UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

ARTHUR DE CASTRO RIBEIRO

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS PARA APLICAÇÃO EM ISOLADORES ELÉTRICOS

Rio de Janeiro
2017

ARTHUR DE CASTRO RIBEIRO

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS PARA APLICAÇÃO EM ISOLADORES ELÉTRICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Profª Drª Bluma Guenther Soares

Coorientador: Dr José Geraldo de Melo Furtado

Rio de Janeiro

2017

CIP - Catalogação na Publicação

R484d

Ribeiro, Arthur de Castro
DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS SUPER HIDROFÓBICOS PARA APLICAÇÃO EM ISOLADORES ELÉTRICOS / Arthur de Castro Ribeiro. -- Rio de Janeiro, 2017.
124 f.

Orientadora: Bluma Guenther Soares.
Coorientador: José Geraldo de Melo Furtado.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Molhabilidade. 2. Super-hidrofobicidade. 3. Isoladores. 4. Nanotecnologia. I. Soares, Bluma Guenther , orient. II. Furtado, José Geraldo de Melo, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

ARTHUR DE CASTRO RIBEIRO

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS PARA APLICAÇÃO EM ISOLADORES ELÉTRICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovado em: 10/11/17

BANCA EXAMINADORA

Orientadora Profª Drª Bluma Guenther Soares
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Orientador Dr José Geraldo de Melo Furtado
Centro de Pesquisa de Energia Elétrica

Profª Drª Luciana Spinelli Ferreira
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profª Drª Renata Antoun Simão
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profª Drª Adriana dos Anjos Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar e abençoar em mais essa etapa da minha vida.

Aos meus pais, Ricardo e Graça, e ao meu irmão, Matheus, por todo apoio, dedicação e carinho que sempre tiveram comigo e por sempre acreditarem em mim.

A minha companheira e melhor amiga, Carolina Rangel, por todos os momentos em que esteve ao meu lado, mostrando seu carinho e amor, não importando o que acontecesse, e aos seus pais, Rosangela e Claudio, pelo apoio e carinho demonstrado.

Aos meus orientadores, professora Bluma e José Geraldo, por toda disponibilidade, entusiasmo, conselhos, parceria e sabedoria compartilhada para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido.

Ao Centro de Pesquisas em Energia Elétrica (CEPEL) pelo apoio financeiro e tecnológico para o desenvolvimento desta Dissertação.

Ao Luiz Alberto, coordenador do laboratório químico do Cepel, por toda dedicação em fazer com que essa pesquisa se concretizasse, fornecendo sua sabedoria técnica e recursos de infraestrutura.

Ao Maurício, chefe de departamento de laboratórios do Cepel, por prover todos os recursos necessários para essa pesquisa.

Ao Ricardo Wesley, pesquisador do Cepel, que foi responsável pela ideia do estudo e por todo o seu conhecimento passado sobre isoladores.

A todos os professores do IMA, por todos os ensinamentos passados sobre polímeros e caracterizações de materiais.

Aos amigos do laboratório de polímeros, Bianca e Gabriela, por todo o profissionalismo, companheirismo e ajuda fornecida para o andamento desse trabalho.

Aos amigos do laboratório de óleo isolante, Henrique e Silas, e do laboratório de química analítica, Moacir, por todo apoio, paciência, disponibilidade e amizade que sempre tiveram comigo.

Aos amigos do laboratório de corrosão, Cristina, Alberto e Elber, por todas as ideias, conhecimentos compartilhados sobre revestimentos e métodos de caracterização.

Ao amigo Marcos Sá, técnico do laboratório de corrosão, por todas as inúmeras aplicações de revestimentos e caracterizações, que foram parte essencial desse trabalho.

Ao amigo Gláucio, pesquisador do Cepel, pelas análises de MET.

Aos profissionais do laboratório de Propriedades Eletromagnéticas do Cepel, Marcio Sens, Edson Ueti e Roberto, pelos ensaios de trilhamento e conhecimentos compartilhados.

À Vânia, professora do IMA, e ao Leonardo, engenheiro da DpUnion, pelas análises de AFM.

À amiga Roberta, técnica do laboratório de metalografia do Cepel, e ao Manoel, técnico do laboratório de microscopia da UFRJ, pelas análises de MEV/FEG realizadas.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

Seja merecedor de suas conquistas

RESUMO

Isoladores de vidro e de porcelana são bastante utilizados em linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica devido a suas excelentes propriedades mecânicas e dielétricas. Entretanto, esses materiais possuem uma característica intrínseca hidrofílica em sua superfície que pode ocasionar falhas prematuras nesses dispositivos, quando situados em ambiente contaminados e úmidos, devido à formação de caminhos condutivos superficiais. Assim, controlar as características de molhabilidade da superfície dos isoladores apresenta-se como uma das alternativas propostas para evitar possíveis eventos elétricos indesejados. Nesse sentido, a aplicação de revestimentos nanoestruturados super-hidrofóbicos vem sendo recentemente proposta devido às suas características de alta repelência à água e possibilidade de autolimpeza de sua superfície. Neste presente trabalho, desenvolveram-se revestimentos à base de silicone, alumina tri-hidratada (ATH) e nanopartículas de sílica (SiO_2) com diversos tratamentos superficiais e avaliou-se a influência do tipo e concentração de cargas nas propriedades físico-químicas, morfológicas e de resistência ao trilhamento dos revestimentos. Os resultados mostraram que o tipo de sílica utilizado afetou sensivelmente a morfologia e a hidrofobicidade da superfície, sendo o revestimento contendo sílica hidrofílica o mais hidrofóbico, com valores de ângulo de contato (AC) de até 142°, para razões mássicas silicone/ATH/SiO_2 de 6/4/1. Entretanto, o ângulo de deslize (AD) praticamente não foi afetado pelo tipo de sílica na razão 6/4/1 e as amostras não possuíram propriedades de autolimpeza. Aumentando-se o teor de sílica, foi possível atingir a super-hidrofobicidade e proporcionar autolimpeza à superfície (valores de AC superiores a 150° e de AD inferiores a 10°) para razões de 6/4/3 e 6/4/5. A resistência ao trilhamento elétrico mostrou-se também dependente do tipo e concentração de sílica. O aumento da concentração de sílica prejudicou a resistência ao trilhamento devido, principalmente, à maior afinidade físico-química do revestimento com a solução contaminante.

