

Cerâmicas super-hidrofóbicas produzidas a partir de modificação superficial

Superhydrophobic ceramics from surface modification

Cerámica superhidrofóbica a partir de la modificación de la superficie

Recebido: 28/10/2022 | Revisado: 14/11/2022 | Aceitado: 16/11/2022 | Publicado: 22/11/2022

Liliane Cruz Gomes de Souza Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8597-3703>

Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

E-mail: lilianacruzsbh@gmail.com

Eliane Ayres

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8734-0056>

Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

E-mail: eliane.ayres.pu@gmail.com

Resumo

Revestimentos super-hidrofóbicos atraem a atenção devido às suas amplas aplicações. No entanto, a maioria das substâncias químicas e componentes utilizados para a sua fabricação são geralmente prejudiciais para o meio ambiente e possuem um custo elevado, o que dificulta a sua aplicação. A proposta da presente pesquisa é desenvolver revestimentos super-hidrofóbicos para substratos cerâmicos, priorizando o uso de materiais ecoeficientes. O substrato cerâmico usado neste estudo foi o azulejo queimado sem vitrificação, pelo fato de possuir uma superfície rugosa apropriada para a deposição dos revestimentos obtidos. A fabricação dos revestimentos super-hidrofóbicos foi feita por materiais sustentáveis e de baixo custo, o que viabiliza a sua utilização.

Palavras-chave: Sustentabilidade; Cerâmica; Autolimpeza; Super-hidrofóbico.

Abstract

Superhydrophobic coatings attract attention due to their wide applications. However, most chemical substances and components used for their manufacture are generally harmful to the environment and have a high cost, which makes their application difficult. The purpose of this research is to develop super-hydrophobic coatings for ceramic substrates, prioritizing the use of eco-efficient materials. The ceramic substrate used in this study was the fired tile without vitrification, because it has a rough surface suitable for the deposition of the obtained coatings. The manufacture of super-hydrophobic coatings was made using sustainable and low-cost materials, which makes their use viable.

Keywords: Sustainability; Ceramics; Self-cleaning; Super-hydrophobic.

Resumen

Los recubrimientos superhidrofóbicos llaman la atención debido a sus amplias aplicaciones. Sin embargo, la mayoría de las sustancias y componentes químicos utilizados para su fabricación son generalmente nocivos para el medio ambiente y tienen un costo elevado, lo que dificulta su aplicación. El objetivo de esta investigación es desarrollar recubrimientos superhidrofóbicos para sustratos cerámicos, priorizando el uso de materiales ecoeficientes. El sustrato cerámico utilizado en este estudio fue la baldosa cocida sin vitrificar, debido a que presenta una superficie rugosa adecuada para la deposición de los revestimientos obtenidos. La fabricación de recubrimientos superhidrofóbicos se realizó utilizando materiales sustentables y de bajo costo, lo que hace viable su uso.

Palabras clave: Sustentabilidad; Cerámica; Autolimpieza; Súper hidrofóbico.

1. Introdução

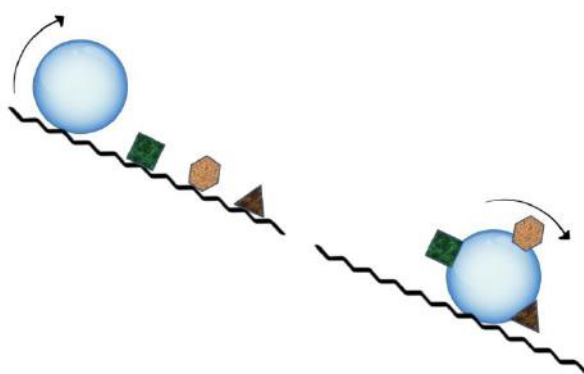
O estudo de superfícies tem despertado grande interesse nas áreas acadêmica e industrial nas últimas décadas. Do ponto de vista de sua superfície, um material pode ser classificado como hidrofóbico ou hidrofílico de acordo com a habilidade da sua superfície em manter contato com a água, em decorrência de interações intermoleculares. Essa propriedade é a molhabilidade do material. Um parâmetro importante na avaliação do grau de molhabilidade de uma superfície em relação a um líquido é a medida do ângulo de contato (método da gota séssil) formado na interface gota - substrato e vapor, (Kota *et al.*, 2013; Butt *et al.*, 2014).

