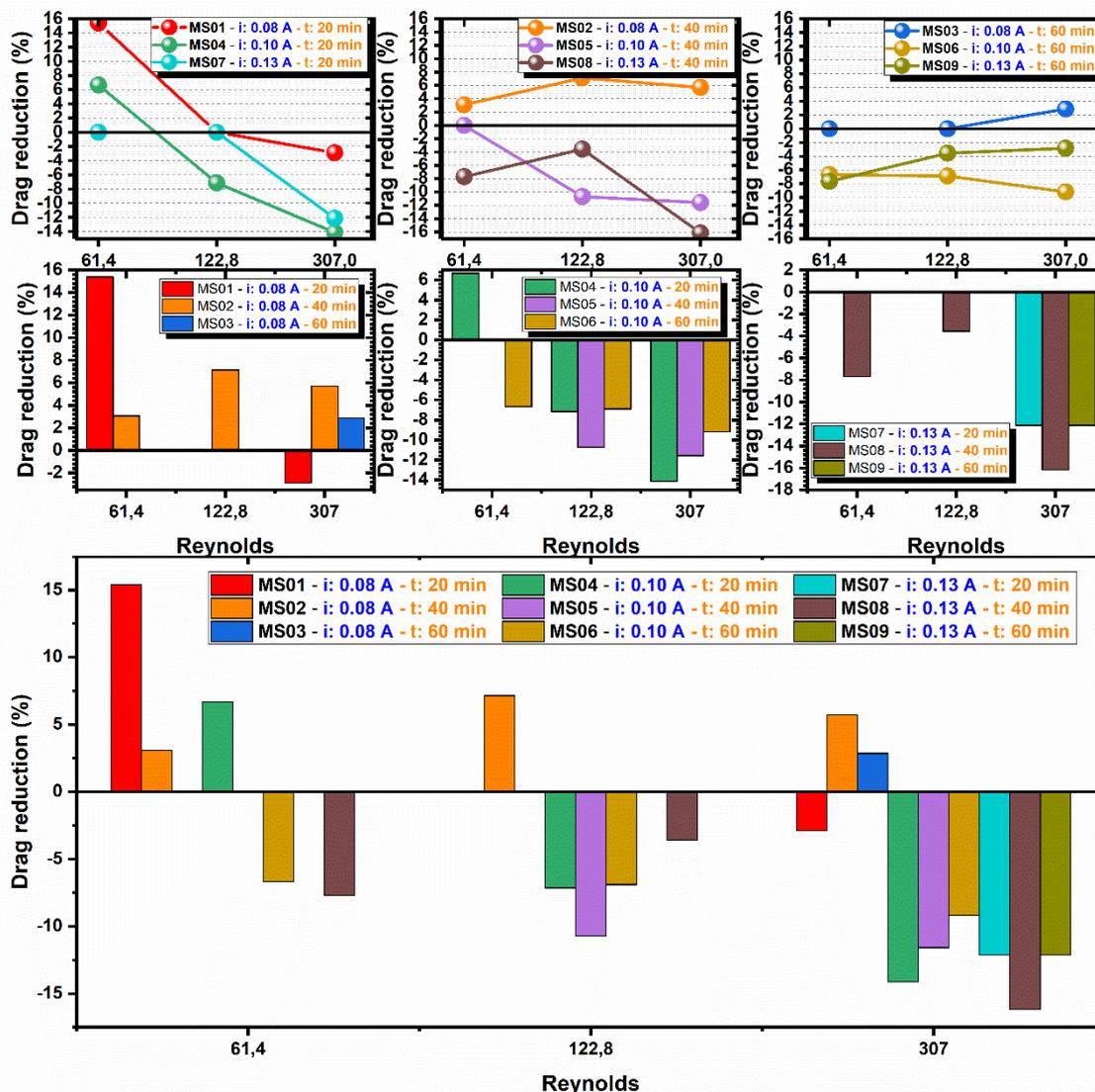
Rotação (rpm)	Densidade (kg/m³)	Viscosidade Cinemática (m²/s)	Rotação Angular (rad/s)	Raio Splingle (mm)	Raio do Tanque (m)	Re
50	997	8,970E ⁻⁰⁷	5,24	8,25	9,525	61,4
100	997	8,970E ⁻⁰⁷	10,47	8,25	9,525	122,8
250	997	8,970E ⁻⁰⁷	26,18	8,25	9,525	307,0

Fonte: Autoria própria (2022).