Palavras-chave**:** Molhabilidade. Super-hidrofobicidade. Isoladores. Nanotecnologia.

ABSTRACT

Glass and porcelain insulators are widely used in power transmission and distribution lines because of their excellent mechanical and dielectric properties. However, these materials have an intrinsic hydrophilic characteristic on their surface that can cause premature failure in these devices when placed in a contaminated and humid environment due to conductive surface paths formation. Thus, controlling surface wetting characteristics of insulators are presented as one of proposed alternatives to avoid possible undesired electrical events. In this sense, application of super-hydrophobic nanostructured coatings has recently been proposed due to their characteristics of high water repellency and possibility of surface self-cleaning. In this work coatings based on silicone, trihydrated alumina (ATH) and silica (SiO_2) nanoparticles with various surface treatments were developed and the influence of type and concentration of nanoparticles on physical-chemical, morphological and tracking resistance properties was evaluated. Results showed that silica type affected surfaces morphology and hydrophobicity and coating with hydrophilic silica was the most hydrophobic one with a contact angle (CA) of 142° for silicone/ATH/SiO_2 ratio of 6/4/1. However, sliding angle (SA) was almost not affected by silica type for silicone/ATH/SiO_2 ratio of 6/4/1 and samples did not show self-cleaning property. Increasing silica ration of samples to 6/4/3 and 6/4/5 it was possible to achieve superhydrophobicity and self-cleaning property (CA greater than 150° and SA lower than 10°). Electrical tracking resistance was also dependent on type and concentration of silica, it was noticed that when silica concentration increased tracking resistance decreased due to a higher physical-chemical affinity of coating to contaminating solution.

Keywords**:** Wettability. Superhydrophobicity. Insulators. Nanotechnology

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**12**
2	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	**15**
2.1	MOLHABILIDADE	15
2.1.1	**Ângulo de contato**	**18**
2.1.2	**Histerese do ângulo de contato e ângulo de deslize**	**20**
2.2	ISOLADORES ELÉTRICOS	22
2.2.1	**Degradação dos isoladores**	**24**
2.2.2	**Tipos de medidas de proteção**	**26**
2.3	SUPER-HIDROFOBICIDADE	29
2.3.1	**Modelo Wenzel**	**31**
2.3.2	**Modelo de Cassie e Baxter**	**31**
2.3.3	**Superfícies com topografias especiais**	**32**
2.3.4	**Métodos para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas**	**35**
3	**OBJETIVOS**	**42**
4	**MATERIAIS E MÉTODOS**	**43**
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS	43
4.2	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	45
4.3	SÍNTESE DOS REVESTIMENTOS	46
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS E DA MATÉRIA-PRIMA	49
4.4.1	**Análise Termogravimétrica (TGA)**	**49**
4.4.2	**Morfologia das cargas**	**50**
4.4.3	**Determinação do grau de hidrofobicidade**	**50**
4.4.4	**Morfologia da superfície dos revestimentos**	**52**
4.4.5	**Determinação da resistência ao trilhamento e à erosão**	**54**
5	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	**58**
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	58
5.2	MORFOLOGIA DAS CARGAS	60
5.2.1	**Sílica hidrofílica**	**60**

5.2.2 Sílica tratada com octilsilano (R 805) 61
5.2.3 Sílica tratada com dimetildiclorosilano (TS 610) 62
5.2.4 Sílica tratada com PDMS (TS 720) 63
5.2.5 Alumina tri-hidratada 64
5.3 TESTES INICIAIS PARA DEFINIÇÃO DO TEMPO DE CURA 65
5.4 TESTES COM DIFERENTES SOLVENTES 69
5.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE APLICAÇÃO 73
5.6 ESTUDO ACERCA DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA HIDROFOBICIDADE DOS REVESTIMENTOS 75
5.7 ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA HIDROFOBICIDADE DOS REVESTIMENTOS 81
5.8 ANÁLISES MORFOLÓGICAS DO REVESTIMENTO 86
5.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) 87
5.8.2 Microscopia de Força Atômica (AFM) 95
5.8.3 Resistência ao trilhamento e à erosão 98
6 CONCLUSÕES 111
7 SUGESTÕES 113
REFERÊNCIAS 114

1 INTRODUÇÃO

Isoladores elétricos são componentes fundamentais em sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica. Suas funções são de sustentar fisicamente as linhas de condução de energia e isolá-las eletricamente de suas estruturas de suporte ou equipamentos, impedindo a dissipação de corrente elétrica através da estrutura e possíveis quedas de energia no sistema. Para esse fim, os materiais extensamente usados como isolantes elétricos externos em sistemas de distribuição e transmissão de energia são tipicamente vidro, porcelana ou polímeros.

A aplicação de isoladores de porcelana e de vidro remonta a meados do século XIX e a experiência na sua utilização, suas vantagens e desvantagens, bem como seu tempo de vida útil são características bem conhecidas. Por possuírem ligações químicas fortes, esses tipos de isoladores costumam apresentar uma acentuada resistência ao envelhecimento, boas propriedades mecânicas e excelente resistência à degradação provocada por descargas superficiais. Entretanto, por serem tipicamente hidrofílicos, esses materiais podem ser levados a disrupção elétrica quando submetidos a ambientes com grande concentração de poluentes e contaminantes (maresia, poeira, sujeira etc.).