Superfícies repelentes à água (ou hidrofóbicas) podem se tornar autolimpantes, tendendo a manter o objeto sempre

limpo, diminuindo o consumo de água e reduzindo o uso de detergentes. Na construção civil, esses materiais são muito procurados principalmente para revestimento de fachadas onde a limpeza é de difícil acesso. Materiais com estas características podem ser considerados ecologicamente corretos, pois são capazes de reduzir alguns efeitos da poluição urbana, impedindo que as superfícies de casas, prédios, túneis etc. retenham fuligem, melhorando a segurança e a qualidade de vida (Raimundo, 2015). Vidros hidrofóbicos são de grande utilidade na construção civil, na indústria automobilística, aeronáutica e na fabricação de painéis solares.

Os primeiros estudos registrados sobre superfícies hidrofóbicas tiveram origem na observação da natureza. O efeito lótus, por exemplo, é derivado do caráter super-hidrofóbico da flor de lótus (*Nelumbo nucifera*), que é também autolimpante. Este efeito ocorre devido à presença de nano e microestruturas na superfície da folha que fazem com que as gotas de água fiquem suspensas, deslizando sobre elas, agrupando e arrastando as partículas de poeira, fungos e bactérias (Wong, 2012; Yang, 2018; Wan, 2022; Ma, 2022). A Figura 1 ilustra o efeito autolimpante de uma superfície hidrofóbica.

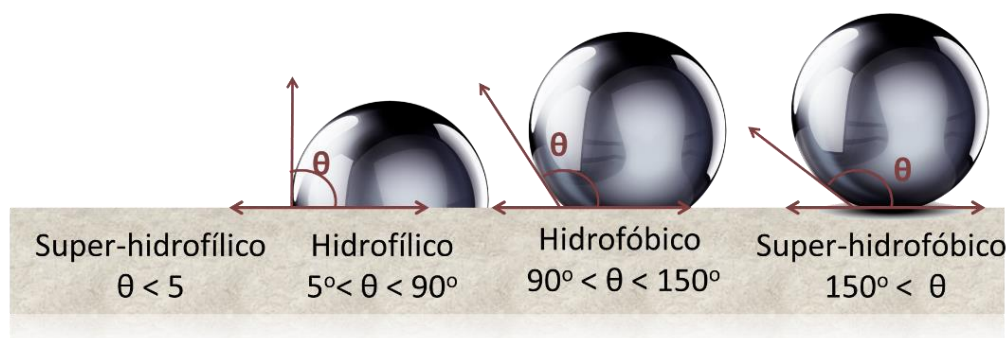
Figura 1 - Efeito autolimpante em uma superfície hidrofóbica.



Fonte: Autores.

Superfícies super-hidrofóbicas são aquelas cujos ângulos de contato são superiores que 150° (Hong Tham Phan, 2022). Para se medir o ângulo de contato utiliza-se o método “gota séssil”, onde se deposita uma gota do líquido sobre uma superfície através de uma microseringa. A gota é ampliada por uma lente e o ângulo é medido através do princípio de goniometria. O ângulo de contato é definido como ângulo entre a tangente da interface líquido-ar e a tangente entre a interface do sólido-ar (Wu *et al.*, 2016). O valor do ângulo de contato classifica o material quanto a sua molhabilidade, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Molhabilidade de uma superfície de acordo com o seu ângulo de contato.



Fonte: Autores.

É possível incorporar a propriedade super-hidrofóbica em superfícies, modificando-as por meio de revestimentos de baixa energia superficial, e aumentando a sua rugosidade (Wong, 2012). Para se alcançar uma superfície super-hidrofóbica, vários métodos podem ser utilizados. Por meio do processo de estampagem a quente, Toosi (Toosi, 2016) conseguiu superfícies super-hidrofóbicas e oleofóbicas. Jung (Jung, 2009) também conseguiu superfícies super-hidrofóbicas e oleofóbicas através de padronização litográfica. Camargo (Camargo, 2012) obteve um vidro antirreflexo com superfície super-hidrofóbica através de revestimento da superfície por imersão *dip-coating*. Inagaki (Inagaki, 2001) melhorou o comportamento hidrofóbico através de deposição a vapor. Muthiah (Muthiah, 2013) trabalhou a rugosidade da superfície através da deposição de nanofibras obtidas por eletrofiação (*electrospinning*). Lin (Lin, 2022) desenvolveu superfícies super-hidrofóbicas utilizando deposição eletroquímica, oxidação química e modificação de superfície, conseguindo melhorar a resistência à corrosão do aço carbono. Wan (Wan, 2022) desenvolveu superfícies super-hidrofóbicas em ligas de magnésio através de ataque químico a laser e modificações superficiais utilizando o ácido esteárico. Essas ligas apresentaram ângulos de contato de 158,4°, além de boa resistência à corrosão. Ma (Ma, 2022) modificou as superfícies de aços carbono através da combinação de deposição eletroquímica combinada a plasma de brilho duplo e seus resultados apontam para uma alta aderência, robustez mecânica e resistência à corrosão. Entretanto, muitas destas técnicas são complexas, consomem muito tempo para serem aplicadas e utilizam materiais caros e agressivos ao meio ambiente. No presente trabalho, foram desenvolvidos revestimentos super-hidrofóbicos para substratos cerâmicos, priorizando o uso de materiais ecoeficientes. Foram utilizadas técnicas que combinam o emprego de materiais de baixa energia superficial com a estruturação de micro e nanoestruturas, hierarquicamente organizadas na superfície. A topografia das superfícies cerâmicas foi modificada utilizando nano partículas de sílica, e como agentes hidrofobizantes foram utilizados o ácido esteárico e o óleo de mamona. Como base para comparação, foi utilizado 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrimetoxissilano (PFDTs), que é comumente utilizado para esta finalidade, porém possui alto custo e é prejudicial ao meio ambiente.