Assim como pode ser visto na tabela 10, os números de Reynolds obtidos apresentaram características de escoamento laminar para as três rotações utilizadas. Sabe-se que é o número Reynolds Clássico

Os resultados de redução de arrasto (RA) das amostras tratadas na configuração Mistura estão ilustrados na Figura 39. Analisando os dados, nota-se que os melhores resultados são para as amostras tratadas com a menor corrente (0,08 A). Contudo, é possível observar que à medida que a amostra foi submetida a um escoamento com maior número de Reynolds (R) a RA diminuía. A relação do tempo de tratamento com a redução de arrasto para as amostras tratadas com a corrente de 0,08A mostra que para amostras tratadas em 40min o efeito de RA é estável, mesmo variando o número de Reynolds. Esse fator pode ser explicado devido à composição química da amostra, bem como a cinética de formação do filme depositado. Conforme visto nas análises de MEV (Figura 29), com 40 minutos de tratamento não houve formação de filme contínuo e sim a formação de aglomerados sobre a superfície das amostras.

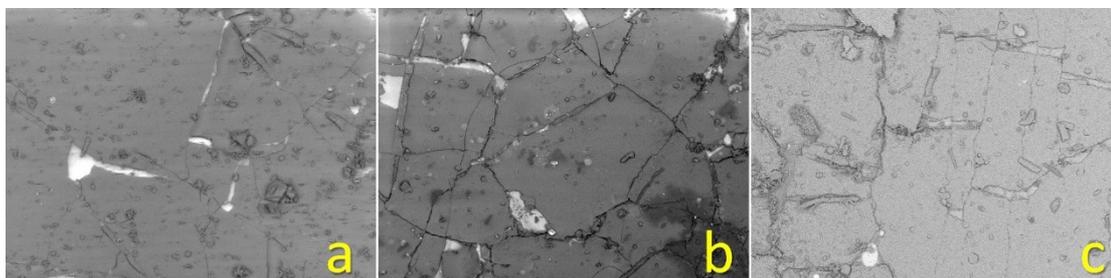
Figura 39 - RA das amostras da configura Mistura.



Fonte: Autoria própria (2022).

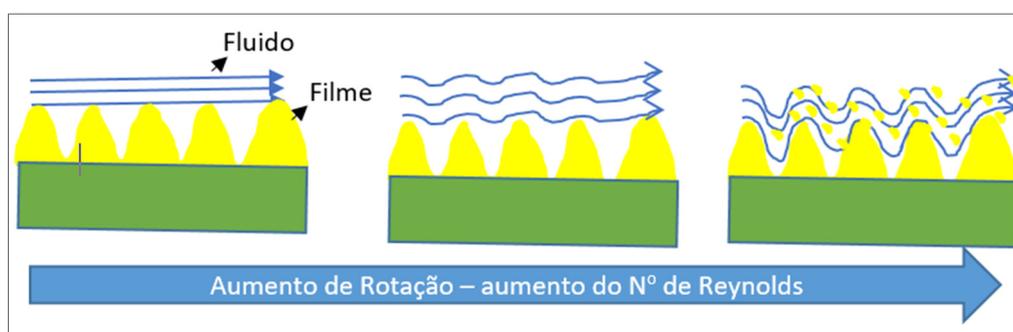
Na Figura 40 verifica-se que, para o tempo de tratamento de 60 minutos em todas as correntes de tratamento, os filmes, apesar de serem mais densos e de caráter contínuo, apresentam trincas em sua extensão. Esse fato está relacionado à diferença de elasticidade entre o filme depositado e o substrato, Sylgard® 184. Conforme relatado por (PENG; CHEN, 2015; ZHAO, S. *et al.*, 2022), filmes com coeficiente de elasticidade diferente do substrato apresentam trincas e com isso prejudicam a continuidade das propriedades desejadas com a deposição de filmes. Com isso, à medida que se aumenta o tempo de tratamento, tem-se um filme mais denso, e ao ser submetido a um torque maior no escoamento, tende-se a arrancar o filme e, com isso, diminuir a RA, conforme proposto na ilustração da Figura 41.

Figura 40 – Imagens de trincas o tratamento de 60 minutos nas três correntes utilizadas.



Fonte: Autoria própria (2022).