A utilização de isoladores à base de polímeros, revestindo um núcleo de fibra de vidro impregnado por resina, difundiu-se nos últimos trinta anos e tem crescido significativamente em virtude da característica hidrofóbica da superfície (particularmente, nos polímeros à base de borracha de silicone), do seu menor peso, de resultarem de um processo de fabricação mais simples e com menor custo. Sua primeira aplicação estava relacionada a regiões de poluição, prioritariamente, ou de vandalismo, já que, para essas situações, o emprego de isoladores de vidro e porcelana poderia levar à perda de confiabilidade dos sistemas elétricos causada por falhas elétricas prematuras. Contudo, pelo fato de ser constituído por um material com ligações químicas mais fracas que as do vidro e da porcelana, sua degradação, causada por efeitos elétricos e ambientais (destacando-se, em especial, os efeitos deletérios da radiação ultravioleta), leva a uma maior necessidade de inspeção e limita sua vida útil.

Atualmente, a principal vantagem do emprego de isoladores poliméricos advém da característica de hidrofobicidade presente no revestimento à base de borracha de silicone. Essa característica aumenta sua suportabilidade superficial à passagem de corrente elétrica, por não permitir a formação de caminho condutivo, em presença de umidade. Uma forma de permitir que isoladores de vidro e de porcelana tenham um comportamento semelhante é a utilização de recobrimentos à base de resina de silicone RTV (*Room Temperature Vulcanization*), que são revestimentos que curam à temperatura ambiente e proporcionam aumento da hidrofobicidade. Embora essa prática venha sendo adotada nos últimos vinte anos por concessionárias e fabricantes, nota-se que essa medida é eficiente apenas em determinadas situações, pois em locais com condições ambientais mais severas e com ocorrência de pouca chuva, por exemplo, esse tipo de medida fica comprometido devido a dificuldades de autolimpeza da superfície, levando a uma queda de eficiência na qualidade do isolamento.

Um método recentemente proposto consiste na utilização de revestimentos super-hidrofóbicos para aumentar a durabilidade e confiabilidade dos materiais e dispositivos sobre os quais são empregados. Esse tipo de revestimento, por apresentar características de autolimpeza e antipoeira, quando aplicado em isoladores de alta tensão feitos de vidro ou porcelana, pode diminuir o número de falhas por arco de banda seca ou *flashover* devido à redução da corrente elétrica de fuga. Assim, é possível aumentar confiabilidade do sistema elétrico principalmente em ambientes com elevado nível de poluição. Além disso, acredita-se que os custos de manutenção oriundos da limpeza dos isoladores diminuiriam substancialmente com a aplicação desse tipo de revestimento (BRAINI; HADDAD; HARID, 2011).

Embora pareça uma solução promissora, a utilização de revestimentos super-hidrofóbicos em isoladores elétricos ainda é pouco explorada pela comunidade cientifica, principalmente, quando se compara a outros tipos de aplicação (ZHIPENG YAN *et al.*, 2015). A maioria dos trabalhos publicados limita-se a estudar o retardamento na formação de gelo na superfície do isolador, que é um problema bastante recorrente em regiões de clima frio como o Canadá, China e alguns países da Europa. Pouco se tem visto com relação às propriedades dielétricas desse tipo

de revestimento, necessitando-se, portanto, de mais estudos nessa área para avaliar sua aplicabilidade e eficiência.

Neste trabalho, propõem-se abordar primeiramente os aspectos relacionados à molhabilidade de superfícies, apresentando-se a ciência que rege esse fenômeno e a importância dessa propriedade na aplicação em isoladores elétricos. Será abordada também a aplicabilidade de tratamentos na superfície dos isoladores elétricos a fim de se aumentar sua confiabilidade, enfatizando-se estratégias que podem ser utilizadas. Em seguida, será apresentada, com mais detalhes, a nova estratégia recentemente proposta de se aumentar a hidrofobicidade de isoladores elétricos conferindo a eles propriedades de autolimpeza, realçando os regimes de molhamento possíveis de se obter ao se nanoestruturar uma superfície, os aspectos que interferem na obtenção de propriedades super-hidrofóbicas e as estratégias normalmente utilizadas. Por fim, será feito um estudo da influência do tipo de nanopartícula de sílica nas propriedades hidrofóbicas, morfológicas e de resistência ao trilhamento elétrico de um revestimento à base de silicone RTV e cargas micro e nanométricas, que será desenvolvido objetivando-se a aplicação em isoladores elétricos de vidro.

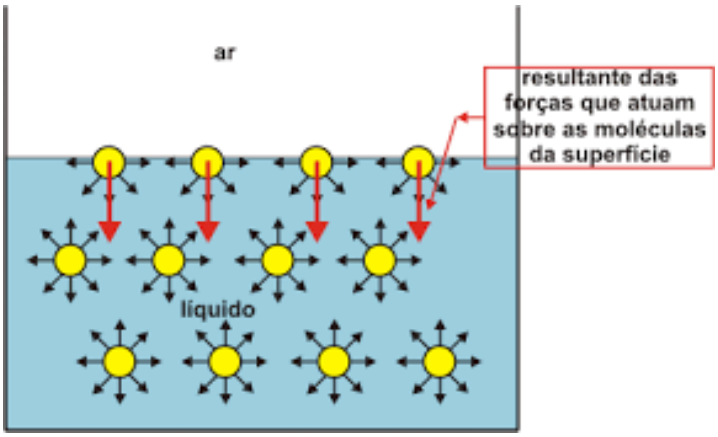
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MOLHABILIDADE

Controlar o grau de molhabilidade de superfícies vem sendo tema de crescente interesse por parte da comunidade cientifica devido a inúmeras aplicações possíveis sobre esse assunto. A forma como um líquido se espalha sobre uma superfície, definida como molhabilidade, depende de suas características no que diz respeito à sua constituição química e ao seu aspecto morfológico (ZHANG *et al.*, 2014).

