



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG02298 – Trabalho de Diplomação

Estudo e caracterização de revestimentos superhidrofóbicos para aletas de trocadores de calor de ar condicionado

Juliana Breda Soares

Matrícula: 0170509

Orientador: Carlos Pérez Bergmann

Co-orientador: Antonio Takimi

Porto Alegre, dezembro de 2014.

JULIANA BREDA SOARES

Estudo e caracterização de revestimentos superhidrofóbicos para aletas de trocadores de calor de ar condicionado

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
banca do Curso de Engenharia de Materiais da
UFRGS 2014/2, para a obtenção do título de
Engenheiro de Materiais.

Orientador: Carlos Pérez Bergmann

Co-orientador: Antonio Takimi

Porto Alegre, dezembro de 2014.

JULIANA BREDA SOARES

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio e paciência, pela compreensão da minha ausência em alguns momentos e por todo o carinho.

Agradeço ao Tiago pelo companheirismo e confiança, pelos incentivos encorajadores e pelos sonhos compartilhados.

Agradeço aos amigos feitos durante a faculdade, que me deram força e alegria durante esses duros anos de engenharia.

Agradeço a todos os professores que tenham me ensinado algo durante o curso.

Agradeço ao professor e amigo Antonio Takimi, pela confiança, pelos ensinamentos, pela orientação, inspiração e pelos doces.

Agradeço ao professor Carlos Pérez Bergmann pela receptividade e por ter dado início ao curso de Engenharia de Materiais na UFRGS.

**“Life isn’t about waiting for the storm to pass.
It’s about learning to dance in the rain.” – Vivian Greene**

“Whether you believe you can do a thing or not, you are right.” - Henry Ford.

RESUMO

Superfícies superhidrofóbicas são aquelas que apresentam ângulo de contato com a água maior ou igual a 150° . Revestimentos superhidrofóbicos em aletas de alumínio de trocadores de calor prometem ser vantajosos ao seu funcionamento, pois evitam a corrosão e o congelamento. Durante o presente trabalho buscou-se estudar, confeccionar e avaliar revestimentos superhidrofóbicos em lâminas de alumínio AA1100 a partir de uma rugosidade específica, tratamento da superfície através de criação de óxido hidratado para revesti-lo com hexadeciltrimetóxisilano. Algumas composições dessas etapas produziram revestimentos superhidrofóbicos, chegando a apresentar $161,6^\circ$. Os revestimentos que foram identificados como superhidrofóbicos foram testados quanto a resistência à corrosão e à formação de gelo e confirmou-se que essas propriedades foram otimizadas em comparação com o alumínio sem qualquer tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: Superhidrofobicidade, revestimento alumínio, trocadores de calor.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	3
RESUMO	4
1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	9
2.1 OBJETIVO GERAL	9
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 Energia de superfície	10
3.2 Ângulo de contato - Molhamento.....	11
3.3 Histerese de ângulo de contato	13
3.4 Superfícies superhidrofóbicas.....	13
3.4.1 Modelo de Wenzel	14
3.4.2 Modelo de Cassie-Baxter.....	14
3.4.3 Confecção de Superfícies superhidrofóbicas	15
3.4.4 Aplicação de superfícies superhidrofóbicas em trocadores de calor	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 FLUXOGRAMA	20
4.2 MATERIAIS.....	20
4.3 MÉTODOS.....	21
4.3.1 Preparação do substrato.....	21
4.3.2 Preparação do revestimento.....	22
4.3.3 Análises.....	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	26
5.1 Rugosidade.....	26
5.2 Microscopia Óptica	27
5.3 Ângulo de contato	30
5.4 Ângulo de rolamento	31
5.5 Polarização potencioestática	31
5.6 Teste de Congelamento	32
6. CONCLUSÃO	37
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de forças de coesão no interior e na superfície de um líquido.	10
Figura 2: Diagrama mostrando as forças das linha de contato entre as três fases de uma gota de líquido depositado em uma superfície sólida.	11
Figura 3: Representação esquemática de uma gota d'água em superfícies hidrofílica, hidrofóbica e superhidrofóbica.	12
Figura 4: Ilustração esquemática de uma gota de água depositada em substrato rugoso no estado de Wenzel e do Cassie-Baxter.	15
Figura 5: Representação da estrutura química do hexadeciltrimetóxisilano.	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 6: Ilustração do mecanismo de deposição de revestimento de silano em substrato metálico.	17
Figura 7: Diagrama de representação da metodologia do trabalho e análises feitas.	Erro! Indicador não definido.
Figura 8: Estrutura da superfície das folhas da planta de lótus.	21
Figura 9: NeverWet - Revestimento superhidrofóbico aplicável à vários materiais através de spray em 2 etapas: base coat e top coat.	22
Figura 10: Rugosímetro digital utilizado nas medidas de rugosidade.	23
Figura 11: Medição do ângulo de contato entre as superfícies das amostras e uma gota sésil de água através do software Image J.	24
Figura 12: Goniômetro simples e plataforma móvel para a medição dos ângulos de rolamento.	25
Figura 13: Potenciostato utilizado no ensaio de polarização.	25
Figura 14: Sistema montado para a análise de congelamento durante a condensação de água das amostras expostas à baixas temperaturas.	26
Figura 15: Histograma de rugosidades média (Ra) e de profundidade média (Rz).	27
Figura 16: Microscopias com 200x de aumento de amostras de alumínio com diversos tempos de tratamento em água em ebulição: a) Sem tratamento; b) 0,5min, c) 1min, d) 2min, e) 3min, f) 4min, g) 5min e h) 10min de tratamento.	28

Figura 17: Microscopia com aumento de 500x de amostras: a) Al sem tratamento e b) Al com tratamento de 10min em água em ebulição.....	29
Figura 18: Micrografia SEM mostrando morfologia do óxido hidratado formado pelo tratamento em água em ebulição em a) 0s, b) 30s e c) 5min com posterior revestimento de ácido esteárico.[26]	29
Figura 19: Histograma com valores de ângulos de contato em amostras de com e sem lixamento cruzado de alumínio, sem e com diferentes tempos de tratamento em água em ebulição e com o revestimento comercial NeverWet.....	30
Figura 20: Análises de polarização: a) alumínio in natura, b) alumínio com revestimento comercial NeverWet, Al com lixamento cruzado, c) 2min e d) 10min em tratamento de ebulição e revestido com HDTMS.	30
Figura 21: Amostra superhidrofóbica dentro da célula utilizada na análise de polarização. Bolhas entre a amostra e a solução aquosa mostrando sua superhidrofobicidade.	32
Figura 22: Amostra de alumínio após ensaio de polarização. Fronteira entre alumínio oxidado e não oxidado.	32
Figura 23: Etapas da análise de congelamento em amostra de alumínio in natura. a) 0s, b) 15s, c) 25s, d) 30s e e) 60s.....	33
Figura 24: Análise de congelamento de amostra com lixameto cruzado, 2 min de tratamento em água em ebulição e revestida de HDTMS. a) 0s, b) 15s, c) 30s, d) 1min, e) 2min, f) 3 min.	34
Figura 25: Análise de congelamento de amostra com lixameto cruzado, 10 min de tratamento em água em ebulição e revestida de HDTMS. a) 0s, b) 15s, c) 30s, d) 1min, e) 2min, f) 3 min.	34
Figura 26: Processo de coalescência, transformação e pulo de 2 microgotas condensadas em uma superfície superhidrofóbica. [28].....	35
Figura 27: Análise de congelamento de amostra com revestimento comercial NeverWet. a) 0s, b) 15s, c) 30s, d) 1min.....	35

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tabela de ângulos de rolamento.	31
Tabela 2: Resultados de Ecorr obtidos no ensaio de polarização potencioestática.	31

INTRODUÇÃO

Todo sistema tende a ir ao encontro de seu menor estado de energia. Os líquidos tendem a assumir a conformação que reduza sua energia de superfície. A água, quando em contato com um substrato sólido, pode molhá-lo ou não, dependendo do balanço de energias envolvidas que são resultado da rugosidade e da química de superfície do sólido. A molhabilidade pode ser mensurada através do ensaio de gota séssil, que fornecerá o ângulo de contato da água com o sólido. Se o ângulo for próximo a 0° a superfície é considerada superhidrofílica, se menor que 90° , hidrofílica, se entre 90° e 150° , hidrofóbica e por fim, se maior que 150° , superhidrofóbica.

O controle do molhamento das superfícies pode proporcionar uma variedade de propriedades interessantes para várias aplicações. Devido a sua alta funcionalidade, revestimentos superhidrofóbicos tem sido muito estudados recentemente podendo servir para confecção de materiais auto-limpantes, anti-corrosivos, anti-gelo, anti-embaçantes, anti-condensação, etc. Trocadores de calor frequentemente ao longo de seu ciclo de vida tem seu desempenho afetado por corrosão na condensadora e evaporadora e congelamento na evaporadora. Uma maneira de evitar tais danos pode ser aplicar um revestimento superhidrofóbico nas aletas de alumínio dos trocadores de calor.

Existem vários tratamentos de superfícies para torná-las superhidrofóbicas, todas têm em comum a importância da rugosidade encontrada na superfície do substrato bem como sua característica química. Silanos podem ser usados para que a química da superfície favoreça um maior ângulo de contato entre o substrato sólido e a água. No presente trabalho buscou-se desenvolver e analisar revestimentos superhidrofóbicos obtidos através de aplicação de rugosidade à superfície, sua preparação para ligar-se ao silano e a deposição de hexadeciltrimetóxisilano, comparando-os com substrato de alumínio *in natura* e com o revestimento superhidrofóbico comercial NeverWet.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem o objetivo de desenvolver e caracterizar revestimentos superhidrofóbicos depositados em lâminas de alumínio empregadas na fabricação de trocadores de calor de ar condicionado, empregando materiais e processos simples, onde se deseja prevenir a sua corrosão e evitar a formação de gelo na superfície, reduzindo a perda de eficiência do sistema.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um método simples para aplicação de revestimentos superhidrofóbicos sobre o alumínio.
- Caracterizar os revestimentos através do ângulo de contato da água pelo método da gota séssil, rugosidade, polarização potencioestática, e ensaio de congelamento estático.
- Correlacionar as propriedades dos revestimentos com sua microestrutura e as variáveis do processamento empregado neste trabalho.
- Baseado nos resultados obtidos, analisar a viabilidade da utilização desta tecnologia em trocadores de calor de ar condicionados residenciais e industriais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Energia de superfície

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, fenômenos espontâneos tendem ao aumento da entropia, buscando sempre o estado de menor energia possível. [1] Em um líquido, as moléculas movem-se livremente até encontrarem uma posição onde as forças agindo em todas as direções estejam em equilíbrio resultando em seu estado de menor energia. Na superfície dos líquidos, as moléculas fazem menos ligações do que aquelas presentes no seu interior devido a ausência de mais moléculas vizinhas a elas, possuindo apenas forças dirigidas ao seu interior, como ilustrado pela Figura 1. A diferença de energia entre moléculas da superfície e do restante do material manifesta-se através da energia de superfície ou tensão superficial (γ_{LV}), que pode ser designada como uma força que atua para reduzir a área superficial de um líquido. A energia de superfície também pode ser definida como o trabalho necessário para se criar uma unidade de área nova, a energia necessária para aumentar a área superficial. [2] Quanto maiores forem as forças intermoleculares do líquido, maior será sua tensão superficial.