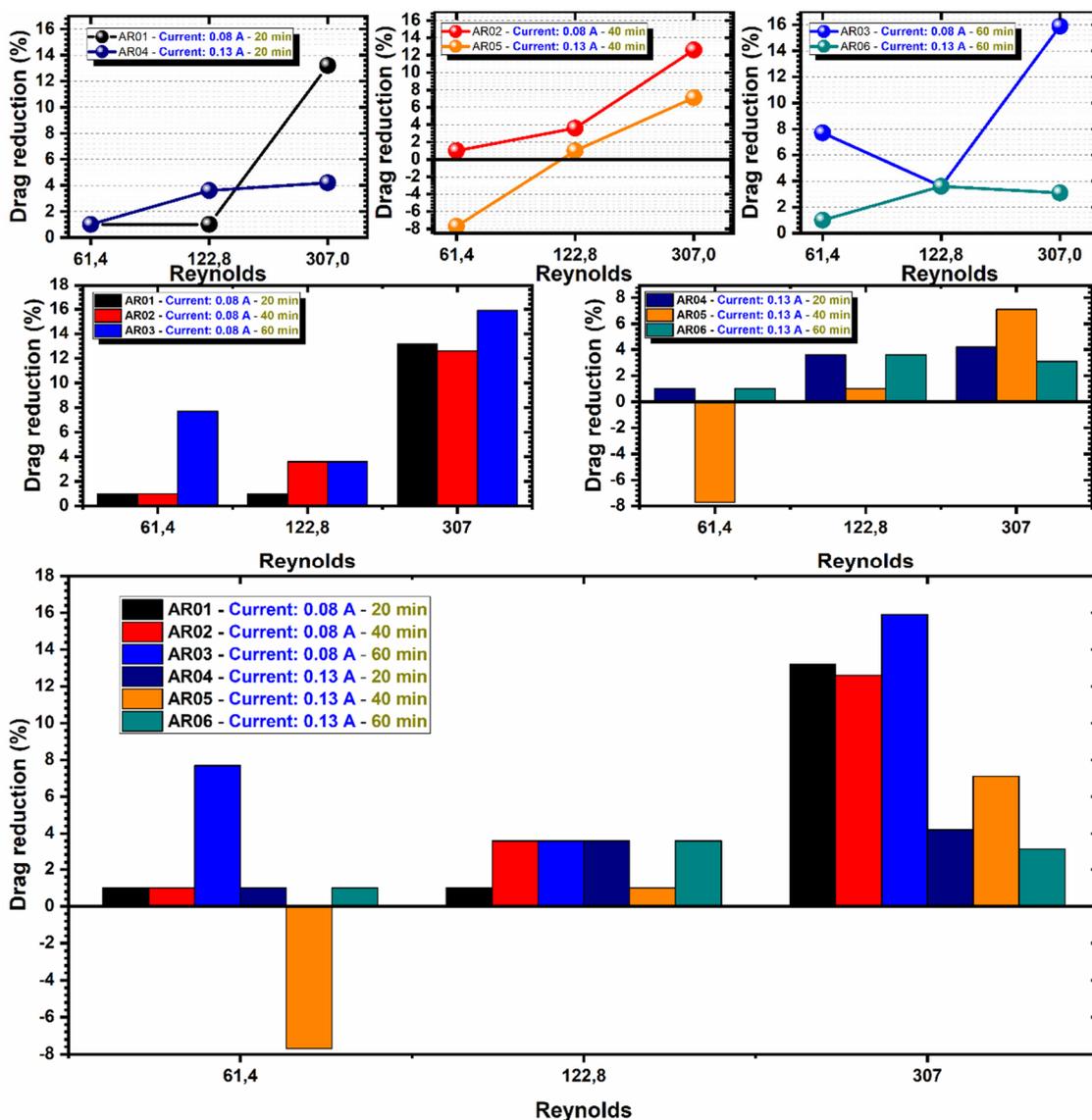
Figura 41 – Ilustração da redução de arrasto.



Fonte: Autoria própria (2022).

Para as amostras tratadas com argônio, os resultados de RA são apresentados na Figura 42. Na configuração desse tratamento, assim como já foi provado, houve somente a modificação de superfície física, como, por exemplo, erosão da superfície, o que gerou a alteração da rugosidade do material. É possível verificar que RA aumenta à medida que aumenta o tempo de tratamento, contudo, para menor corrente têm-se os melhores resultados da redução de arrasto. Ou seja, no tratamento, a plasma utilizando maior corrente originou maior rugosidade superficial, onde para a corrente de 0,08A tem-se o estado de Cassie-Baxter, enquanto que para as correntes de 0,13A há uma transição para o estado de Wenzel.

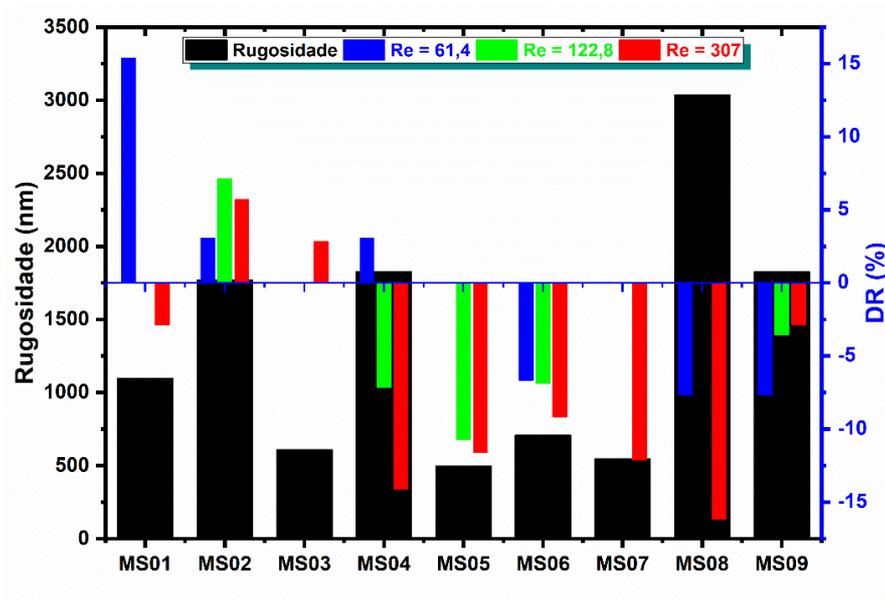
Figura 42 - RA das amostras tratadas com argônio.