A constituição química da superfície afeta diretamente a energia livre superficial, que, por sua vez, impacta no grau de molhabilidade. O valor da energia livre superficial representa um desbalanceamento das forças intermoleculares existentes nas moléculas presentes na superfície quando comparadas às das moléculas existentes no seio do material (figura 1). Assim, a energia livre superficial, ou simplesmente energia superficial (termo comumente usado para sólidos), pode ser interpretada como um excesso de energia presente na superfície quando comparada ao material como um todo, sendo que quanto maior o valor da energia livre superficial, maior o excesso de energia na superfície e mais instável tende a ser a superfície de um sólido (BHUSHAN; NOSONOVSKY, 2010).

Figura 1 - Representação dos desbalanços de forças intermoleculares existente na superfície.



Fonte: Alfaconnection (2016).

No caso de líquidos, a resultante do desbalanço de forças intermoleculares dá origem à tensão superficial, que é definida como o trabalho necessário para

aumentar infinitesimalmente a área da superfície do líquido e origina uma espécie de película elástica na interface líquido-gás. Do ponto de vista termodinâmico, a tensão superficial (γ) é interpretada como aumento na energia livre de Gibbs (G) quando a área da superfície é aumentada por um pequeno valor ∂A à temperatura, pressão e concentração constantes (1).

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P,n_i} \qquad (1)$$

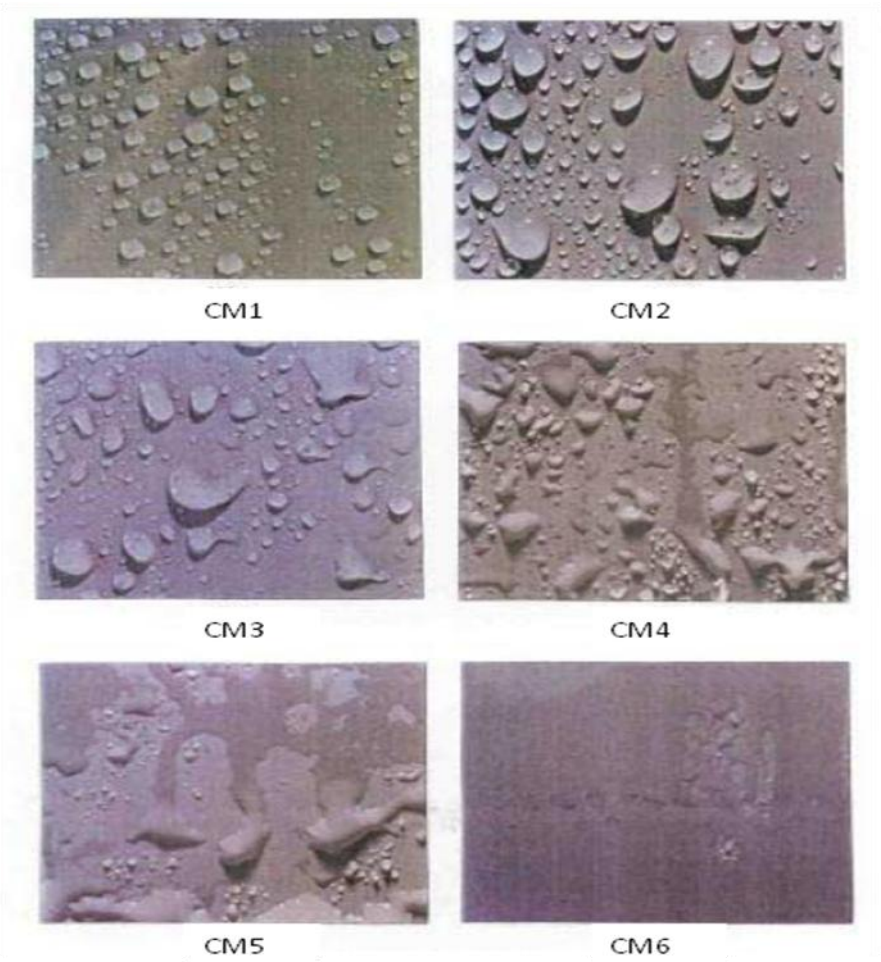
O aspecto morfológico da superfície é outro fator que influencia diretamente as características de molhabilidade. Estudos realizados por Wenzel (1936) e Cassie e Baxter (1944) demonstraram que existem sensíveis diferenças no grau de molhabilidade entre superfícies lisas e rugosas. Diferentes perfis topográficos podem gerar diferentes padrões de espalhamento do líquido e, com isso, induzir certos tipos de estruturas superficiais em um material parece ser uma boa alternativa para alcançar determinado aspecto de molhabilidade e vem sendo a estratégia utilizada em diversos trabalhos na área. Embora os estudos realizados por Wenzel, Cassie e Baxter sejam do início do século passado, pouco interesse científico foi dado a esse fenômeno até a década passada (KARAPANAGIOTIS *et al.*, 2015; PELTONEN *et al.*, 2004).

No caso de isoladores elétricos, o grau de molhabilidade de sua superfície pode ser mensurado de diversas formas. A classificação quanto à hidrofobicidade pode ser feita a partir do ângulo de contato existente entre uma gota de água e uma superfície sólida, a partir da aparência das gotas de água na superfície do isolador quando este é submetido a um borrifamento e a partir de diferentes comportamentos de molhamento após imersão em líquidos com tensão superficial previamente conhecida (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010).

O método do borrifamento é o mais indicado para aplicações em campo e são importantes para a avaliação da hidrofobicidade de isoladores poliméricos ou revestidos. A partir da comparação qualitativa entre o aspecto das gotas de água

borrifadas na superfície com fotografias padrões (figura 2) e avaliando-se a forma das gotas e a parte percentual da superfície que é molhada, o grau de hidrofobicidade é classificado em uma das sete classes propostas (CM1 à CM7, sendo CM1 a superfície mais hidrofóbica e CM 7 a mais hidrofílica) (tabela 1). Por outro lado, os métodos do ângulo de contato e tensão superficial são mais usados em escala laboratorial (CAO *et al.*, 2012).