2. Metodologia

A presente pesquisa pode ser caracterizada como exploratória. Esta modalidade tem como objetivo proporcionar uma maior familiaridade com o problema estudado, além de aprimorar ideias e verificar possibilidades para soluções. A primeira etapa da pesquisa é identificada como pesquisa bibliográfica, desenvolvida com base em material já elaborado, constituído por artigos científicos, capítulos e livros publicados sobre estudos da área de pesquisa (Sousa, et. al. 2021). Com a finalidade de se construir uma fundamentação teórica, essa etapa foi essencial para identificar oportunidades e estabelecer parâmetros e os principais estudos desenvolvidos pela comunidade científica sobre o assunto. Os estudos encontrados na literatura serviram como base para entender e analisar esses contextos e analisar os resultados. O método empregado no desenvolvimento dos recobrimentos foi o experimental, com o propósito de testar novas combinações por meio de experimentos em laboratório e avaliar os resultados obtidos (Miodownik, 2013; Bak-Andersen, 2021).

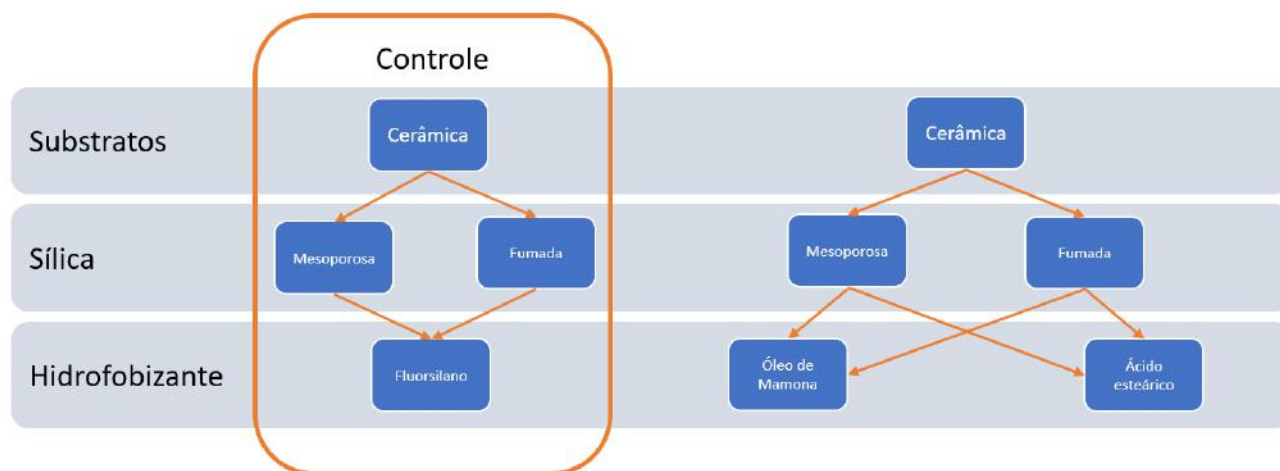
A fim de permitir a comparação do desempenho, com relação à hidrofobicidade, entre o hidrofobizante comercial comumente utilizado PFDTs e os desenvolvidos no presente estudo, foram produzidas as chamadas amostras controle. A Figura 3 apresenta a composição das amostras utilizadas na pesquisa.

2.1 Materiais

Foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich (agora Merck) 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltrimetoxissilano (PFDTs) (cod. CDS 010752), nano partículas de sílica obtidas por ortossilicato de tetraetila (TEOS) (cod. 131903) e nanopartículas de sílica fumada (cod. S5505). Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB 99%, cod. 00621) e óleo de mamona hidrogenado (HCO) foram comprados na Neon Comercial Ltda. (Suzano, SP) e na empresa Engenharia das Essências (São Paulo, SP), respectivamente.