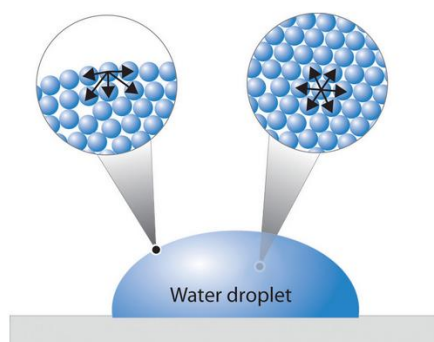


Figura 1: Diagrama de forças de coesão no interior e na superfície de um líquido.[34]

2.2 Ângulo de contato - Molhamento

Todo sistema evolui espontaneamente para o estado de equilíbrio, buscando a menor energia possível. No caso dos líquidos, eles tendem a reduzir sua energia de superfície ajustando seu volume para minimizar a área interfacial, buscando assim o formato esférico. [2] Quando as gotas de um líquido entram em contato com alguma superfície sólida, sua geometria é distorcida pela gravidade e pela interação com o sólido. Quando uma gota d'água repousa em uma superfície, há duas interfaces presentes: a líquido-sólido e a líquido vapor. Cada uma delas possui uma tensão interfacial, γ_{SL} e γ_{LV} (tensão superficial) respectivamente. Também existe a tensão entre o sólido e o vapor γ_{SV} , que assim como as γ_{SL} e γ_{LV} pode ser visualizada na Figura 2. O balanço destas três forças determina se o líquido em contato com a superfície sólida irá depositar-se como um filme ou como uma gota, ou seja, a molhabilidade do sólido pelo líquido. A condição para a formação de um filme segue a seguinte relação:

$$S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} > 0 \quad (1)$$

Onde S é a força de espalhamento e os subscritos: L= líquido, S = sólido e V = vapor. Quando não há formação de um filme, e sim o repouso de uma gota na superfície do sólido, existe um ângulo de contato de equilíbrio θ_e , que é tangente à interface líquido-vapor partindo da linha de contato das três fases sólido – líquido – vapor. A equação de Young descreve qual é o ângulo de contato. [3]

$$\cos \theta_e = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (2)$$

Onde θ_e = ângulo de contato ($^\circ$), γ = tensão interfacial na superfície (J/m^2).

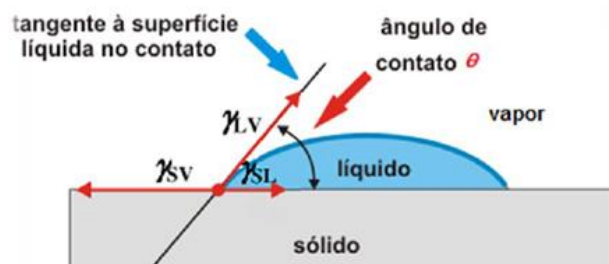


Figura 2: Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida. [35]

O ângulo de contato de uma gota com uma superfície é medido através do ensaio de gota sésil, onde deposita-se uma gota de no máximo 10 μL do líquido na superfície sólida em estudo. [4] Um equipamento tira uma foto em aumento da interface líquido/sólido para que o ângulo de contato seja analisado através de um software de análise de imagens. Se o líquido em estudo for a água, sendo o ângulo de contato entre certa superfície sólida e ela menor que 90° , a superfície é considerada hidrofílica e a água forma um filme aderido à superfície. Se o ângulo estiver entre 90° e 150° o líquido deposita-se em forma de gota na superfície, que é considerada hidrofóbica. Se o ângulo de contato for maior que 150° , a superfície será superhidrofóbica. [5] Os ângulo de contato assim como a descrição de molhabilidade de superfícies pode ser vista na Figura 3.

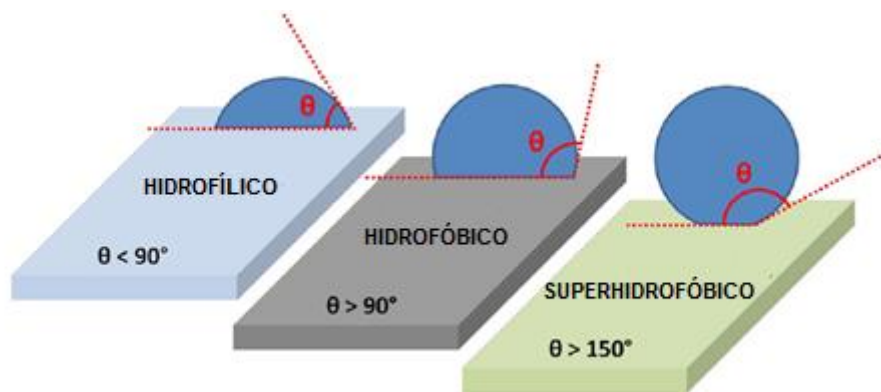


Figura 3: Representação esquemática de uma gota d'água em superfícies hidrofílica, hidrofóbica e superhidrofóbica. [5]

A adsorção da água em superfícies é causada pelo balanço entre forças de adesão e de coesão. A coesão é consequência das forças que atuam no interior da fase condensada (responsável pela formação de gotas) e a adesão é consequência das forças que atuam entre as superfícies de dois corpos condensados diferentes e que estejam em contato (responsável pela capilaridade). As ligações de hidrogênio e a força relativa das ligações do hidrogênio entre as moléculas de água e o substrato ditam a magnitude das forças de coesão. Então, ligações de hidrogênio no substrato atuam como pontos de absorção de água. [6]

Superfícies hidrofóbicas tem baixa energia livre na superfície e apresentam ligações de hidrogênio com baixa força de ligação, levando a uma força coesiva entre

as moléculas de água sendo maiores que a força de adesão que da água no substrato. Em contraponto, superfícies hidrofílicas apresentam alta energia livre de superfície e tendem a diminuí-la através da ligação com a água. Tais superfícies tem pontos com ligações de hidrogênio de alta energia de ligação, tanto que a adesão supera a coesão. [7]

2.3 Histerese de ângulo de contato

Outra propriedade comumente medida em superfícies superhidrofóbicas é o ângulo de histerese, que é definido como a diferença entre o ângulo de contato de avanço e o de retorno de uma gota de líquido em uma superfície. [8]

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (3)$$

Onde $\Delta\theta$ = ângulo de histerese, (°), θ_a = ângulo de contato de avanço (°) e θ_r = ângulo de contato de retorno (°). O ângulo de histerese pode sofrer influências de heterogeneidades químicas e físicas encontradas na superfície e também pela velocidade da gota em casos dinâmicos. [9] As superfícies superhidrofóbicas costumam apresentar um ângulo de histerese menor que 10° [10] [11].

2.4 Superfícies superhidrofóbicas

Hidrofobicidade é a propriedade de repelir a água. Quantitativamente, uma superfície superhidrofóbica é definida pelo seu ângulo de contato ser maior que 150° e seu ângulo de histerese ser geralmente menor que 10°. A partir de estudos experimentais práticos, observou-se que superfícies rugosas apresentavam ângulos de contato diferentes dos previstos pela equação de Young, maiores no caso de superfícies hidrofóbicas e menores para hidrofílicas. [12] Pensando nisso, algumas adaptações à equação de Young foram criadas na tentativa de explicar os efeitos de superhidrofobicidade e superhidrofilicidade.

2.4.1 Modelo de Wenzel

Wenzel criou um fator de correção que leva em conta a rugosidade da superfície. Tal fator é introduzido à equação de Young a partir do ângulo de contato, que é igual à razão entre o ângulo de contato observado na prática (real) entre a gota de líquido e a superfície sólida com o ângulo de contato geométrico correspondente à superfície livre de rugosidade. [13][14]

$$\cos\theta = R * \cos(\theta^*) \quad (4)$$

Onde $R = A_{\text{rugosa}}/A_{\text{lisa}}$ = fator de correção de Wenzel; θ^* = ângulo de contato corrigido (°) e A = área de contato entre a gota líquida e a superfície (m^2).

A equação de Wenzel é válida para descrever fisicamente a molhabilidade em superfícies rugosas, mas que tenham uma superfície quimicamente homogênea assumindo que a gota d'água molhará completamente a superfície onde ela foi depositada. Porém, existem superfícies hidrofóbicas que possuem rugosidades que fazem com que parte da superfície embaixo do líquido não seja molhada por ele por causa da existência de bolsas de ar. Para essas situações a relação de Wenzel não é mais completamente válida. [15]

2.4.2 Modelo de Cassie-Baxter

Para explicar os casos em que a adaptação de Wenzel não era válida, criou-se a equação de Cassie-Baxter, que leva em conta o fato de a gota poder estar em contato ou com a superfície do sólido ou com bolsas de ar. O ângulo de contato total considera as contribuições relativas tanto do substrato quanto do ar. [15] No caso de superfícies superhidrofóbicas a seguinte equação é usada:

$$\cos\theta^* = -1 + \phi_s (\cos\theta + 1) \quad (5)$$

Onde ϕ_s = fração sólida do substrato em contato com a gota de líquido. O parâmetro ϕ_s se refere à fração sólida e pode ser obtido aproximando-se a área dos picos do substrato sólido rugoso como uma fração da área total da geometria.