Figura 2 - Fotografias padrões utilizadas para avaliar o grau de hidrofobicidade no método de borrifamento.



Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (2010).

Tabela 1 - Critério para classificação de hidrofobicidade mediante método de borrifamento.

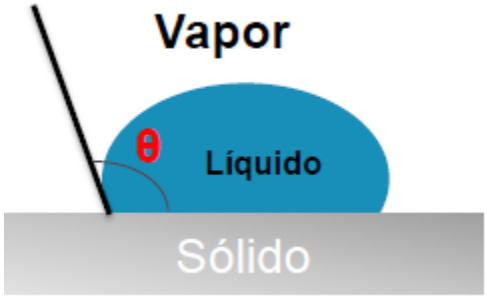
CM	Descrição
1	Apenas gotas discretas são formadas. Sua forma, quando observadas perpendicularmente à superfície, é praticamente circular. Corresponde a um valor de θr = 80° para as gotas.
2	Apenas gotas discretas são formadas. A maior parte da superfície é coberta por gotas com a forma, quando observadas perpendicularmente à superfície, ainda regular, mas com desvios da forma circular. Corresponde a 50° < θr < 80° para a maior parte das gotas.
3	Somente gotas discretas são formadas. A maior parte da superfície é coberta por gotas com forma irregular. Corresponde a 20° < θr < 50° para a maior parte das gotas
4	Tanto gotas discretas quanto traços de molhabilidade para fios ou filmes de água são observadas (ou seja, θr = 0° para algumas gotas). Menos do que 10% da área observada é coberta por regatos ou filmes de água.
5	Tanto gotas discretas quanto traços de molhabilidade a partir de fios ou filmes de água são observados (ou seja, θr = 0° para algumas gotas). Mais do que 10%, mas menos de 90% da área observada é coberta por fios ou filmes de água.
6	Mais do que 90%, mas menos de 100% da área observada é coberta por fios ou filmes de água (ou seja, pequenas áreas/marcas/traços não molhados são ainda observados).
7	Filmes contínuos de água são formados sobre toda a área observada.

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (2010).

2.1.1 Ângulo de contato

Medidas do grau de molhabilidade de uma superfície sólida a partir do ângulo de contato (θ) é, provavelmente, a técnica mais utilizada em laboratório devido à sua relativa simplicidade quando comparado ao método por tensão superficial (CAO *et al.*, 2012). Esse parâmetro é definido como o ângulo formado pelo encontro da reta que tangencia a interface sólido-líquido com a reta que se inicia no ponto trifásico sólido-líquido-gás e que se estende pela interface líquido-gás (figura 3).

Figura 3 - Representação do ângulo de contato em uma superfície plana.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A forma como o líquido se espalhar pela superfície caracterizará o quão hidrofóbico ou hidrofílico é o material. O grau de hidrofobicidade ou hidrofilicidade irá depender do balanceamento existente de forças coesivas entre as moléculas do líquido com as forças adesivas entre as moléculas do líquido com as do substrato. Enquanto as forças coesivas dependem de interações intermoleculares existentes entre as moléculas do líquido, as forças adesivas são função da atração entre moléculas do líquido com as da superfície sólida (ATKINS; JONES, 2006). Caso essas forças adesivas sejam maiores que as forças coesivas, o líquido tende a se espalhar pela superfície, entretanto, se as forças coesivas forem maiores, a gota de liquido tende a assumir um formato esférico.

A formação ou não de gota a partir de um líquido depositado sobre uma superfície também pode ser analisado como sendo um processo termodinâmico em que a magnitude da mudança da energia livre ditará a espontaneidade do processo. De acordo com o resultado do balanço de forças e dos valores de tensão interfacial entre as fases, uma gota de líquido que eventualmente molhe certa superfície assumirá uma condição de equilibro no sentido de minimizar a energia do sistema. Medidas do ângulo de contato resultante desse processo são normalmente realizadas em equipamento denominado goniômetro (RAMÉ-HART, 2016).

No caso de superfícies lisas, planas e com composição homogênea, existe uma relação direta entre o ângulo de contato (AC) de uma gota de líquido depositada sobre um substrato e as tensões interfaciais. Tal relação é conhecida como equação de Young (2).

$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \qquad (2)$$

Em que γ_{SG} é a tensão interfacial sólido-gás, γ_{SL} γ_{SL} é a tensão interfacial sólido-líquido, γ_{LG} é a tensão interfacial líquido-gás e θ_Y é o ângulo de contato.

A partir dos valores encontrados, uma superfície pode ser classificada como hidrofóbica, quando o AC assume valor maior que 90°, e hidrofílica, quando o AC for menor que 90° (GUO; LIU; SU, 2011). Quando o AC apresenta valores acima de 150°, a superfície é dita atingir uma condição de super-hidrofobicidade, entretanto esse estado só é alcançado por superfícies rugosas que apresentam baixa energia superficial e não obedecem à equação de Young. Nesses casos, o ângulo de contato obedecerá às equações de Wenzel (seção 2.3.1) ou de Cassie e Baxter (seção 2.3.2), dependendo de como o líquido permeie as cavidades da superfície (LATTHE *et al.*, 2012).