Ácido esteárico (STA), etanol, hidróxido de amônio e hexano foram adquiridos da Synth (Diadema, SP). O substrato cerâmico (azulejos de cerâmica crua sem esmalte) foi obtido da Studio Flama (Belo Horizonte, MG), com dimensões 15,3 × 15,3 × 0,3 cm e código do produto SKU AZ0688.

Figura 3 – Composição das amostras utilizadas na pesquisa.



Fonte: Autores.

2.2 Síntese das nanopartículas de sílica pelo processo Stober

O processo de obtenção de nanopartículas de sílica usando o processo Stober foi baseado em Wen *et al.* (2017). Brevemente, 0,25 g de CTAB foi dissolvido numa solução composta de 4 mL de hidróxido de amônio e 80 mL de etanol. A mistura foi agitada em agitador magnético por 5 min até dissolução completa do CTAB. Separadamente, 2 mL de TEOS foi dissolvido em 80 mL de etanol e esta solução foi rapidamente gotejada sobre a solução de CTAB. A mistura resultante foi agitada a 40 °C por 12 h, filtrada a vácuo e o material retido no filtro foi seco a 80 °C por 12 h.

2.3 Aplicação da sílica e hidrofobização

Os substratos cerâmicos foram cortados nas medidas 20 mm x 20 mm, imersos em etanol e secos por 24 h em estufa a 60 °C. As nanopartículas de sílica mesoporosa (m-NP SiO₂) (0,3 g), obtidas pelo processo Stober, e as nanopartículas de sílica fumada (f-NP SiO₂) (0,3 g), foram dispersas em etanol (35 mL) por meio de tratamento ultrassônico (200 W, 30 min). As soluções sílica/etanol (3,5 mL) foram aplicadas aos substratos utilizando um aerógrafo mantendo a distância do substrato em 15 cm. Os substratos revestidos com as soluções de sílica/etanol passaram por tratamento térmico durante 1 h a 500 °C e foram resfriados naturalmente. Para as amostras controle foi utilizada uma solução de PFDTs em hexano (1% m/v) como hidrofobizante. Para as demais amostras foi utilizada ou uma solução de STA em etanol (2% m/v) ou uma solução de HCO em etanol (2% m/v). Os substratos foram imersos nas soluções hidrofobizantes por 1 min e secos em temperatura ambiente.

2.4 Caracterizações

2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (HITACHI TM 3000) com feixe de elétrons operando a 5 kV e usando detector de elétrons secundários (SED).

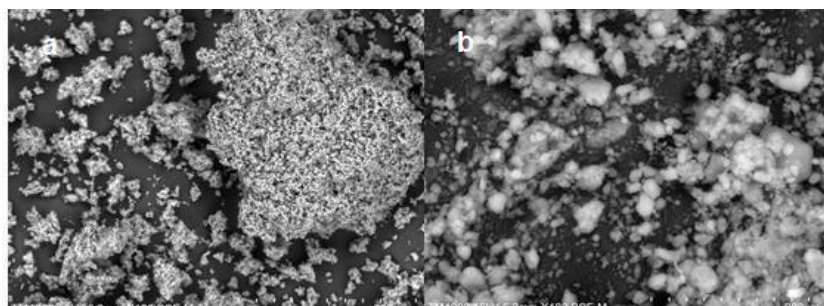
2.4.2 Medida de ângulo de contato

O ângulo de contato formado pela gota de água na superfície de cada um dos substratos cerâmicos revestidos foi medido com auxílio de um goniômetro DIGIDROP-DI (GBX Instruments). Os resultados apresentados são as médias entre os ângulos direito e esquerdo, obtidos após deposição de gotas com volume padronizado (10 μ L). Foram feitas três medições consecutivas, à temperatura ambiente, empregando o modo *Surface Energy* do *software*, que permite a medida direta do ângulo de contato (em graus).

3. Resultados e Discussão

Para permitir a comparação, foram realizadas as microscopias (MEV) das sílicas mesoporosa m-NP SiO₂ e fumada (f-NP SiO₂), mostradas na Figura 4. É possível reconhecer a morfologia típica dos aglomerados de sílica nanoporosa m-NP SiO₂ (Figura 4a) com sua elevada área superficial e poros com morfologia bem distinta da sílica fumada f-NP SiO₂ (Figura 4b).

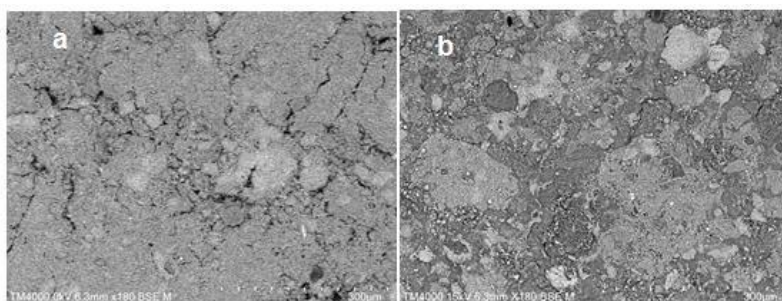
Figura 4 – Micrografias (MEV): (a) sílica mesoporosa (m-NP SiO₂) e (b) sílica fumada (f-NP SiO₂).