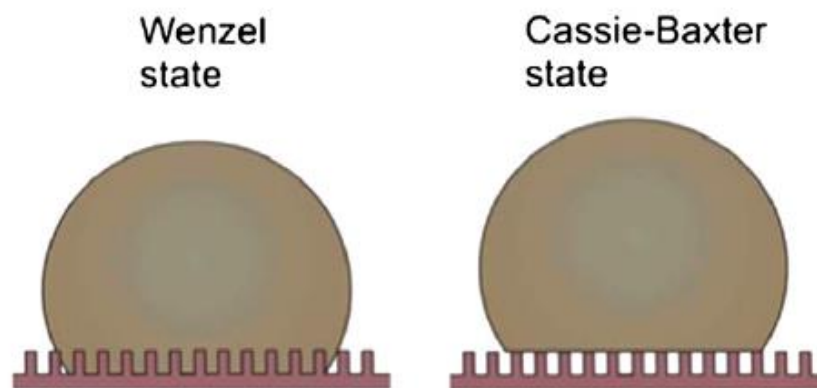


Figura 4: Ilustração esquemática de uma gota de água depositada em substrato rugoso no estado de Wenzel e do Cassie-Baxter. [23]

Ambos os modelos de equação, de Wenzel e Cassie-Baxter podem ser usadas para descrever o molhamento da água que é depositada em uma superfície. Se o líquido penetrará ou não nas rugosidades da superfície é determinado devido ao valor de energia livre de superfície que isso custará. [16] A Figura 4 apresenta uma gota de água depositada em estado de Wenzel e de Cassie-Baxter. Entretanto, as equações de Wenzel e Cassie-Baxter possuem certo nível de erro desde que a superfície da estrutura é experimentada pela linha de contato das três fases e não só pela superfície embaixo da gota do líquido que determina o ângulo de contato. Apesar desse conflito, em vários casos práticos essas equações funcionam bem devido à linha de contato entre as três fases apresentar a mesma topografia de superfície que a encontrada embaixo da gota. Como um modelo conceitual para entender diferentes estados de molhamento (completo ou incompleto), ambas as equações são suficientes para explicar o fenômeno de molhamento. [17]

2.4.3 Confecção de Superfícies superhidrofóbicas

Superfícies superhidrofóbicas apresentam uma grande variedade de funcionalidades únicas, que vem atraindo significativa atenção na comunidade científica nos últimos anos. Várias estratégias de reproduzir-se a propriedade de superhidrofobicidade em superfícies vem sendo estudadas, várias delas sendo inspiradas pela natureza. [18]

O modelo de Cassie-Baxter leva em conta a rugosidade das superfícies e a presença de ar entre as microestrias e a gota de água depositada sobre elas. Sabe-se que tanto a rugosidade quanto a baixa energia de superfície são muito importantes para conferir a uma superfície a propriedade de superhidrofobicidade [19]. Atualmente, existem vários métodos de se criar superfícies superhidrofóbicas, muitos deles se diferenciam de acordo com o modo de criação de certa rugosidade ao substrato seguido de um processo de deposição de um material hidrofóbico ou impondo rugosidade a materiais de baixa energia de superfície. [20] Gravação por reação química, litografia, eletrospinning, sol-gel, camada-a-camada, deposição química de vapor, oxidação anódica, deposição eletroquímica são algumas das técnicas utilizadas na confecção de superfícies superhidrofóbicas. [21]

Surfactantes (palavra oriunda da contração *surface active agent*) ou tensoativos são agentes de atividade superficial. Apresentando parte de sua estrutura polar e outra apolar, são capazes de modificar a afinidade entre superfícies, compatibilizando-as ou isolando-as. Geralmente utilizados para compatibilizar compostos ou interfaces, como nos fenômenos de detergência e emulsificação, eles também podem ser usados para causar repelência entre moléculas polares e apolares. [22] Silanos são surfactantes que podem ser usados para modificar a interação entre superfícies sólidas com água em um processo de elevado grau de controle, podendo gerar superfícies com diversos níveis de hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade.

O hexadeciltrimetóxisilano (HDTMS) é um surfactante que apresenta uma longa cauda apolar composta por 16 carbonos em um extremo e, no outro, uma fração de molécula polar, o grupamento trimetóxisilano, como ilustrado na Figura 5. O hexadeciltrimetóxisilano é um monosilano apresentando um silício e três grupos alcóxi hidrolisáveis (-OCH₃).

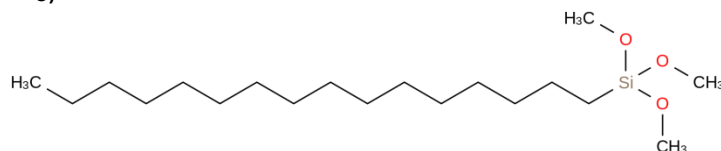


Figura 5: Representação da estrutura química do hexadeciltrimetóxisilano. [23]

A formação de revestimentos com silanos acontece em quatro etapas: i) hidrólise das moléculas do silano, ii) condensação das moléculas hidrolisadas, iii) depósito no substrato e iv) cura, como visto na Figura 6. [24] A hidrólise do silano é uma etapa inicial feita antes do processo de aplicação do revestimento no substrato e tem por objetivo formar grupos silanol (Si-OH) no lugar dos grupos alcóxi anteriormente encontrados no silano através de soluções de água/álcool. Os grupos silanol permitem a condensação das moléculas de silano e o posterior depósito delas no substrato, que deve haver grupos hidroxila para que o silanol faça ligações de hidrogênio com o metal. Após o depósito do silano no substrato, o sistema deve ser curado, quando são formadas ligações covalentes entre eles concomitantemente com a perda de água. A espessura da camada do revestimento de silano formada é proporcional a sua concentração em solução. [24]

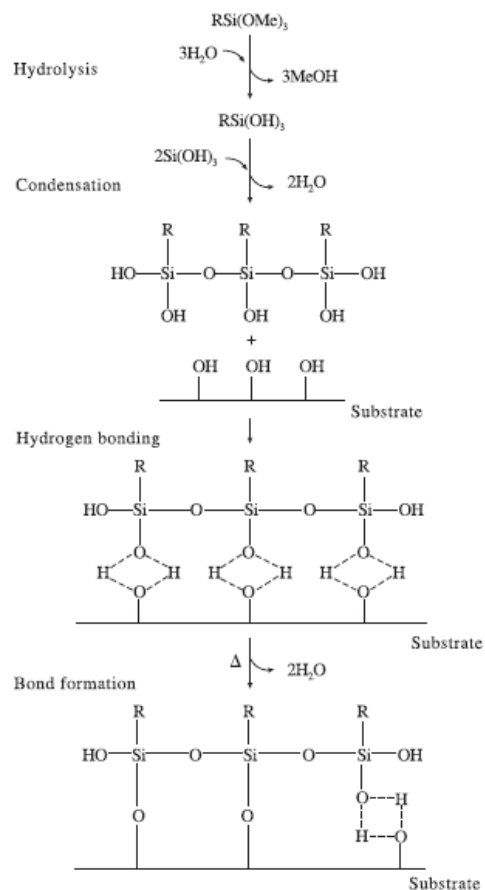


Figura 6: Ilustração do mecanismo de deposição de revestimento de silano em substrato metálico. [24]

Revestimentos de silanos formam um filme reticulado sobre a superfície metálica e atuam como barreira à penetração do eletrólito, impedindo o processo de corrosão. [25] Como desfavorecem a deposição de água no substrato, os revestimentos superhidrofóbicos também acabam por evitar o congelamento na superfície metálica. [5] Ambas propriedades, redução de corrosão e de congelamento são muito importantes no desempenho de aletas de trocadores de calor de ar condicionados, que ao decorrer de sua vida em uso, acabam apresentando falhas devido a essas características.

2.4.4 Aplicação de superfícies superhidrofóbicas em trocadores de calor

Trocadores de calor são equipamentos que realizam troca de calor entre fluidos. [26] Em condicionadores de ar, são usados como condensadores e evaporadores e são componentes fundamentais para que o sistema cumpra sua função resfriando ou aquecendo ambientes. Em geral, trocadores de calor de ar condicionados são compostos por tubos de cobre e aletas de alumínio. Os tubos de cobre contêm o fluido refrigerante que trocará calor e as aletas de alumínio tem a função de promover tal troca de calor entre o fluido refrigerante e o meio. [26] A região de contato entre o alumínio e o cobre pode gerar corrosão galvânica devido à diferença de potencial apresentada pelos metais. As aletas dos trocadores de calor apresentam geometria específica para acelerar a troca de calor, tendo uma série de vincos que também podem ocasionar corrosão por frestas. Em várias ocasiões, os trocadores de calor acabam sendo expostos a meios que também favorecem a corrosão como ambientes industriais, próximos ao mar, ou urbanos. [27]

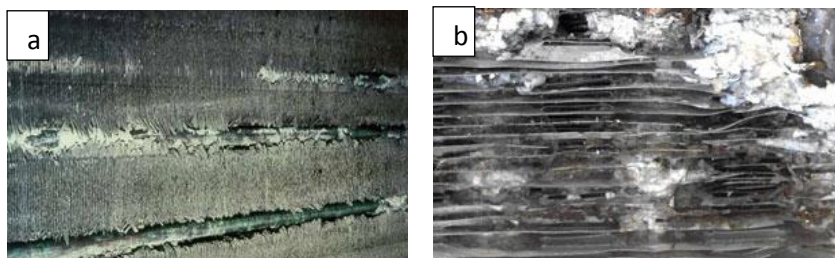


Figura 7: Casos de corrosão em aletas de trocadores de calor de ar condicionado. a) vista lateral e b) vista frontal das aletas corroídas.[27]

Com tantos fatores que podem vir a ocasionar corrosão em trocadores de calor (Figura 7), torna-se importante estudar um meio de preveni-la tanto para aumentar a vida útil do equipamento quanto para não reduzir sua eficiência na troca de calor. Um método de proteção dos trocadores é através da produção de revestimentos superhidrofóbicos nas aletas de alumínio. Além disso, o uso dessa técnica também já auxilia na prevenção da formação de gelo na superfície do alumínio nas aletas dos trocadores de calor. [28] O subresfriamento é um fenômeno observado em determinadas situações onde os trocadores tem sua eficiência diminuída pela barreira de gelo que evita a troca de calor e pelo acionamento do modo degelo. [29] Evaporadoras, que tem a função de evaporar o fluido refrigerante em seu interior absorvendo o calor do sistema mantendo seu entorno a baixa temperatura. Quando atingem a temperatura de 0°C, a água que condensa nas aletas de alumínio congela. Outro motivo de congelamento das evaporadoras é a relativamente baixa temperatura nas condensadoras, que quando abaixo de 35°C aumentam muito a capacidade de refrigeração do sistema fazendo com que a temperatura da evaporadora diminua bastante. O gelo aumenta a resistência térmica e bloqueia o fluxo de fluidos, piorando a performance de trocadores de calor. [29] Torna-se então muito importante o estudo da redução ou eliminação da presença de gelo em trocadores de calor sem que o sistema que o utiliza perca eficiência. Acredita-se que a molhabilidade de uma superfície sólida seja um importante fator de influência na formação de gelo e reduzir a molhabilidade de uma superfície sólida é uma maneira eficiente de retardar a formação de gelo. [17]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FLUXOGRAMA