Fonte: Autoria própria (2022).

Como se sabe, o ângulo de contato, velocidade de deslizamento, hidrostático/pressão hidrodinâmica e rugosidade da superfície podem afetar a magnitude da RA, onde a superfície super-hidrofóbica não pode ser alcançada apenas por materiais de baixa energia superficial Liravi *et al.* (2020). Observa-se que uma combinação da superfície áspera e a estrutura química são necessárias para obter um efeito super-hidrofóbico de superfície. A Figura 43 mostra a combinação da rugosidade da superfície, estrutura química das amostras tratadas com a mistura e RA. Como pode ser visto, as barras em preto representam os valores da rugosidade das amostras das soluções.

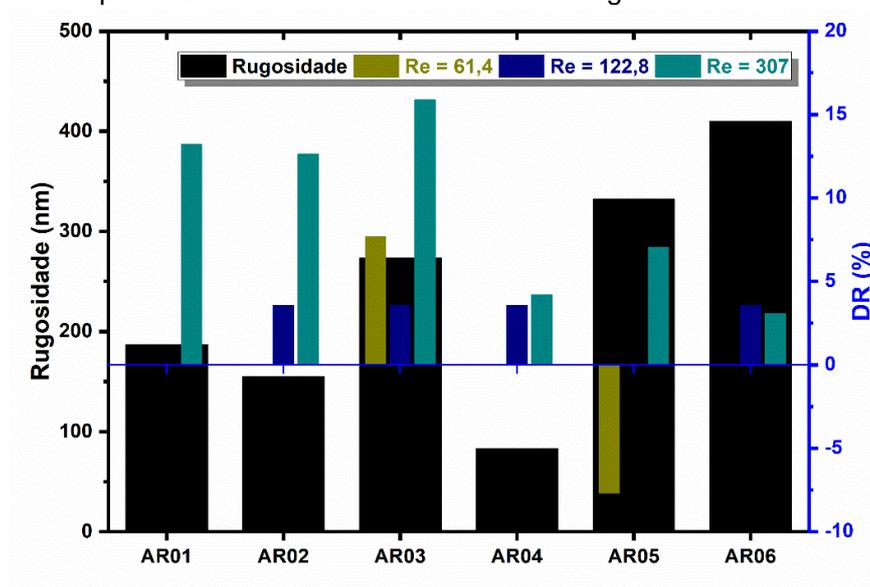
Figura 43 – Combinação da rugosidade da superfície e estrutura química para RA das amostras tratadas com a mistura.



Fonte: Autoria própria (2022).

Nos tratamentos com o argônio, a combinação da rugosidade e molhabilidade promoveu melhores resultados na redução arrasto (Figura 44).

Figura 44 - Combinação da rugosidade da superfície e estrutura química para RA das amostras tratadas com argônio.



Fonte: Autoria própria (2022).

As amostras do tipo tubos de Sylgard® 184 tratadas com a mistura proporcionaram um aumento da RA de 16% para um Reynolds de 61,4 (escoamento

laminar). Ou seja, as alterações significativas na morfologia da superfície plana, nas estruturas hierárquicas e redução na perda de carga nos tubos do polímero.

No estudo da espessura subcamada viscosa, compara-se com a rugosidade das amostras. A tabela 11 apresenta os resultados da espessura da subcamada viscosa para diferentes números de Reynolds. Conforme pode ser visto nessa tabela, à medida que o número de Reynolds cresce há uma diminuição da espessura da subcamada viscosa. O objetivo do cálculo da espessura da subcamada viscosa foi compará-la com a rugosidade da mistura da solução e das amostras do argônio. Porém, os valores obtidos foram em torno de 1000 vezes maiores. Assim, pode-se dizer que a superfície do tubo de silicone é um tubo liso e não se tem um regime de escoamento completamente rugoso, conforme apresentado pelo diagrama de Moody. Mesmo assim, pode-se apresentar o fenômeno da redução de arrasto num tubo liso dentro de um escoamento laminar.

Tabela 11 - Resultados da espessura da subcamada viscosa para diferentes Reynolds.

Re	Velocidade de Atrito (u^*)	Espessura da subcamada viscosa (μm)
61,4	0,004739	946
122,8	0,006956	645
307,0	0,013576	330

Fonte: Autoria própria (2022).

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se:

As amostras tratadas 0,08A por plasma utilizando a mistura (Acetileno+Argônio+Clorofórmio) nas configurações utilizadas de variação de corrente e tempo de tratamento apresentaram molhabilidade características de superfícies super-hidrofóbica. Esse filme depositado na superfície do Sylgard possui caráter apolar e assim não apresenta afinidade com líquidos polares.