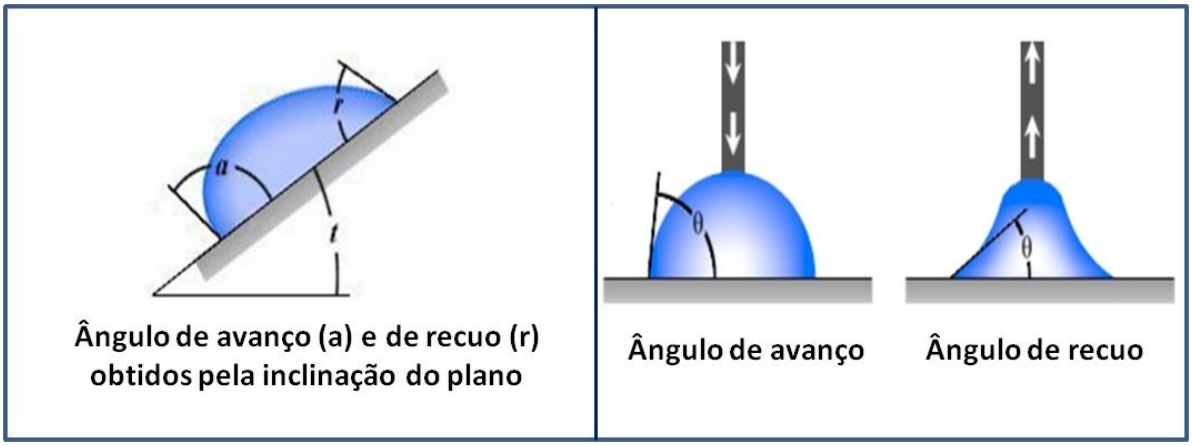
2.1.2 Histerese do ângulo de contato e ângulo de deslize

A histerese do ângulo de contato e o ângulo de deslize são duas medidas que podem ser feitas a fim de se entender melhor o grau de aderência entre o líquido e a superfície. Esses parâmetros são importantes, pois afetam várias propriedades como a capacidade de autolimpeza, antigelo, antibiodepósitos dentre outras (WANG, C. *et al.*, 2012).

Os valores obtidos por essas medidas (AC e AD) são afetados pelo grau de aderência, rugosidade e heterogeneidade da superfície (BHUSHAN; NOSONOVSKY, 2010). Segundo Xiu e colaboradores (2007), esses parâmetros são dependentes da heterogeneidade da composição química e da estrutura superficial do material, sendo seus valores menores em superfícies com nanorrugosidades do que para superfícies com microrrugosidades.

A histerese de um ângulo de contato é definida como a diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recuo de uma gota de líquido sobre a superfície, podendo ser mensurada de duas maneiras distintas (figura 4). A primeira delas se baseia na mensuração do ângulo de contato dinâmico ao se adicionar volume de líquido pré-determinado em uma gota já existente na superfície (ângulo de avanço) e posterior mensuração do ângulo após remover determinada quantidade de água (ângulo de recuo). Outra possibilidade consiste em adicionar um determinado volume de líquido na superfície, incliná-la de um ângulo determinado e mensurar o ângulo na parte frontal (ângulo de avanço) e traseira (ângulo de recuo) da gota (OLIVEIRA, 2010).

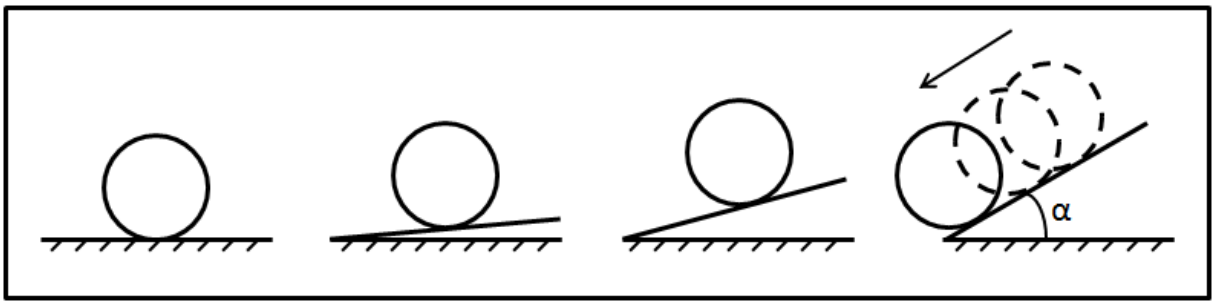
Figura 4 - Formas de se medir histerese do ângulo de contato: a partir da inclinação de um plano (esquerda) ou da adição de volume (direita).



Fonte: Adaptado de Ramé-Hart (2016).

O ângulo de deslize (AD), por sua vez, pode ser mensurado de forma mais simples, sendo definido como o ângulo a partir do qual uma gota desliza em um plano inclinado. Primeiramente, adiciona-se um determinado volume de líquido em uma superfície posicionada paralelamente à base horizontal. Em seguida, essa superfície é rotacionada a uma taxa constante e o ângulo de inclinação da superfície em relação ao plano horizontal em que a gota começa a escorrer será o ângulo de deslize do material ensaiado (ângulo α na figura 5). Normalmente, uma superfície com baixa histerese também apresentará baixo ângulo de deslize (OLIVEIRA, 2010).

Figura 5 - Determinação do ângulo de deslize a partir da rotação da superfície do substrato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