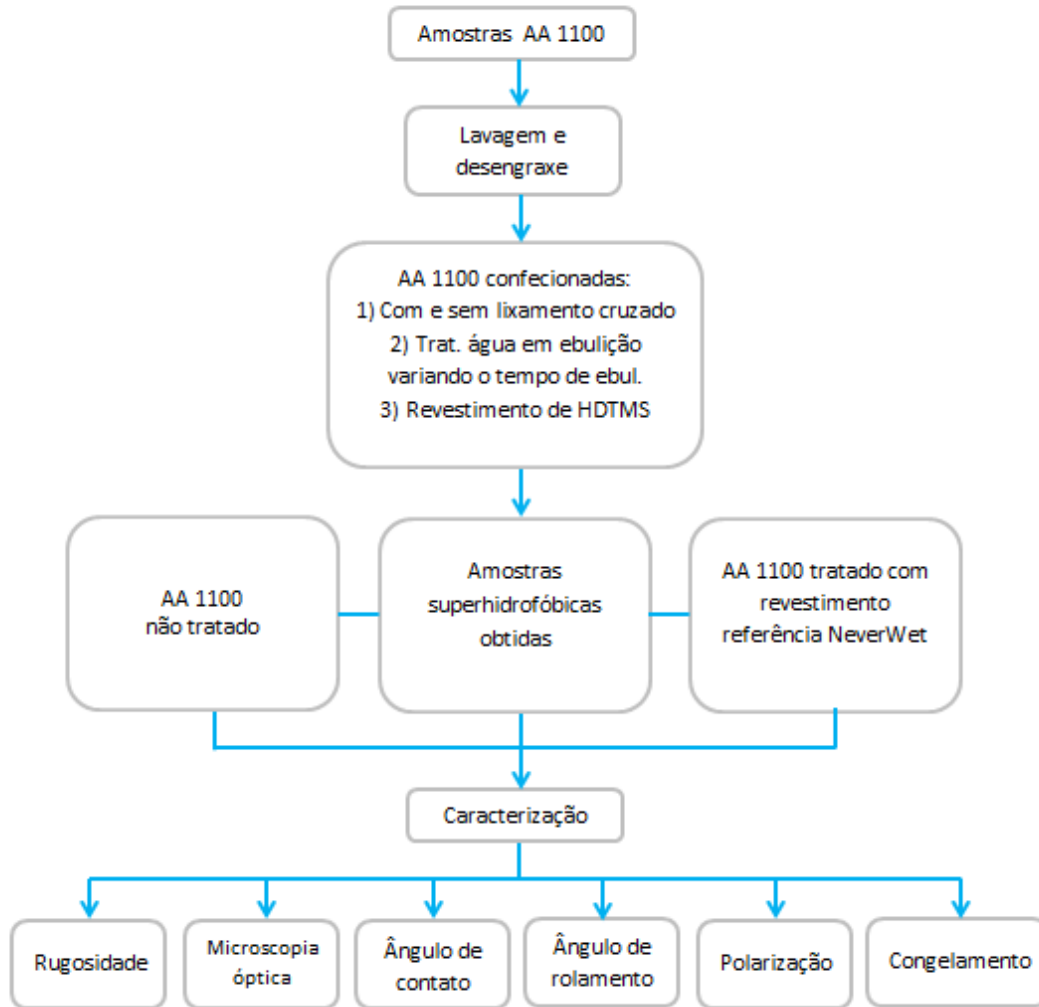


Figura 8: Fluxograma de representação da metodologia do trabalho e análises feitas. Fonte: acervo próprio.

3.2 MATERIAIS

As amostras utilizadas foram seções de lâminas de alumínio comercialmente puro – liga AA 1100. Para a preparação dos corpos de prova, utilizou-se Acetona P.A. (Synth) para o desengraxe e lixa d'água abrasiva 120. Para a confecção do revestimento, usou-se álcool etílico absoluto P.A. (Cromoline), ácido acético glacial P.A. (Synth) e hexadeciltrimetóxissilano (HDTMS) com pureza $\geq 85\%$ (Sigma-Aldrich).

Um produto comercial, denominado NEVERWET® (RustOleum) foi utilizado como referência de revestimento superhidrofóbico para comparação com o revestimento confeccionado.

3.3 MÉTODOS

O estudo da influência da propriedade de superhidrofobicidade em corpos de prova de alumínio foi realizado através da comparação de propriedades de um substrato sem tratamento, um segundo com o revestimento superhidrofóbico comercial NeverWet® e um terceiro confeccionado através de imposição de rugosidade, criação de camada de óxido hidratada e posterior depósito de silano. A metodologia utilizada para o estudo pode ser resumida através da Figura 8.

3.3.1 Preparação do substrato

Amostras de alumínio da liga AA 1100, atualmente utilizados na fabricação de aletas para trocadores de calor de ar condicionados foram coletadas e cortadas em amostras com as dimensões 40 mm x 20 mm x 0,11 mm. As amostras foram então lixadas para uma parcial remoção da camada de óxido formada naturalmente em superfícies de alumínio e para impor rugosidade ao substrato. A abrasão foi feita em dois sentidos perpendiculares em busca da obtenção de uma rugosidade de superfície que se assemelhasse à da superfície visualizada nas folhas da planta de lótus, como visto na Figura 9, que também apresenta a propriedade de superhidrofobicidade.

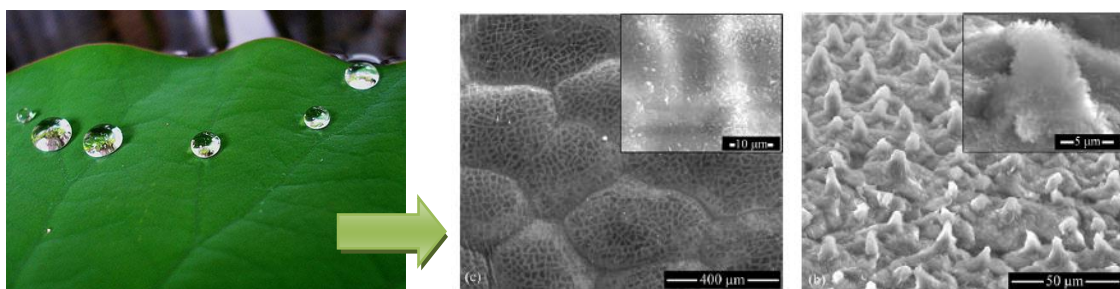


Figura 9: Estrutura da superfície das folhas da planta de lótus.[20]

Após o lixamento, fez-se a limpeza dos corpos de prova em acetona por 5 min a temperatura ambiente na ação de ultrassom, posteriormente repetindo-se o processo com água deionizada. Com as amostras devidamente limpas, lançou-se mão do método de criação de um óxido hidratado de alumínio na superfície dos corpos de prova através de tratamento deles em imersão em água deionizada em ebulição. Foram testados diversos tempos de tratamento em água deionizada em ebulição para observar-se o efeito desse tratamento na obtenção de superfícies superhidrofóbicas. Foram testados os tempos de 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 e 10 min.

3.3.2 Preparação do revestimento

O revestimento nos corpos de prova de alumínio foram feitos através de deposição do HDTMS. Para a hidrólise do HDTMS, uma solução de 95% em volume de etanol e 5% de água destilada e deionizada foi feita e seu pH foi ajustado para 4 com acréscimo de ácido acético. Em seguida, 2% em volume do silano HDTMS foi acrescida à solução, deixando-a em agitação durante 5 minutos. A amostra de alumínio foi imersa nessa solução por 2 min e deixada secar a temperatura ambiente. Depois, a amostra foi curada ao forno a 110°C durante 10 minutos. [24]

O revestimento superhidrofóbico referência (NeverWet®), visualizado na Figura 10, é aplicado na forma de spray em duas etapas, a *base coat* e a *top coat*. A *base coat*, que consiste de uma solução de polipropileno 5%wt, tem a função de criar rugosidade no substrato. A *top coat*, é uma solução composta por vários silanos e torna o substrato superhidrofóbico.



Figura 10: NeverWet® - Revestimento superhidrofóbico aplicável à vários materiais através de spray em 2 etapas: *base coat* e *top coat*. [36]

Antes da aplicação do revestimento, as amostras foram lavadas em acetona por 5 min a temperatura ambiente na ação de ultrassom, posteriormente repetindo-se o processo com água deionizada. Este revestimento foi aplicado de acordo com o descrito nas instruções de aplicação do produto: a *base coat* foi aplicada a aproximadamente 20 cm de distância do substrato, 3 camadas, esperando-se 20 minutos entre deposição das camadas. Aguardou-se 30 minutos para a aplicação do *top coat*, aplicado de mesma forma que o *base coat*.

3.3.3 Análises

3.3.3.1 Rugosidade

A rugosidade aplicada às amostras foi medida através do rugosímetro digital com registrador gráfico Mitutoyo SurfTest SJ-400, como o mostrado na Figura 11. O rugosímetro fornece dados de rugosidade média (R_a – Roughness average) e de rugosidade de profundidade média (R_z).



Figura 11: Rugosímetro digital utilizado nas medidas de rugosidade. [37]

3.3.3.2 Microscopia Óptica

A avaliação qualitativa da superfície das amostras quanto ao tempo de tratamento em água destilada deionizada em ebulição foi feita através da análise visual de sua estrutura. O microscópio óptico utilizado foi o de modelo Olympus BX41M-LED. O software de captura de imagens usado foi o Infinity Capture e as escalas foram inseridas através do software Image J.

3.3.3.3 Ângulo de contato

Os ângulos de contato entre as amostras e a água foram medidos através do método de gota séssil com um volume de gota de $7\mu\text{L}$ no goniômetro Labometric LB-DX. As imagens captadas tiveram seus ângulos de contato mensurados pelo software Image J através do plugin drop-analysis método LB-ADSA mostrado na Figura 12 [30]

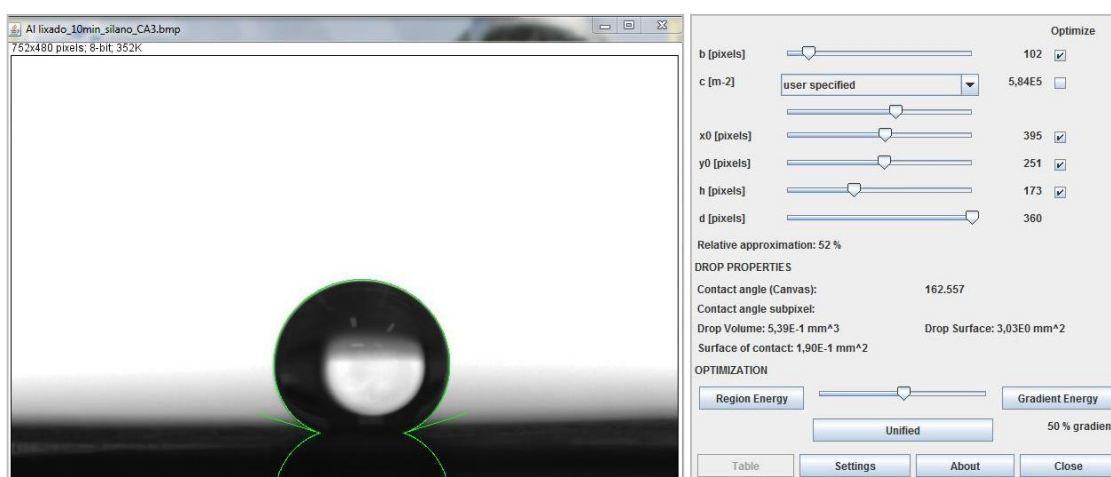


Figura 12: Medição do ângulo de contato entre as superfícies das amostras e uma gota séssil de água através do software Image J. Fonte: Acervo pessoal.