As amostras tratadas na configuração com argônio apresentaram caráter hidrofóbico. Tal tratamento provocou erosão sobre a superfície do material imerso em plasma, promovendo, assim, aumento na rugosidade superficial, fator que contribui para a redução de arrasto.

O efeito da hidrofobidade foi comprovado com a redução de arrasto na modificação das superfícies tratadas à plasma nas duas configurações. A superfície super-hidrofóbica do sylgard tratado à plasma conseguiu ser uma superfície redutora de arrasto no escoamento laminar, o que anteriormente só era possível para o escoamento turbulento.

REFERÊNCIAS

AKISHEV, Y.; GRUSHIN, M.; DYATKO, N.; KOCHETOV, I.; NAPARTOVICH, A.; TRUSHKIN, N.; DUC, T. M.; DESCOURS, S. Studies on cold plasma–polymer surface interaction by example of PP-and PET-films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 23, p. 235203, 2008. IOP Publishing.

ALMEIDA, E. O. DE. Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco de cátodo oco. , 2008. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

BADARO, A. D. DA S.; SOUSA, R.; NAEEM, M.; LIBÓRIO, M. S.; SANTOS, R. S. M. DOS; DE SOUZA, F. CAMARA; COSTA, T.; FEITOR, M.; IQBAL, J. Surface modification of PET fabric by plasma pre-treatment for long-lasting permethrin deposition. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 31, n. 10, p. 2229–2238, 2020.

BITAR, R.; ASADIAN, M.; VAN VREKHEM, S.; COOLS, P.; DECLERCQ, H.; MORENT, R.; DE GEYTER, N. Local plasma activation of PS films with a defined design for biomedical use. **Surface and Coatings Technology**, v. 350, p. 985–996, 2018. Elsevier.

BIXLER, G. D.; BHUSHAN, B. Fluid drag reduction with shark-skin riblet inspired microstructured surfaces. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 36, p. 4507–4528, 2013. Wiley Online Library.

BREME, F.; BUTTSTAEDT, J.; EMIG, G. Coating of polymers with titanium-based layers by a novel plasma-assisted chemical vapor deposition process. **Thin Solid Films**, v. 377–378, p. 755–759, 2000.

CASSIE, A. B. D. Contact angles. **Discussions of the Faraday society**, v. 3, p. 11–16, 1948. Royal Society of Chemistry.

CHO, D.; CHEN, S.; JEONG, Y.; JOO, Y. L. Surface hydro-properties of electrospun fiber mats. **Fibers and Polymers**, v. 16, n. 7, p. 1578–1586, 2015. Springer.

COSTA, T. H. C.; FEITOR, M. C.; ALVES JUNIOR, C.; BEZERRA, C. M. Caracterização de filmes de poliéster modificados por plasma de O₂ a baixa pressão. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 13, n. 1, p. 65–76, 2008.

DEAN, B.; BHUSHAN, B. Shark-skin surfaces for fluid-drag reduction in turbulent flow: a review. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1929, p. 4775–4806, 2010. The Royal Society Publishing.

DEL CACHO, V. D. Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica. , 2010. Universidade de São Paulo.

DESMET, T.; MORENT, R.; DE GEYTER, N.; LEYS, C.; SCHACHT, E.; DUBRUEL, P. Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review. **Biomacromolecules**, v. 10, n. 9, p. 2351–2378, 2009. ACS Publications.

DI MUNDO, R.; BOTTIGLIONE, F.; NOTARNICOLA, M.; PALUMBO, F.; PASCAZIO, G. Plasma-textured teflon: Repulsion in air of water droplets and drag reduction underwater. **Biomimetics**, v. 2, n. 1, p. 1, 2017. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

DINIZ, G. F.; DE SOUZA, I. A.; NETO, J. F. DE M.; MENEZES, A. W.; DE SOUZA, J. A.; ORTIZ, J.; COSTA, T. H. DE C.; DE BESSA, K. L.; FEITOR, M. C. Investigation of the Drag-Reduction Phenomenon on Plasma-Modified Surface. **Symmetry**, v. 14, n. 3, 2022.

DORRAKI, N.; SAFA, N. N.; JAHANFAR, M.; GHOMI, H.; RANAIEI-SIADAT, S.-O. Surface modification of chitosan/PEO nanofibers by air dielectric barrier discharge plasma for acetylcholinesterase immobilization. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 940–947, 2015. Elsevier.

DU, P.; WEN, J.; ZHANG, Z.; SONG, D.; OUAHSINE, A.; HU, H. Maintenance of air layer and drag reduction on superhydrophobic surface. **Ocean Engineering**, v. 130, n. November 2016, p. 328–335, 2017. Elsevier.