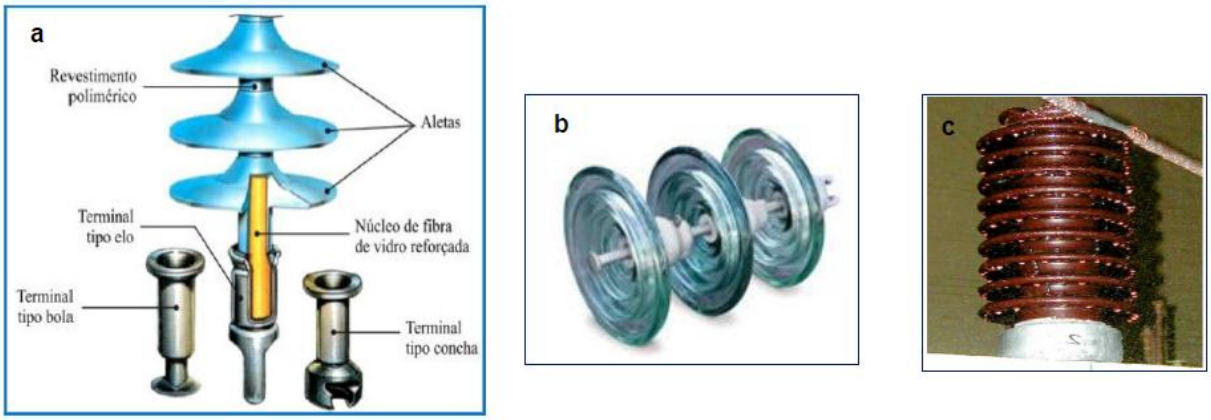
2.2 ISOLADORES ELÉTRICOS

Isolantes elétricos são materiais que possuem alta resistência à passagem de corrente elétrica devido ao grande intervalo de energia existente entre a banda de valência e de condução do material (ATKINS; JONES, 2006). No caso do sistema elétrico, esses materiais são geralmente usados como dispositivos (denominados isoladores elétricos) para isolar eletricamente e suportar fisicamente os equipamentos ou condutores que estão submetidos a potenciais elétricos diferentes, devendo ser capazes de resistir à tensão elétrica de operação, a sobrecargas operacionais e a esforços mecânicos após instalação (BRAINI; HADDAD; HARID, 2011).

Segundo Manzur (2014), os isoladores podem ser classificados quanto ao material de isolamento, à sua suportabilidade dielétrica e à sua função. Podem ser regenerativos, quando conseguem recuperar suas propriedades após *stress* elétrico acima de sua capacidade, ou não regenerativo, quando não conseguem recuperar suas propriedades após *stress* elétrico muito intenso.

De acordo com a aplicação, os isoladores elétricos podem ser utilizados em várias configurações e tamanhos. No caso de isoladores utilizados em linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica, de acordo com a classe de tensão empregada e do arranjo elétrico de interesse, diversos tipos de isoladores podem ser projetados variando-se material, tamanho, forma, tipo de engate etc. Dentre os materiais empregados na confecção desses dispositivos, destacam-se os de vidro, os de porcelana e os poliméricos (figura 6).

Figura 6 - Tipos de isoladores: (a) poliméricos, (b) vidro e (c) porcelana.



Fonte: (a) Mendonça (2013), (b) Superwatts (2016) e (c) Blackett (2009).

Isoladores de porcelana são formados por uma cerâmica triaxial composta normalmente por argila, feldspato e quartzo proporcionando resistência mecânica, elétrica e térmica, respectivamente. Outros componentes químicos também podem estar presentes na sua composição a fim de aumentar alguma propriedade como, por exemplo, a alumina, que melhora propriedades mecânicas e dielétricas da cerâmica (THOMAZINI, 2009).

Isoladores de vidro são utilizados principalmente em linhas de alta tensão (acima de 69 kV), apresentando elevadas resistências mecânica e elétrica. O vidro utilizado é tipicamente de soda-cálcio contendo principalmente SiO_2, Na_2O e CaO, embora outros óxidos também possam ser adicionados para aumentar alguma propriedade em especial. O procedimento de têmpera, dando origem ao vidro temperado, pode também ser usado para aumentar a resistência mecânica e facilitar a inspeção em campo uma vez que o isolador de vidro pode estilhaçar ao sofrer grande impacto (MANZUR, 2014).

Materiais poliméricos também vêm sendo utilizados para fins de isolamento elétrico. Normalmente, isoladores desse tipo são constituídos por um núcleo de fibra de vidro impregnado com uma resina, tipicamente epoxídica, que é responsável pela resistência mecânica, e por um revestimento polimérico (polietileno, silicone, EPDM - borracha de monômeros etileno propileno dieno -, dentre outros) que atua como proteção à radiação UV e à entrada de umidade no núcleo central, além de aumentar a resistência à corrente de fuga do isolador. O interesse crescente em

materiais isolantes poliméricos e orgânicos para aplicações de alta tensão é devido principalmente à simplicidade na fabricação, à possibilidade de confecção das saias com perfis variados, ao peso substancialmente menor e ao bom desempenho em serviço. Entretanto, a experiência em campo e em laboratório tem mostrado que, quando estes materiais orgânicos são expostos a um ambiente inóspito, o trilhamento, degradação irreversível que se inicia em caminhos condutivos existentes na superfície ou interface de materiais diferentes no isolador, transforma-se em uma possibilidade iminente (ALICE, 2011; MENDONÇA, 2013).

No Brasil, devido à grande experiência na utilização de isoladores de vidro e de porcelana e ao desconhecimento do tempo de vida útil dos isoladores poliméricos, as concessionárias de energia elétrica têm sido cautelosas no emprego indiscriminado destes últimos. Entretanto, em outros países como a China, por exemplo, a utilização de isoladores poliméricos é extensa.

2.2.1 Degradação dos isoladores

Segundo Paoli (2008), a degradação dos materiais pode ser tratada como qualquer reação química intra ou intermolecular que altere a qualidade de interesse (flexibilidade, dureza, resistência elétrica etc.) de um determinado produto. Tais reações podem ser iniciadas por diversos mecanismos como processos térmicos, fotoquímicos, mecânicos, biológicos, radioativos, dentre outros. Todavia, toda iniciação está sempre relacionada a uma quebra de ligação para a geração de radicais na molécula e, portanto, a força das ligações presentes no material ditará a magnitude da sua resistência à degradação.

No caso dos isoladores, sua resistência aos diversos tipos de degradação irá depender basicamente da sua constituição química e do seu arranjo físico. Segundo Braini (2013), a iniciação por radiação UV é um dos principais motivos de degradação observado em isoladores, sendo que condições climáticas severas como chuvas, ventos, variações bruscas de temperatura, além da presença de contaminantes ou poluentes podem acelerar a degradação do material. Além disso,

a presença de um *stress* elétrico (distorção no campo elétrico, oscilações de tensão etc.) pode ser um fator que acentue ainda mais a sua degradação.