3.3.3.4 Ângulo de rolamento

O ângulo de histerese de uma superfície pode ser relacionado ao ângulo de rolamento da mesma. [31] Para tal medição, usou-se um goniômetro simples com plataforma móvel para inclinação das amostras e uma seringa que depositou gotas de $7\mu\text{L}$ nas superfícies do substrato para observar-se o grau ao qual as amostras deveriam estar inclinadas até que a gota de água depositada sobre elas escorresse (Figura 13).

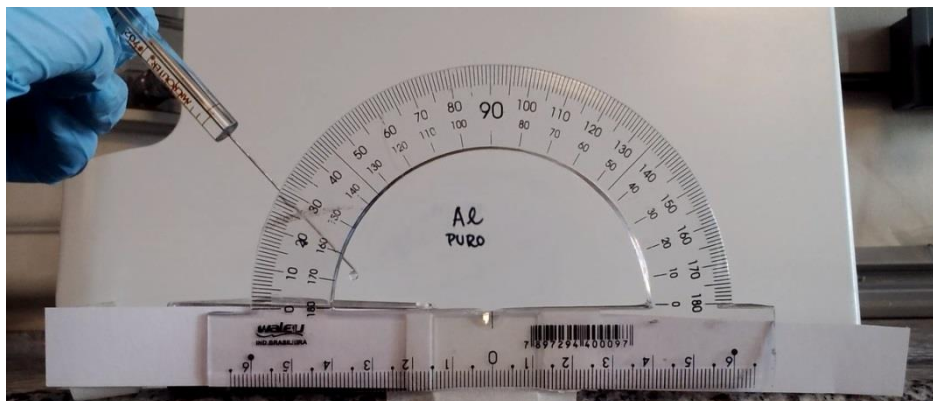


Figura 13: Goniômetro simples e plataforma móvel para a medição dos ângulos de rolamento.
Fonte: acervo pessoal.

3.3.3.5 Polarização Potenciostática

Análise de polarização foi feita para avaliar a taxa de corrosão sofrida pelas diferentes amostras através do deslocamento do equilíbrio da reação de oxi-redução em sobretensão. A polarização foi realizada em solução 3,5% em massa de NaCl a temperatura ambiente, com eletrodo de referência de prata/cloreto de prata e contra-eletrodo de platina, área exposta de $0,63 \text{ cm}^2$, no potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302 como mostrado na Figura 14. A taxa de voltagem aplicada foi de 10 mV/s de -1600 a -500 mV .



Figura 14: Potenciostato utilizado no ensaio de polarização. Fonte: Acervo próprio.

3.3.3.6 Teste de congelamento

A análise da influência da superhidrofobicidade no congelamento da superfície das amostras de alumínio durante a condensação da água contida na umidade do ar

foi feita observando-se os corpos de prova expostos a baixas temperaturas. Um sistema foi montado com uma placa termoeletrica Peltier alimentada por uma fonte de 12V, usada para o resfriamento do substrato, que foi mantido em posição horizontal. A temperatura de resfriamento foi monitorada através de um termômetro infravermelho Vonder TIV 6500. A observação do fenômeno de congelamento foi feita através de vídeo gravado pelo software Infinity Capture com o microscópio óptico Olympus BX41M-LED em aumento de 100x e os aparatos utilizados na análise podem ser vistos na Figura 15.



Figura 15: Sistema montado para a análise de congelamento durante a condensação de água das amostras expostas a baixas temperaturas. Fonte: Acervo próprio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

4.1 Rugosidade

Para avaliar-se qual a variabilidade que a aplicação de rugosidade à superfície através de lixamento causou, mediu-se em triplicatas amostras de alumínio *in natura*, alumínio somente lixado, alumínio lixado e com silano (sem tratamento em água em ebulição) e várias amostras lixadas, com variados tempos de tratamento de água em ebulição e revestidas de silano. O resultado dos valores de rugosidade pode ser visualizado no histograma abaixo (Figura 16).

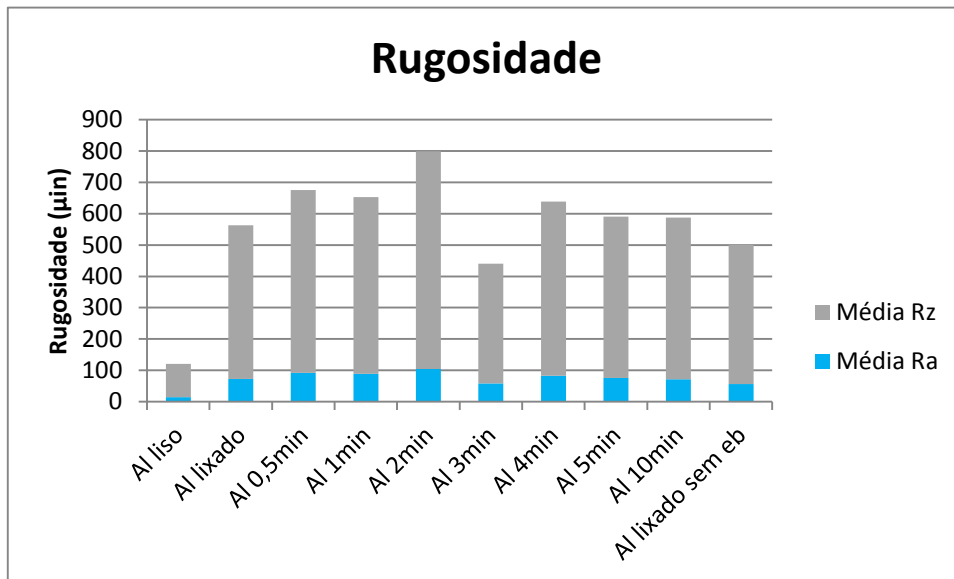


Figura 16: Histograma de rugosidades média (Ra) e de profundidade média (Rz). Fonte acervo próprio.

Com exceção da amostra de alumínio *in natura* não lixado, observa-se no gráfico da Figura 16 que as amostras apresentam rugosidade média pouco abaixo de 100 µm. As amostras com 3 min de tratamento em água em ebulição e sem tratamento apresentaram rugosidade média inferior as demais. Quanto aos valores de Rz, se observa uma grande variabilidade, possivelmente devido ao fato de que o processo de lixamento tenha sido realizado manualmente.

4.2 Microscopia Óptica

As estruturas das superfícies de alumínio foram visualizadas em microscópio óptico em busca de visualizar indícios de crescimento de óxido conferido às amostras através do tratamento em água destilada e deionizada em ebulição. O tratamento foi feito em diversos tempos de imersão das amostras em água: 0,5, 1, 2,3, 4, 5 e 10 min. As 7 variações de amostras foram visualizadas ao microscópio assim como a amostra de alumínio sem tratamento nenhum para estabelecer um parâmetro de comparação com as demais. Como o objetivo dessa análise foi visualizar alguma alteração no substrato em função da presença de óxido hidratado, as amostras analisadas foram preparadas a partir de corpos de prova de alumínio limpo, com o tratamento em água em ebulição, sem estarem lixadas ou revestidas com silano.

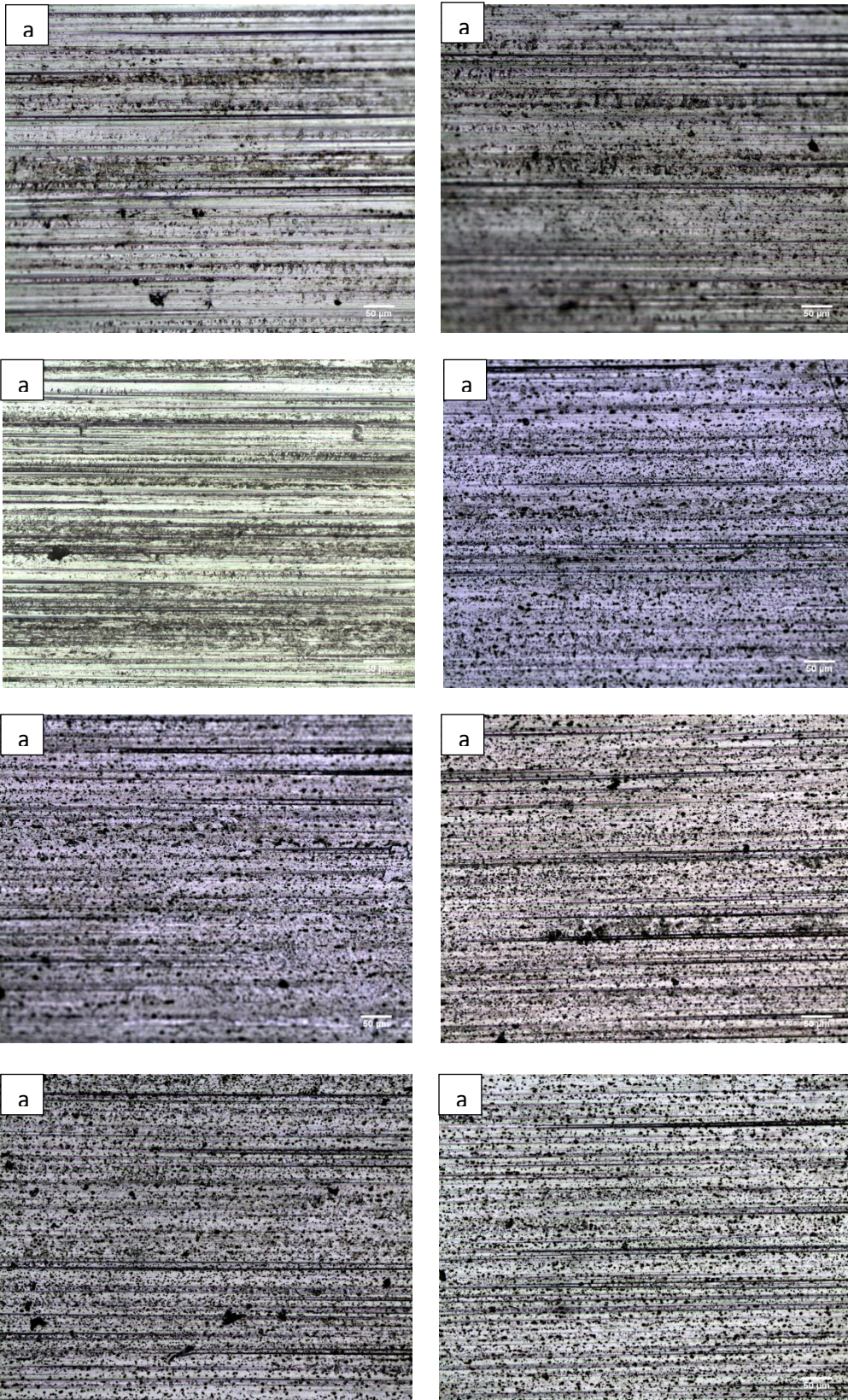


Figura 17: Microscopias com 200x de aumento de amostras de alumínio com diversos tempos de tratamento em água em ebulição: a) Sem tratamento; b) 0,5min, c) 1min, d) 2min, e) 3min, f) 4min, g) 5min e h) 10min de tratamento. Fonte: acervo próprio.