Fonte: Autores.

Na Figura 5, comparam-se as superfícies recobertas com m-NP SiO₂ e f-NP SiO₂ antes da hidrofobização. Observa-se que f-NP SiO₂ produziu um recobrimento formando “ilhas” homogêneas (Figura 5b). Esta morfologia é indicativa de que o tratamento térmico foi parcialmente efetivo para consolidar os aglomerados das partículas coloidais da sílica fumada, mas não para produzir um recobrimento contínuo.

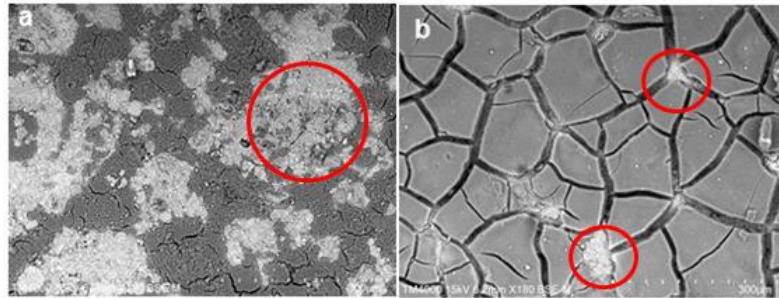
Figura 5 – Imagens de MEV: (a) substrato recoberto com m-NP SiO₂ sem hidrofobização, após sinterização; (b) substrato recoberto com f-NP SiO₂ sem hidrofobização, após sinterização.



Fonte: Autores.

A hidrofobização das superfícies com PFDTs não se mostrou homogênea (Figura 6). Pode-se observar que o PFDTs não formou uma camada contínua sobre o recobrimento com a sílica mesoporosa (Figura 6a). No recobrimento com a sílica fumada (Figura 6b), o PFDTs ficou mais imperceptível e parece ter se aglomerado nos espaços intersticiais.

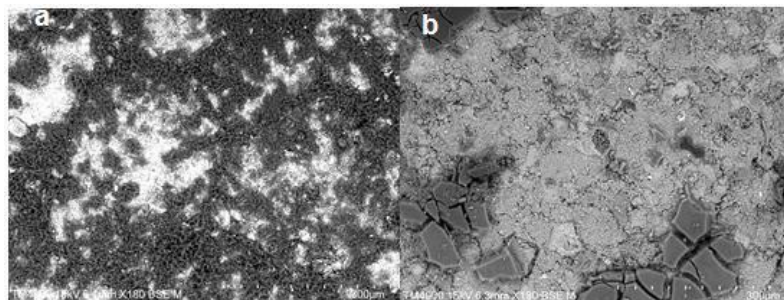
Figura 6 – Imagens de MEV: (a) substrato recoberto com m-NP SiO₂ após sinterização e hidrofobizado com PFDTS (b) substrato recoberto com f-NP SiO₂ após sinterização e hidrofobizado com PFDTS.



Fonte: Autores.

A Figura 7 mostra as micrografias de MEV das amostras nas quais o PFDTS foi substituído por STA. Conforme pode ser visto na Figura 7a, o STA não recobriu todo o revestimento de sílica mesoporosa, se comportando da mesma forma que o PFDTS. Já no caso do recobrimento de sílica fumada, o STA foi mais eficiente na cobertura que o PFDTS (Figura 7b).

Figura 7 – Imagens de MEV: (a) substrato recoberto com m-NP SiO₂ após sinterização e hidrofobizado com STA; (b) substrato recoberto com f-NP SiO₂ após sinterização e hidrofobizado com STA.



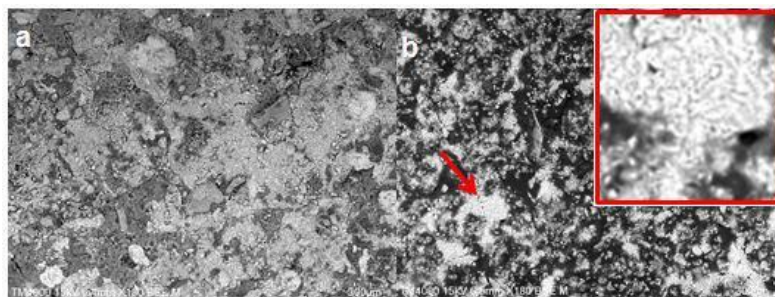
Fonte: Autores.