EGGHE, T.; COOLS, P.; VAN GUYSE, J. F. R.; ASADIAN, M.; KHALENKOW, D.; NIKIFOROV, A.; DECLERCQ, H.; SKIRTACH, A. G.; MORENT, R.; HOOGENBOOM, R. Water-stable plasma-polymerized N, N-dimethylacrylamide coatings to control cellular adhesion. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 2, p. 2116–2128, 2019. ACS Publications.

FERREIRA, J. P. M. Tensão superficial—sua natureza e efeitos. **Química, Boletim da SPQ**, v. 93, p. 43–48, 2004.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. Introdução à Mecânica dos Fluidos, 5ª edição. **LTC Editora**, 2001.

GERENSER, L. J. X-Ray photoemission study of plasma modified polyethylene surfaces. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 303–318, 1987. Taylor & Francis.

GHOBEIRA, R.; ASADIAN, M.; VERCRUYSE, C.; DECLERCQ, H.; DE GEYTER, N.; MORENT, R. Wide-ranging diameter scale of random and highly aligned PCL fibers electrospun using controlled working parameters. **Polymer**, v. 157, p. 19–31, 2018. Elsevier.

GHOBEIRA, R.; PHILIPS, C.; LIEFOOGHE, L.; VERDONCK, M.; ASADIAN, M.; COOLS, P.; DECLERCQ, H.; DE VOS, W. H.; DE GEYTER, N.; MORENT, R. Synergetic effect of electrospun PCL fiber size, orientation and plasma-modified surface chemistry on stem cell behavior. **Applied Surface Science**, v. 485, p. 204–221, 2019. Elsevier.

GYR, A.; BEWERSDORFF, H.-W. **Drag reduction of turbulent flows by additives**. Springer Science & Business Media, 2013.

HU, H.; WEN, J.; BAO, L.; JIA, L.; SONG, D.; SONG, B.; PAN, G.; SCARAGGI, M.; DINI, D.; XUE, Q. Significant and stable drag reduction with air rings confined by alternated superhydrophobic and hydrophilic strips. **Science advances**, v. 3, n. 9, p. e1603288, 2017. American Association for the Advancement of Science.

HU, Z.; MA, F.; LIU, L.; ZENG, Z.; YI, J.; LI, Q. Fluorine-free superhydrophobic coating with mechanical interlocking and high corrosion resistance. **Progress in Organic Coatings**, v. 168, p. 106871, 2022. Elsevier.

JELÍNEK, P.; POLÁŠKOVÁ, K.; JENÍK, F.; JENÍKOVÁ, Z.; DOSTÁL, L.; DVOŘÁKOVÁ, E.; CERMAN, J.; ŠOURKOVÁ, H.; BURŠÍKOVÁ, V.; ŠPATENKA, P. Effects of additives on atmospheric pressure gliding arc applied to the modification of polypropylene. **Surface and Coatings Technology**, v. 372, p. 45–55, 2019. Elsevier.

JURAK, M.; WIĄCEK, A. E.; MROCZKA, R.; ŁOPUCKI, R. Chitosan/phospholipid coated polyethylene terephthalate (PET) polymer surfaces activated by air plasma. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, p. 155–164, 2017. Elsevier.

KIM, D. H.; KIM, S.; PARK, S. R.; FANG, N. X.; CHO, Y. T. Shape-Deformed Mushroom-like Reentrant Structures for Robust Liquid-Repellent Surfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 28, p. 33618–33626, 2021. ACS Publications.

KIM, S.; CHO, H.; HWANG, W. Simple fabrication method of flexible and

translucent high-aspect ratio superhydrophobic polymer tube using a repeatable replication and nondestructive detachment process. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 975–981, 2019. Elsevier.

LI, L.; ZHU, J.; ZHI, S.; LIU, E.; WANG, G.; ZENG, Z.; ZHAO, W.; XUE, Q. Study of adhesion and friction drag on a rough hydrophobic surface: Sandblasted aluminum. **Physics of Fluids**, v. 30, n. 7, p. 71903, 2018. AIP Publishing LLC.

LI, X.-M.; REINHOUDT, D.; CREGO-CALAMA, M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 8, p. 1350, 2007. The Royal Society of Chemistry.

LI, Z.; MARLENA, J.; PRANANTYO, D.; NGUYEN, B. L.; YAP, C. H. A porous superhydrophobic surface with active air plastron control for drag reduction and fluid impalement resistance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 27, p. 16387–16396, 2019. Royal Society of Chemistry.

LI, Z.; NGUYEN, B. L.; CHENG, Y. C.; XUE, J.; MACLAREN, G.; YAP, C. H. Durable, flexible, superhydrophobic and blood-repelling surfaces for use in medical blood pumps. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 39, p. 6225–6233, 2018. Royal Society of Chemistry.