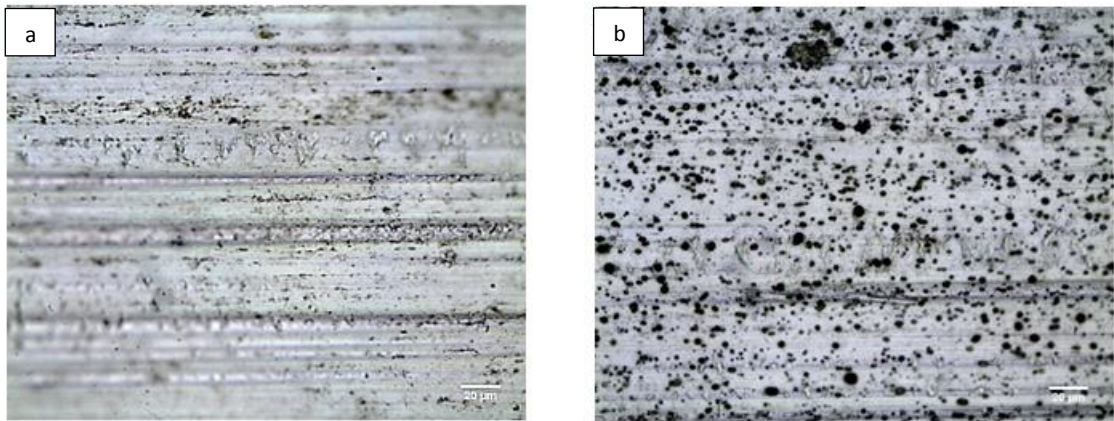


Figura 18: Microscopia com aumento de 500x de amostras: a) Al sem tratamento e b) Al com tratamento de 10min em água em ebulição. Fonte: acervo próprio.

Pode observar-se a crescente presença de pontos pretos nas imagens, que podem ser indicativos de corrosão no alumínio. A Figura 18 mostra a comparação entre o Al sem tratamento e o Al com 10 min de tratamento em água em ebulição, os casos extremos em relação a presença de óxido, com aumento de 500x.

Através dessas imagens foi possível supor que o óxido foi formado no tratamento de água em ebulição que além de conferir rugosidade à superfície, auxilia na posterior deposição do revestimento de silano a ser aplicado. [18] [19] As imagens da Figura 19 mostram através da microscopia SEM a morfologia dos óxidos hidratados formados através deste tratamento.

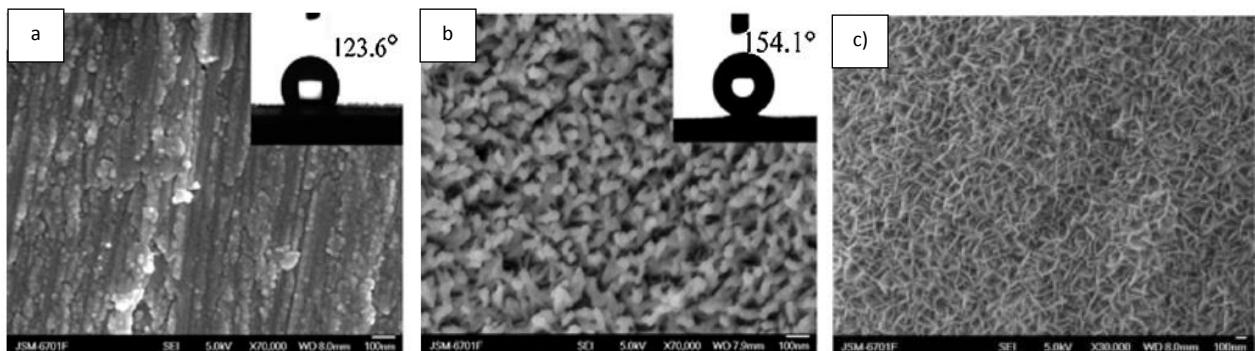


Figura 19: Micrografia SEM mostrando morfologia do óxido hidratado formado pelo tratamento em água em ebulição em a) 0s, b) 30s e c) 10min.[38][39]

4.3 Ângulo de contato

Os ângulos de contato das amostras desenvolvidas foram medidos em triplicatas e uma média aritmética para cada variação foi calculada. As amostras analisadas foram: Al *in natura*, Al com o revestimento comercial NeverWet® e a série de amostras feitas a partir da variação dos parâmetros: com ou sem lixamento cruzado e variação do tempo de tratamento em água em ebulição revestidas com HDTMS. Os resultados de ângulos de contato obtidos estão mostrados na Figura 20.

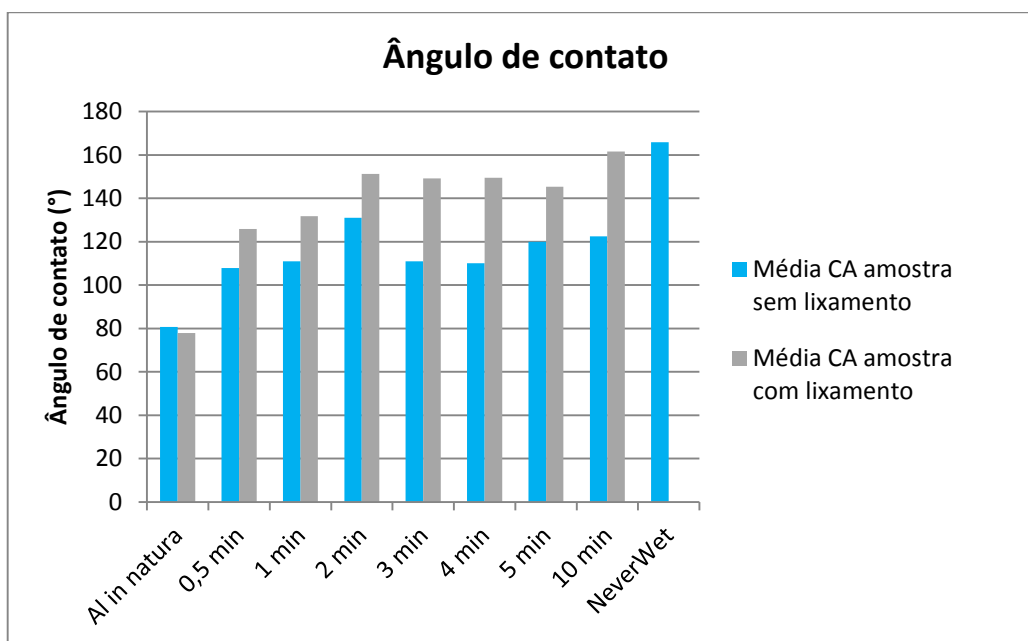


Figura 240: Valores de ângulos de contato em amostras com e sem lixamento cruzado de alumínio, com diferentes tempos de tratamento em água em ebulição e com o revestimento comercial NeverWet.

Fonte: acervo próprio.

Os resultados obtidos mostram que os corpos de prova com lixamento cruzado apresentaram maiores ângulos de contato com a água do que em relação as amostras não lixadas. As amostras com tratamento em 2 e 10 min foram as que tiveram os maiores ângulos de contato. Amostras com tratamento entre 2 e 10 min provavelmente variaram devido incerteza do lixamento. Também foi medido o ângulo de contato do substrato de alumínio com lixamento cruzado, sem tratamento de água em ebulição e revestido com HDTMS e verificou-se um ângulo de contato médio de 122,3° que mostra a importância do óxido hidratado no processo de obtenção da superfície superhidrofóbica.

4.4 Ângulo de rolamento

A análise de ângulo de rolamento foi realizada nas amostras superhidrofóbicas, constatadas a partir da análise de ângulo de contato – amostras de alumínio com lixamento cruzado, tratamento em 2 e 10 min de água em ebulição e revestimento em HDTMS, além da amostra com o revestimento comercial NeverWet®.

Tabela 1: Tabela de ângulos de rolamento.

Amostra	Ângulo de rolamento (°)
Al 2 min	7
Al 10 min	2
NeverWET	2

O ângulo de rolamento pode ser relacionado com o ângulo de histerese, que em superfícies superhidrofóbicas deve ser menor que 10°. Ambas amostras apresentaram baixos ângulos de rolamento, todos menores que 10°.

4.5 Polarização potencioestática

O ensaio de polarização foi feito para analisar a influência da superhidrofobicidade no comportamento eletroquímico do alumínio. A análise foi feita com amostras de alumínio *in natura*, alumínio revestido com o spray comercial NeverWet®, e duas variações das amostras com lixamento cruzado, 2 ou 10min de tratamento em água em ebulição e revestimento em hexadeciltrimetóxisilano. Os resultados estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 2: Resultados de Ecorr obtidos no ensaio de polarização potencioestática.

Amostra	E corr (V)
Al	-1,25
Al NeverWet	-0,75
Al lix. 2min eb. silano	-0,625
Al lix. 10min eb. silano	-0,8

O ensaio de polarização determina as intensidades de corrente responsáveis pela corrosão. A obtenção da corrente de corrosão pode ser feita através da extrapolação das curvas de Tafel nos gráficos obtidos pela análise de polarização.

A partir da tabela de potenciais de corrosão, percebe-se que o alumínio não tratado apresenta um potencial de corrosão de aproximadamente $-1,25V$. As superfícies superhidrofóbicas apresentam um deslocamento do potencial de corrosão na direção catódica, mostrando uma menor tendência à corrosão. Este comportamento surge devido a minimização do contato do eletrólito com a superfície do substrato. Entre as três amostras superhidrofóbicas, se observa que a amostra com lixamento cruzado, 2min de formação de óxido hidratado e revestida com HDTMS apresenta maior potencial de corrosão que a com tratamento em 10 min. Tal revestimento de superfície apresentou um potencial de corrosão mais nobre que o revestimento comercial NeverWet®.