Outra substituição para o PFDTS testada foi uma solução em etanol de óleo de mamona hidrogenado (HCO). Segundo Bai *et al.* (2018), o uso do HCO é uma estratégia custo eficiente para simplificar o processo de fabricação de revestimentos super-hidrofóbicos mimetizados da folha de lótus usando esferulitos de tamanho micrométrico como blocos de construção. Tal estratégia, portanto, além da hidrofobização, ainda pode incorporar rugosidade adicional. As imagens de MEV do substrato revestido com sílica mesoporosa e sílica fumada após a hidrofobização com HCO estão apresentadas na

Figura 8. É possível notar que esta estratégia de hidrofobização atingiu maior cobertura do que as apresentadas acima. Também foi possível perceber algumas estruturas sugestivas de cristalitos (ressaltada na

Figura 8b).

Figura 8 – Imagens de MEV: (a) substrato recoberto com m-NP SiO₂ após sinterização e hidrofobizado com HCO; (b) substrato recoberto com f-NP SiO₂ após sinterização e hidrofobizado com HCO.



Fonte: Autores

A Tabela 1 apresenta os valores medidos para os ângulos de contato entre a gota d'água e a superfície de cada um dos substratos revestidos.

Tabela 1 – Medidas de ângulo de contato (θ) com a água.

Revestimento	Imagem	Ângulo de Contato (θ)
Amostras de controle		
m-NP SiO ₂ / PFDTS		152°
f-NP SiO ₂ / PFDTS		136°
PFDTS		118,6°
Amostras hidrofobizadas com STA		
m-NP SiO ₂ / STA		121°
f-NP SiO ₂ / STA		123,1°
Amostras hidrofobizadas com HCO		
m-NP SiO ₂ / HCO		96,8°
f-NP SiO ₂ / HCO		103,4°

Fonte: Autores.

O valor encontrado para θ (água) por Wen *et al.* (2017), em cuja pesquisa as amostras controle foram baseadas, foi de $166 \pm 3^\circ$. Esses autores usaram 1H,1H,2H,2H-perfluorodecil trimetoxissilano na hidrofobização, e não 1H,1H,2H,2H-perfluorodeciltriclorosilano (PFDTS) como na presente pesquisa. Outra diferença foi o novo tratamento térmico a 420 °C realizado pelos autores após a silanização, e que não foi realizado na presente pesquisa. Yildirim *et al.* (2011) usaram um método que chamaram de modelo do surfactante para obter nanopartículas fluoradas de sílica mesoporosa. Conforme descreveram, moléculas de surfactante (CTAB) em água formam estruturas automontáveis com diferentes morfologias dependendo da concentração, e os monômeros de sílica polimerizam em torno desses modelos. Com uma estratégia desse tipo conseguiram alcançar um ângulo de contato entre a água e vidro de 161°. Na presente pesquisa, a diferença no ângulo de

contato em relação à literatura pode ter sido causada principalmente pelas trincas no revestimento observadas nas imagens de MEV. No caso do revestimento que usou a sílica fumada, não ocorreu a transição do regime de Wenzel para o regime Cassie-Baxter, por isso o ângulo de contato com a água ficou mais baixo (136°). Este resultado pode ter sido consequência da maior distância entre as rugosidades do revestimento, conforme mostrado nas imagens de MEV (Carrascosa *et al.*, 2016). Mais importante foi observar a importância da presença da rugosidade, isto é, somente a hidrofobização com o silano fluorado não atinge a condição de material super-hidrofóbico ($\theta > 150^\circ$). A rugosidade é importante para criar uma topografia compacta que conduz ao regime de Cassie-Baxter, no qual bolsões de ar podem ficar aprisionados entre os agregados de partículas (Facio *et al.*, 2017). A substituição PFDTs pelo STA acarretou na redução do ângulo de contato com a água (maior molhabilidade) para os recobrimentos com os dois tipos de sílica. Geralmente, os fluoroquímicos têm uma energia livre superficial extremamente baixa em razão a presença de estáveis grupos CF_x na sua estrutura. Xue *et al.* (2008) compararam o desempenho da hidrofobização do tecido de algodão usando PFDTs ou ácido esteárico. Tais autores encontraram ângulos de contato com a água de 153° e 142° respectivamente. No entanto reportaram que devido ao preço dos silanos fluorados, a substituição de pelo menos parte desses compostos é útil para aplicação industrial. Esse é um dos desafios da presente pesquisa. A mesma tendência foi observada quando se substituiu o PFDTs por HCO, ainda que com pior desempenho que o STA. Nakano *et al.* (2015) reportaram que superfícies super-hidrofóbicas foram facilmente obtidas a partir da mistura (6:4 em massa) de HCO, que desempenhou o papel de gelante orgânico, e STA como composto cristalino. O ângulo de contato da gota d'água na superfície de filmes dessa mistura obtidos por vazamento (*casting*) alcançou 160° com um ângulo de deslizamento de 5° . Os autores atribuíram esse resultado a uma estrutura hierárquica que se formou a partir de nanofibras automontáveis de HCO e nano/microcristais de STA. As estruturas hierárquicas são formadas a partir do equilíbrio apropriado entre gelificação do HCO e cristalização do ácido graxo.