LIBÓRIO, M. S.; PRAXEDES, G. B.; LIMA, L. L. F.; NASCIMENTO, I. G.; SOUSA, R. R. M.; NAEEM, M.; COSTA, T. H.; ALVES, S. M.; IQBAL, J. Surface modification of M2 steel by combination of cathodic cage plasma deposition and magnetron sputtered MoS₂-TiN multilayer coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 384, n. December 2019, p. 125327, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125327>>. .

LIN, Y.-T.; TING, Y.-S.; CHEN, B.-Y.; CHENG, Y.-W.; LIU, T.-Y. Bionic shark skin replica and zwitterionic polymer brushes functionalized PDMS membrane for anti-fouling and wound dressing applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 391, p. 125663, 2020. Elsevier.

LIRAVI, M.; PAKZAD, H.; MOOSAVI, A.; NOURI-BORUJERDI, A. A comprehensive review on recent advances in superhydrophobic surfaces and their applications for drag reduction. **Progress in Organic Coatings**, v. 140, p. 105537, 2020. Elsevier.

LIU, Y.; GU, H.; JIA, Y.; LIU, J.; ZHANG, HAO; WANG, R.; ZHANG, B.; ZHANG, HEPENG; ZHANG, Q. Design and preparation of biomimetic polydimethylsiloxane (PDMS) films with superhydrophobic, self-healing and drag reduction properties via replication of shark skin and SI-ATRP. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, p. 318–328, 2019. Elsevier.

LIU, Y.; ZHANG, H.; WANG, P.; HE, Z.; DONG, G. 3D-printed bionic superhydrophobic surface with petal-like microstructures for droplet manipulation, oil-water separation, and drag reduction. **Materials & Design**, p. 110765, 2022. Elsevier Ltd.

LV, F. Y.; ZHANG, P. Drag reduction and heat transfer characteristics of water flow through the tubes with superhydrophobic surfaces. **Energy Conversion and Management**, v. 113, p. 165–176, 2016. Elsevier.

LYU, S.; NGUYEN, D. C.; KIM, D.; HWANG, W.; YOON, B. Experimental drag reduction study of super-hydrophobic surface with dual-scale structures. **Applied Surface Science**, v. 286, p. 206–211, 2013. Elsevier.

MAGHSOUDI, K.; VAZIRINASAB, E.; MOMEN, G.; JAFARI, R. Icephobicity and durability assessment of superhydrophobic surfaces: The role of surface roughness and the ice adhesion measurement technique. **Journal of Materials Processing**

Technology, v. 288, p. 116883, 2021. Elsevier.

MORENT, R.; DE GEYTER, N.; GENGEMBRE, L.; LEYS, C.; PAYEN, E.; VAN VLIERBERGHE, S.; SCHACHT, E. Surface treatment of a polypropylene film with a nitrogen DBD at medium pressure. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 43, n. 3, p. 289–294, 2008. EDP Sciences.

MORENT, R.; DE GEYTER, N.; TRENTESAUX, M.; GENGEMBRE, L.; DUBRUEL, P.; LEYS, C.; PAYEN, E. Influence of discharge atmosphere on the ageing behaviour of plasma-treated polylactic acid. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 30, n. 4, p. 525–536, 2010. Springer.

NASCIMENTO, I. O. Caracterização do efeito da corrente e temperatura na estequiometria dos filmes finos de TiN depositados por Gaiola catódica e Magnetron sputtering. , p. 126f, 2017.

NETO, J. F. DE M.; DE SOUZA, I.; FEITOR, M. C.; TARGINO, T. G.; DINIZ, G. F.; LIBÓRIO, M. S.; SOUSA, R. R. M.; COSTA, T. H. DE C. Study of High-Density Polyethylene (HDPE) Kinetics Modification Treated by Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma. **Polymers**, v. 12, n. 10, 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/12/10/2422>>. .

NIU, C.; LIU, Y.; SHANG, D.; QIN, Q.; LIU, W. Hydrodynamic noise reduction mechanism of a superhydrophobic surface with different slip velocities. **Journal of Sound and Vibration**, p. 116976, 2022. Elsevier.

PACHCHIGAR, V.; RANJAN, M.; SOORAJ, K. P.; AUGUSTINE, S.; KUMAWAT, D.; TAHILIANI, K.; MUKHERJEE, S. Self-cleaning and bouncing behaviour of ion irradiation produced nanostructured superhydrophobic PTFE surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 420, n. April, p. 127331, 2021. Elsevier B.V.

PAKZAD, H.; LIRAVI, M.; MOOSAVI, A.; NOURI-BORUJERDI, A.; NAJAFKHANI, H. Fabrication of durable superhydrophobic surfaces using PDMS and beeswax for drag reduction of internal turbulent flow. **Applied Surface Science**, v. 513, n. November 2019, p. 145754, 2020. Elsevier.

PENG, Z.; CHEN, S. Effect of bending stiffness on the peeling behavior of an elastic thin film on a rigid substrate. **Physical Review E**, v. 91, n. 4, p. 42401, 2015. APS.