Para ilustrar o efeito da corrosão sofrida pela amostra de alumínio durante o ensaio, a Figura 21 mostra a fronteira entre o alumínio não exposto à corrosão acelerada e o oxidado observado através de um microscópio óptico.

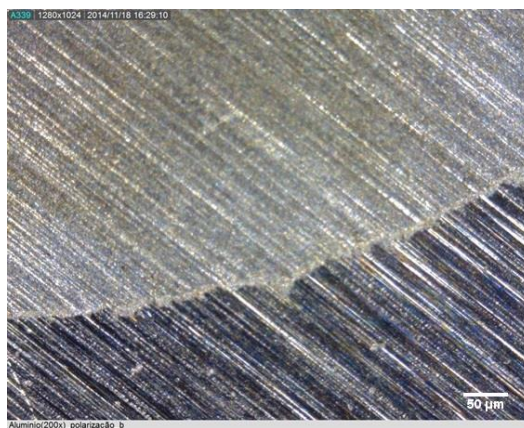


Figura 21: Amostra de alumínio *in natura* após ensaio de polarização. Fronteira entre alumínio oxidado e não oxidado. Aumento de 10x. Fonte: acervo próprio.

4.6 Teste de Congelamento

A análise de congelamento foi feita nas amostras de alumínio *in natura*, com o revestimento comercial NeverWet® e com as duas amostras que apresentaram maior ângulo de contato (lixamento cruzado, 2 e 10 min de tratamento em água em ebulição

e revestidas com HDTMS). As amostras foram submetidas a ciclos térmicos entre 25°C e -20°C em uma taxa de aproximadamente 2,3°C/s nos primeiros 20 segundos. A temperatura da análise foi monitorada com um termômetro por infravermelho, que apresentava a limitação de medir temperaturas somente até -20°C.

A amostra de alumínio *in natura*, assim que é iniciado o resfriamento, já apresenta condensação de gotículas de água advindas da umidade do ar em sua superfície. Essas gotículas vão coalescendo e formando gotas cada vez maiores. Em 30s de resfriamento, já a -20°C ou menos, as gotas começam seu processo de congelamento, ficando estáticas e tornando-se opacas e esbranquiçadas. Em 1 min quase toda a superfície da amostra de alumínio contém gotas de água congeladas. A evolução deste processo pode ser vista através da Figura 22.

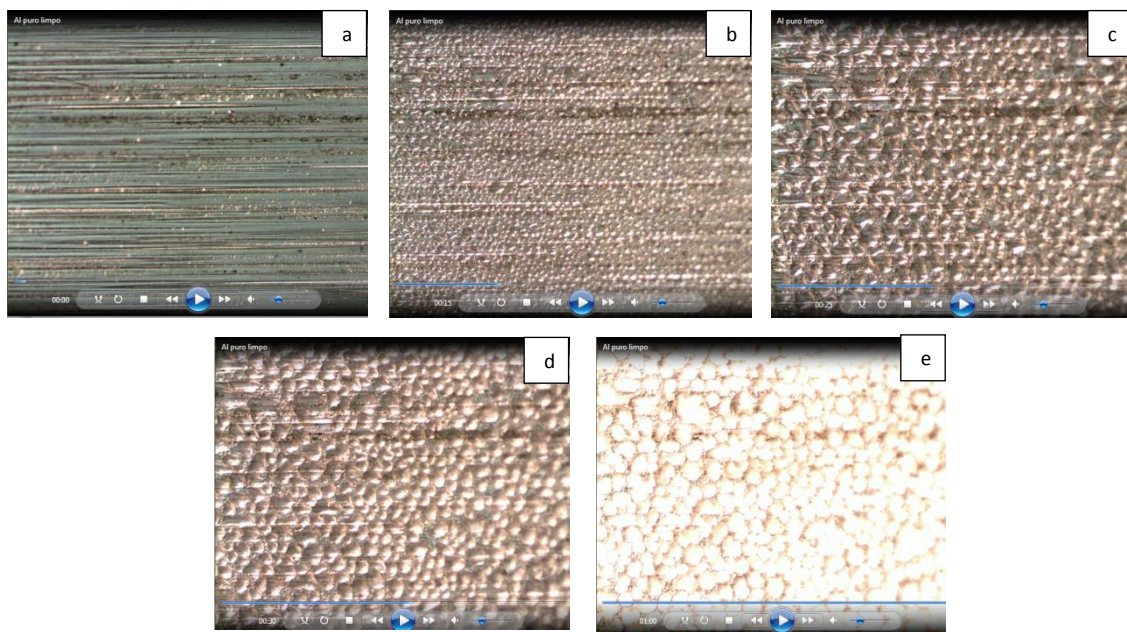


Figura 22: Etapas da análise de congelamento em amostra de alumínio *in natura*. a) 0s, b) 15s, c) 25s, d) 30s e e) 60s. Fonte: acervo próprio.

A análise foi repetida com as amostras superhidrofóbicas e o seu comportamento pode ser visualizado através das Figuras 23 e 24.

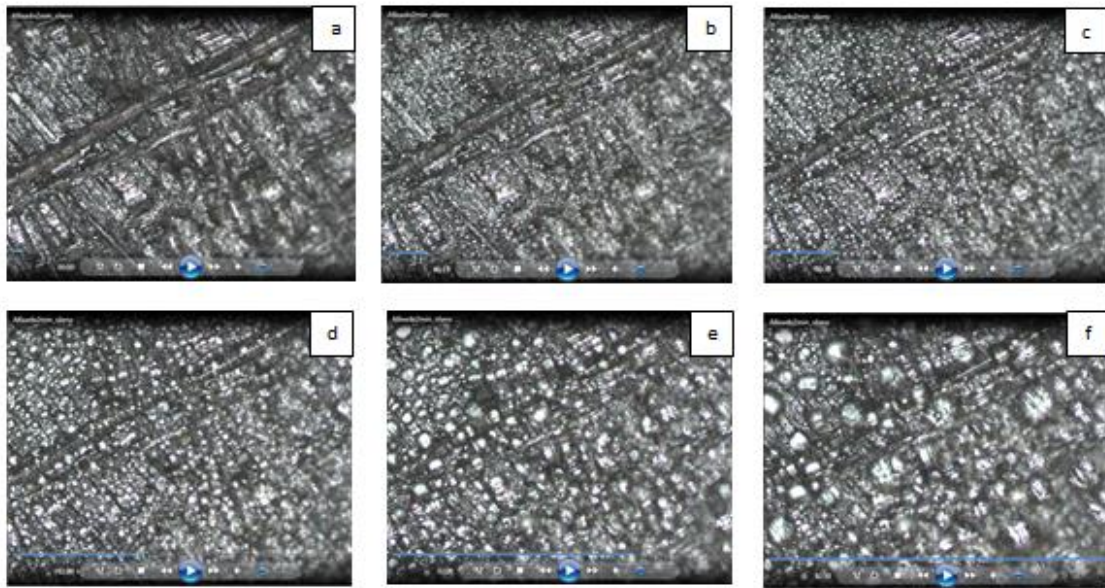


Figura 23: Análise de congelamento de amostra com lixamento cruzado, 2 min de tratamento em água em ebulição e revestida de HDTMS. a) 0s, b) 15s, c) 30s, d) 1min, e) 2min, f) 3 min. Fonte: acervo próprio.

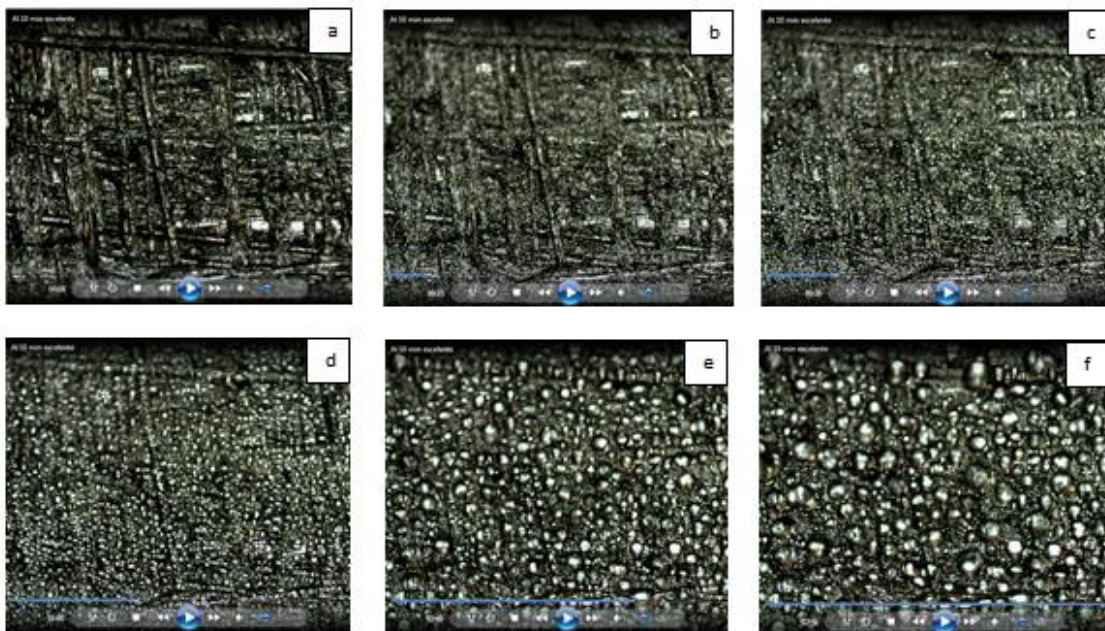


Figura 24: Análise de congelamento de amostra com lixamento cruzado, 10 min de tratamento em água em ebulição e revestida de HDTMS. a) 0s, b) 15s, c) 30s, d) 1min, e) 2min, f) 3 min.

As amostras tratadas (Figuras 23 e 24) não demonstraram nenhum sinal de congelamento durante o período de 1 min, então a análise foi prolongada até 3 min. Mesmo assim, nenhuma das duas amostras apresentou congelamento ao final deste período. Ao iniciar a condensação das gotículas de água, algumas delas são ejetadas da superfície. Como já evidenciado em outros estudos presentes na bibliografia, a superfície superhidrofóbica expulsa pequenas gotículas da superfície (Figura 25). [12] Esse fenômeno foi observado recentemente e seu mecanismo ainda não foi bem estudado. Porém, a hipótese atual é de que o salto ocorre devido ao excesso de energia de superfície durante a coalescência, que seria diminuída com o salto da gota. [32]

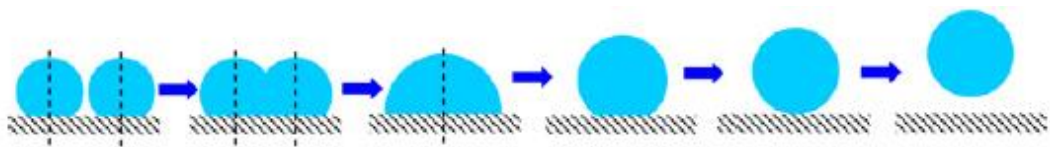


Figura 25: Processo de coalescência, transformação e pulo de 2 microgotas condensadas em uma superfície superhidrofóbica. [12]

Ao comparar as duas amostras tratadas, a segunda, com 10min de tratamento em água em ebulição apresenta gotas um pouco menores que as presentes em um mesmo instante de tempo da primeira, uma decorrência da sua maior superhidrofobicidade.