4. Conclusão

Nesta pesquisa, insumos ecoeficientes foram utilizados para produzir as cerâmicas super-hidrofóbicas levando em consideração dois fatores: a tensão superficial e a rugosidade. Nos resultados prévios obtidos, observou-se por meio do MEV a presença de espaços e fragmentos na superfície dos substratos recobertos tanto por m-NP SiO₂ quanto por f-NP SiO₂. Por isso, será necessário aumentar o número de camadas sobre os substratos cerâmicos ou utilizar uma camada polimérica de sacrifício antes de fazer o recobrimento. Observou-se também que o PFDTs e o STA não recobriram todo o revestimento de m-NP SiO₂ e para que isso ocorra nos próximos experimentos dessa pesquisa serão estudados outros métodos mais eficientes para a aplicação dos revestimentos. O HCO atingiu maior cobertura das partículas de m-NP SiO₂ e de f-NP SiO₂ que o PFDTs e o STA e pode-se observar também algumas estruturas que sugerem a formação de cristalitos. As amostras controle f-NP SiO₂ / PFDTs atingiram um ângulo de contato de 136° . A diferença no ângulo de contato em relação à literatura pode ter sido causada principalmente pelas trincas no revestimento que causaram uma maior distância entre as rugosidades do revestimento impedindo quantidade insuficiente de ar aprisionado na superfície, conforme observado nas imagens de MEV. O presente estudo sugere um resultado promissor quanto à utilização de materiais alternativos para a criação de superfícies super-hidrofóbicas.

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

- Testar os recobrimentos em outros tipos de substratos;
- Fazer estudos da morfologia de superfícies através do Microscópio de Força Atômica (AFM);
- Fazer o teste de degradação e analisar;
- Avaliar a durabilidade do efeito autolimpante para avaliar seu desempenho em diferentes condições de temperatura, nível de insolação e precipitação de chuva;

- Fazer ensaio de adesão, onde a amostra passa por um processo de fricção, com o objetivo de remover o recobrimento e com isso determinar o número de ciclos que são necessários para que isso aconteça;
- Realizar um estudo de viabilidade econômica, de fabricação em larga escala.