QIN, L.; HAFEZI, M.; YANG, H.; DONG, G.; ZHANG, Y. Constructing a dual-function surface by microcasting and nanospraying for efficient drag reduction and potential antifouling capabilities. **Micromachines**, v. 10, n. 7, 2019.

RUZI, M.; CELIK, N.; ONSSES, M. S. Superhydrophobic coatings for food packaging applications: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 32, p. 100823, 2022. Elsevier.

SHAO, Y.; ZHAO, J.; FAN, Y.; WAN, Z.; LU, L.; ZHANG, Z.; MING, W.; REN, L. Shape memory superhydrophobic surface with switchable transition between “Lotus Effect” to “Rose Petal Effect”. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, n. September 2019, p. 122989, 2020. Elsevier.

SHIRTCLIFFE, N. J.; MCHALE, G.; NEWTON, M. I.; ZHANG, Y. Superhydrophobic copper tubes with possible flow enhancement and drag reduction. **ACS applied materials & interfaces**, v. 1, n. 6, p. 1316–1323, 2009. ACS Publications.

SU, X.; LI, H.; LAI, X.; ZHANG, L.; LIAO, X.; WANG, J.; CHEN, Z.; HE, J.; ZENG, X. Dual-functional superhydrophobic textiles with asymmetric roll-down/pinned states for water droplet transportation and oil–water separation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 4, p. 4213–4221, 2018. ACS Publications.

TABAEI, P. S. E.; ASADIAN, M.; GHOBEIRA, R.; COOLS, P.; THUKKARAM, M.; DERAKHSHANDEH, P. G.; ABEDNATANZI, S.; VAN DER VOORT, P.; VERBEKEN, K.; VERCRUYSSSE, C. Combinatorial effects of coral addition and plasma treatment on the properties of chitosan/polyethylene oxide nanofibers intended for bone tissue engineering. **Carbohydrate Polymers**, v. 253, p. 117211, 2021. Elsevier.

TABAEI, P. S. E.; GHOBEIRA, R.; COOLS, P.; REZAEI, F.; NIKIFOROV, A.; MORENT, R.; DE GEYTER, N. Comparative study between in-plasma and post-plasma chemical processes occurring at the surface of UHMWPE subjected to medium pressure Ar and N₂ plasma activation. **Polymer**, v. 193, p. 122383, 2020. Elsevier.

TURRI, R. G.; AMORIM, M. K. M.; HADICH, T. V.; FERNANDES, I. C.; FERNANDES, G. F.; ROSSI, D.; RANGEL, E. C.; DURRANT, S. F. Effects of aging on chlorinated plasma polymers. **Materials Research**, v. 20, n. 4, p. 862–865, 2017.

WHITE, F. M. Fluid Mechanics, in SI Units. , 2016. McGraw-Hill New York.

WU, Y.; DU, J.; LIU, G.; MA, D.; JIA, F.; KLEMEŠ, J. J.; WANG, J. A review of self-cleaning technology to reduce dust and ice accumulation in photovoltaic power generation using superhydrophobic coating. **Renewable Energy**, 2021. Elsevier.

XU, S.; WANG, Q.; WANG, N. Eco-friendly fabrication of superhydrophobic surface with anti-corrosion by transferring dendrite-like structures to aluminum substrate. **Colloids and Surfaces A**, v. 595, n. March, p. 124719, 2020. Elsevier.

YU, C.; LIU, MENGFEI; ZHANG, C.; YAN, H.; ZHANG, M.; WU, Q.; LIU, MINGJIE; JIANG, L. Bio-inspired drag reduction: from nature organisms to artificial functional surfaces. **Giant**, v. 2, p. 100017, 2020. Elsevier.

ZHANG, M.; MA, L.; WANG, Q.; HAO, P.; ZHENG, X. Wettability behavior of nanodroplets on copper surfaces with hierarchical nanostructures. **Colloids and Surfaces A**, v. 604, n. May, p. 125291, 2020. Elsevier.

ZHANG, X.; LIU, S.; SALIM, A.; SEEGER, S. Hierarchical structured multifunctional self-cleaning material with durable superhydrophobicity and photocatalytic functionalities. **Small**, v. 15, n. 34, p. 1901822, 2019. Wiley Online Library.

ZHANG, X.; SI, Y.; MO, J.; GUO, Z. Robust micro-nanoscale flowerlike ZnO/epoxy resin superhydrophobic coating with rapid healing ability. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1152–1159, 2017. Elsevier.

ZHAO, S.; ZHANG, J.; LI, Y.; LIU, H.; WANG, B.; ZHAO, M. An indentation method for determining the film thickness, Young's modulus, and hardness of bilayer materials. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 55, n. 27, p. 274002, 2022. IOP Publishing.

ZHU, Y.; YANG, F.; GUO, Z. Bioinspired surfaces with special micro-structures and wettability for drag reduction: which surface design will be a better choice? **Nanoscale**, v. 13, n. 6, p. 3463–3482, 2021. Royal Society of Chemistry.