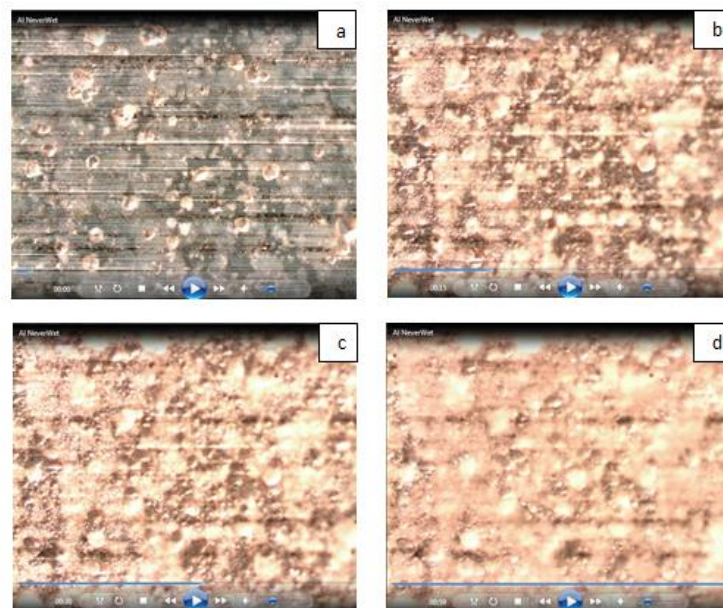


Figura 26: Análise de congelamento de amostra com revestimento comercial NeverWet. a) 0s, b) 15s, c) 30s, d) 1min. Fonte: acervo próprio.

O congelamento no corpo de prova com o revestimento comercial NeverWet® pareceu não ser muito retardada em relação ao alumínio *in natura*. Em aproximadamente 30s, a água condensada na superfície da amostra já parece iniciar o seu congelamento. Segundo estudos encontrados na bibliografia, nem todo revestimento superhidrofóbico apresenta propriedade anti-gelo. [33]

5. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que:

- É possível obter-se um revestimento superhidrofóbico em lâmina de alumínio através do processo de lixamento cruzado seguido de tratamento em água destilada e deionizada em ebulição por 2 e 10 min com posterior revestimento por imersão com hexadeciltrimetóxisilano.
- A etapa de criação de rugosidade por lixamento cruzado é fundamental à obtenção das superfícies superhidrofóbicas já que os mesmos processos que geraram ângulos maiores que 150° repetidos sem a etapa de lixamento cruzado geraram ângulos de contato muito inferiores à 150° e a superfície não pode ser considerada superhidrofóbica.
- A etapa de criação do óxido hidratado em água em ebulição é fundamental para o processo de obtenção da superfície superhidrofóbica, pois com os mesmos parâmetros, ter ou não essa etapa do procedimento fez a diferença entre o substrato ser ou não superhidrofóbico.
- O hexadeciltrimetóxisilano apresentou-se uma boa opção de silano para o processo de obtenção de revestimento superhidrofóbico em lâminas de alumínio.
- O potencial de corrosão em substratos de alumínio superhidrofóbico é mais nobre que o do alumínio *in natura*.
- O tempo para a iniciação do congelamento foi bastante prolongado nas superfícies superhidrofóbicas de alumínio.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver etapa de imposição de rugosidade ao alumínio que tenha um maior controle de uniformidade.
- Trabalhar no estudo de um método de criação de rugosidade que possa ser aplicada nas aletas com o trocador de calor já confeccionado, como por imersão do alumínio em ataque ácido.
- Ter um maior controle da temperatura durante o ensaio de congelamento.
- Fazer um estudo de viabilidade econômica para a aplicação industrial do revestimento.
- Estudar a interferência do revestimento superhidrofóbico na troca de calor que ocorre nas aletas do trocador de calor.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A.W. Smith e J.N. Cooper, *Elements of Physics*, 8th ed., New York, 1972.
- [2] J.W.M. Bush, *Lecture Notes on Surface Tension*, lecture 5, MIT Lect. Notes Surf. Tens. (2004) Lecture 5. <http://web.mit.edu/1.63/www/LectureNotes/Surfacetension/Lecture5.pdf> (accessed November 01, 2014).
- [3] G.A.P. Adamson A.W., *Phys. Chem. Surf.*, Wiley Blackwell, 1997.
- [4] R.E.C. Siddarth Srinivasan, Gareth H. McKinley, *Assessing the Accuracy of Contact Angle Measurements for Sessile Drops on Liquid-Repellent Surfaces*, Cambridge, n.d. <http://web.mit.edu/nmf/publications/GHM169.pdf>.
- [5] E.D. Oberli L., Caruso D., Hall C., Fabretto M., J. Murphy P., *Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces*, 210 (2014) 47–57.
- [6] J.Z. and J.-Z.M. Chao-Hua Xue, Shun-Tian Jia, *Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11 (2010) 15.
- [7] H.R. Muster TH, Prestidge CA, *Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles.*, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* (2001) 253–66.
- [8] D.R. Johnson R, *Contact angle hysteresis.*, *Adv Chem Ser.* (1964) 112–35.
- [9] A.A. Li W, *A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces.*, *J Colloid Interface Sci.* (2005) 195–201.
- [10] D. Wang H, Tang L, Wu X, Q.Y. W, *Fabrication and anti-frosting performance of super hydrophobic coating based on modified nano-sized calciumcarbonate and ordinary polyacrylate.*, *Appl Surf Sci.* (2007) 8818–24.
- [11] D.X. Kulinich S, Farhadi S, Nose K, *Superhydrophobic surfaces: are they really icerepellent?*, *Langmuir.* (2010) 25–9.
- [12] X.Y.S.. H.R.A. T.Q. Liu, W. Sun, *Mechanism studying of condensed drops jumping on superhydrophobics surfaces*, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 414 (2012) 366–374.
- [13] W. RN., *Surface roughness and contact angle.*, *J Phys Chem.* (1949) 1466–7.
- [14] Q.D. Tourkine P, Le Merrer M, *Delayed freezing on water repellent materials.*, *Langmuir.* (2009) 7214–6.
- [15] B.S. Cassie A, *Wettability of porous surfaces.*, *Trans Faraday Soc.* (1944) 546–51.
- [16] Patankar N. *Langmuir*, No Title, 2004.

- [17] J.Z. Chaoyi Peng, Suli Xing, Zhiqing Yuan, Jiayu Xiao, Chunqi Wang, Preparation and anti-icing of superhydrophobic PVDF coating on a wind turbine blade, *Appl Surf Sci.* 259 (2012) 764–768.
- [18] D.A. Narhe, R. D., Beysens, Water condensation on a super-hydrophobic spike surface, *Eur. Lett.* 75 (2006) 98–104.
- [19] Y.L.W. L. B. Feng, H. Li, Y. F. Song, Formation process of a strong water-repellent alumina surface by sol-gel method, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3191–3196.
- [20] 2 Chao-Hua Xue^{1, 2}, Shun-Tian Jia¹, Jing Zhang¹ and Jian-Zhong Ma¹, Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview, *Sci. Technol. Adv.* (2010). doi:doi:10.1088/1468-6996/11/3/033002.
- [21] F.G. Elena Celia, Thierry Darmanin, Elisabeth Taffin de Givenchy, Sonia Amigoni, Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 402 (2013) 1–18.
- [22] R.M. and K. JT, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4th ed., Hoboken, New Jersey., 2012.
- [23] *Chemistry Compass*, (n.d.). Fonte: <http://chemistrycompass.com/chemsearch/19073/> (accessed November 24, 2014).
- [24] B. Arlides, *Gelest - Hydrophobicity, hidrophilicity and silane surface modification*, 2011.
- [25] H.G. de M. Luis M. Palomino, Patricia H. Suegama, Idalina V. Aoki, M.F. Montemor, Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3., *Corros. Sci.* (2009).
- [26] D.W. Perry, Robert H. and Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., 1984.
- [27] Blygold Australia, *Anti-Corrosion Treat.* by Blygold Aust. (n.d.). <http://www.corrosionandanti-corrosioncoatings.com.au/> (accessed November 12, 2014).
- [28] Q.C. Yin, Long, Qiang Xia, Jian Xue, Shuqing Yang, Qingjun Yang, In situ investigation of ice formation on surfaces with representative wettability, *Appl Surf Sci.* 256 (2010) 6764–6768.
- [29] C. Corporation, *MICROCHANNEL TECHNOLOGY*, Syracuse, New York, 2006. http://www.carrier.co.th/knowledge/download/Knowledge_4_MCHX_Technology.pdf.
- [30] A. et al. Stalder, Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 364 (2010) 72–81.
- [31] G.H.M. Wonjae Choi, Anish Tuteja, Joseph M. Mabryc, Robert E. Cohenb, A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 339 (2009) 208–216.

- [32] Y.P.Z. F.C. Wang, F.Q. Yang, Size effect on the coalescence-induced selfpropelled droplet, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011).
- [33] H. V. Nosonovsky M, Why superhydrophobic surfaces are not always icephobic., *ACS Nano.* (2012) 8488–91.
- [34] Principles of general chemistry, (n.d.). Fonte: <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/s15-03-unique-properties-of-liquids.html> (accessed November 20, 2014).
- [35] and D.Z. L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1857–1860.
- [36] Rust oleum, (n.d.). www.rust-oleum/product-catalog/consumer-brands/neverwet/neverwet-kit (accessed November 26, 2014).
- [37] Mitutoyo, (n.d.). www.mitutoyo.com (accessed November 23, 2014).
- [38] Y.L. Libang Feng, Hongxia Zhang, Zilong Wang, Superhydrophobic aluminum alloy surface: fabrication, structure and corrosion resistance, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 441 (2014) 319–325.
- [39] Y.W. Libang Feng, Yanhui Che, Yanhua Liu, Xiaohu Qiang, Fabrication of superhydrophobic aluminum alloy surface with excellent corrosion resistance by a facile and environment-friendly method, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 367–374.