Referências

- Bak-Andersen, M. (2021) *Reintroducing Materials for Sustainable Design: Design Process and Educational Practice*. Routledge: New York, 2021. 185 p.
- Butt, H.-J., Roisman, I. V., Brinkmann, M., Papadopoulos, P., Vollmer, D., & Semperebon, C. (2014). Characterization of super liquid-repellent surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(4), 343–354. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.04.009>
- Bai, H., Zhang, L., & Gu, D. (2018). Micrometer-sized spherulites as building blocks for lotus leaf-like superhydrophobic coatings. *Applied Surface Science*, 459, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.183>
- Camargo, K. C., Michels, A. F., Rodembusch, F. S., & Horowitz, F. (2012). Multi-scale structured, superhydrophobic and wide-angle, antireflective coating in the near-infrared region. *Chemical Communications*, 48(41), 4992. <https://doi.org/10.1039/c2cc30456b>
- Carrascosa, L. A. M., Facio, D. S., & Mosquera, M. J. (2016). Producing superhydrophobic roof tiles. *Nanotechnology*, 27(9), 095604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/9/095604>
- Facio, D. S., Carrascosa, L. A. M., & Mosquera, M. J. (2017). Producing lasting amphiphobic building surfaces with self-cleaning properties. *Nanotechnology*, 28(26), 265601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa73a3>
- Falah Toosi, S., Moradi, S., Ebrahimi, M., & Hatzikiriakos, S. G. (2016). Microfabrication of polymeric surfaces with extreme wettability using hot embossing. *Applied Surface Science*, 378, 426–434. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.116>
- Hong Tham Phan, T., & Kim, S.-J. (2022). Super-hydrophobic microfluidic channels fabricated via xurography-based polydimethylsiloxane (PDMS) micromolding. *Chemical Engineering Science*, 258, 117768. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117768>
- Inagaki, m.; Hozumi, a.; Okudera, h.; Yokogawa, y. & Kameyama, t. Improvement of chemical resistance of apatite_titanium composite coatings deposited by RF plasma-spraying: surface modification by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, v. 382, p. 69_73, 2001.
- Jung, Y. C., & Bhushan, B. (2009). Wetting Behavior of Water and Oil Droplets in Three-Phase Interfaces for Hydrophobicity/philicity and Oleophobicity/philicity†. *Langmuir*, 25(24), 14165–14173. <https://doi.org/10.1021/la901906h>
- Kota, A. K., Choi, W., & Tuteja, A. (2013). Superomniphobic surfaces: Design and durability. *MRS Bulletin*, 38(5), 383–390. <https://doi.org/10.1557/mrs.2013.10>
- Lin, Z., Zhang, W., Zhang, W., Xu, L., Xue, Y., & Li, W. (2022). Fabrication of Ni–Co/Cu super-hydrophobic coating with improved corrosion resistance. *Materials Chemistry and Physics*, 277, 125503. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125503>
- Ma, D., Lin, H., Zheng, K., Hei, H., Ma, Y., Zhou, B., Wu, Y., Wang, Y., Gao, J., Yu, S., & Xue, Y. (2022). Rose-like Cr–Fe robust super-hydrophobic surfaces with high adhesion and corrosion resistance. *Journal of Materials Science*, 57(39), 18640–18654. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07724-5>
- Miodownik, M. (2013) *Stuff Matters: Exploring the Marvelous Materials That Shape Our Man-Made World*. 1. ed. London: Penguin, 2013.
- Muthiah, P., Bhushan, B., Yun, K., & Kondo, H. (2013). Dual-layered-coated mechanically-durable superomniphobic surfaces with anti-smudge properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.032>
- Nakano, K., Ito, T., Onouchi, Y., Yamanaka, M., & Akita, S. (2015). Importance of gelation and crystallization for producing superhydrophobic surfaces from mixtures of hydrogenated castor oil and fatty acids. *Colloid and Polymer Science*, 294(1), 69–75. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3748-8>
- Raimundo, J., Vale, C., Martins, I., Fontes, J., Graça, G., & Caetano, M. (2015). Elemental composition of two ecologically contrasting seamount fishes, the bluemouth (*Helicolenus dactylopterus*) and blackspot seabream (*Pagellus bogaraveo*). *Marine Pollution Bulletin*, 100(1), 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.021>
- Sousa, A.S., Oliveira, G.S. & Alves, L.H. (2021) *A Pesquisa Bibliográfica: Princípios E Fundamentos*, Cadernos da Fucamp, v.20, n.43, p.64-83.
- Wan, X., Li, Y., Tian, C., Zhou, J. s Qian, S. & Wang L. (2022) Fabrication and properties of super-hydrophobic microstructures on magnesium alloys by laser–chemical etching, *Applied Physics*, v.128:899 <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05998-9>
- Wan, X., Li, Y., Tian, C., Zhou, J., Qian, S., & Wang, L. (2022). Fabrication and properties of super-hydrophobic microstructures on magnesium alloys by laser–chemical etching. *Applied Physics A*, 128(10). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05998-9>
- Wen, M., Zhong, J., Zhao, S., Bu, T., Guo, L., Ku, Z., Peng, Y., Huang, F., Cheng, Y.-B., & Zhang, Q. (2017). Robust transparent superamphiphobic coatings on non-fabric flat substrates with inorganic adhesive titania bonded silica. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(18), 8352–8359. <https://doi.org/10.1039/c7ta01999h>
- Wong, J. X. H., Asanuma, H., & Yu, H.-Z. (2012). Simple and reproducible method of preparing transparent superhydrophobic glass. *Thin Solid Films*, 522, 159–163. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.033>

Wu, T., Pan, Y., & Li, L. (2010). Study on superhydrophobic hybrids fabricated from multiwalled carbon nanotubes and stearic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 348(1), 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.006>

Xue, C.-H., Jia, S.-T., Chen, H.-Z., & Wang, M. (2008). Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol–gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization. *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(3), 035001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035001>

Yang, Y., Li, X., Zheng, X., Chen, Z., Zhou, Q., & Chen, Y. (2017). 3D-Printed Biomimetic Super-Hydrophobic Structure for Microdroplet Manipulation and Oil/Water Separation. *Advanced Materials*, 30(9), 1704912. <https://doi.org/10.1002/adma.201704912>

Yildirim, A., Budunoglu, H., Daglar, B., Deniz, H., & Bayindir, M. (2011). One-Pot Preparation of Fluorinated Mesoporous Silica Nanoparticles for Liquid Marble Formation and Superhydrophobic Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(6), 1804–1808. <https://doi.org/10.1021/am200359e>