No caso da resistência ao *stress* elétrico, Mendonça (2013) relata que os fatores que afetam essa propriedade do material isolante podem ser classificados em três categorias. A primeira delas está relacionada às características físico-químicas do material tais como força da ligação, massa molar, resistividade térmica e tipo de enchimento. A segunda está relacionada às condições ambientais como contaminação, névoa, chuva e radiação. Por fim, a terceira está relacionada ao ambiente elétrico ao qual o material está submetido como a tensão aplicada e o campo elétrico atuante.

Devido às ligações orgânicas mais fracas existentes nos materiais poliméricos, estes estão mais susceptíveis à degradação e ao envelhecimento quando usados como isoladores elétricos, principalmente em linhas de alta tensão, se comparados aos materiais de vidro e porcelana. Entretanto, no que diz respeito à resistência a falhas elétricas mais graves que ocorrem em ambientes altamente contaminados, os isoladores poliméricos apresentam desempenho melhor, uma vez que os materiais normalmente usados (silicone, polietileno e EPDM) são hidrofóbicos e diminuem a formação de caminho condutivo em sua superfície (CAO *et al.*, 2012).

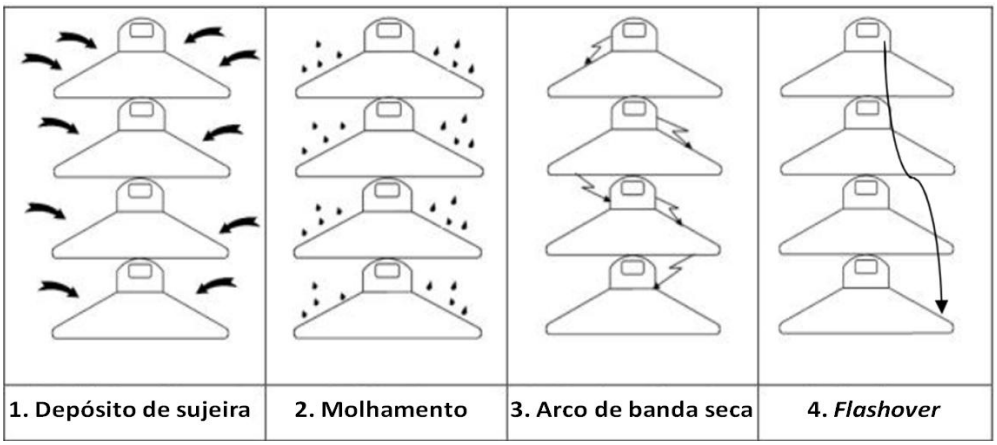
Por outro lado, isoladores de vidro e porcelana são materiais inertes e que possuem ligações químicas iônicas, que são mais fortes que as ligações covalentes dos materiais poliméricos e geram maior empacotamento atômico. Com isso, possuem uma vida útil maior, uma vez que são mais resistentes ao intemperismo, a descargas elétricas superficiais e possuem maior resistência mecânica. Entretanto, por possuírem uma energia superficial muito alta, esses materiais podem ser molhados facilmente na ocorrência de chuva ou névoa, podendo formar, em sua superfície, caminhos de água que possuem baixa resistência elétrica.

No caso de isoladores de vidro ou porcelana instalados em zonas litorâneas ou de poluição intensa, podem-se formar também camadas de impurezas que, em conjunto aos canais de água na superfície do material, constituem uma espécie de eletrólito, gerando condições para ocasionar fuga de corrente com valores elevados,

que podem gerar descargas disruptivas e distorções no campo elétrico. Tendo em vista que a intensidade da corrente elétrica gerada é bastante alta, parte da água presente na superfície do isolador é evaporada por efeito Joule gerando uma região conhecida como banda seca. Essa região, uma vez formada e somada com as distorções existentes no campo elétrico ao redor do isolador, pode dar origem a um arco parcial (arco de banda seca) ou a um completo *flashover* - falha elétrica mais grave que pode ocorrer no isolador em serviço, em que uma descarga elétrica forma-se sobre ou ao redor do isolador entre dois condutores próximos (THOMAZINI, 2009).

Essas falhas elétricas são indesejadas, pois, além de degradar o isolador, podem levar a interrupções no fornecimento de energia e destruir equipamentos (BRAINI, 2013). Entretanto, vale ressaltar que para ocorrer uma falha elétrica mais grave é preciso que o mecanismo descrito não seja interrompido em uma das suas etapas, por isso nem sempre uma descarga superficial visível resulta em um *flashover* (figura 7).

Figura 7 - Mecanismo de desenvolvimento de um arco de banda seca e de um *flashover* em isoladores de porcelana e de vidro.



Fonte: Adaptado de Braini (2013).

2.2.2 Tipos de medidas de proteção

O desempenho do isolador perante falhas elétricas graves motivadas por poluição depende do tipo de depósito formado em sua superfície, das propriedades do isolador e de sua condição de molhamento. O tipo de poluição e sua severidade

dependerão do ambiente instalado e, dependendo do grau de hidrofobicidade da superfície do isolador, a chuva poderá ter ou não um efeito autolimpante natural, removendo a camada de poluição superficial antes que esta atinja um nível crítico.

Algumas medidas de tratamento superficial e de dimensionamento são normalmente adotadas nas subestações ou linhas e outras vêm sendo estudadas por pesquisadores a fim de se melhorar o desempenho e, consequentemente, diminuir os custos de manutenção e lavagem. Dentre as medidas propostas e as que são normalmente usadas, destacam-se (BRAINI; HADDAD; HARID, 2011; MOMEN; FARZANEH, 2011):

- Aumento da distância de fuga por redimensionamento do isolador;
- Confecção de perfis aerodinâmicos para diminuir o depósito de impurezas;
- Lavagem periódica com água ou grãos triturados;
- Aplicação de revestimento na superfície do isolador.

A distância de fuga de um isolador é definida como o menor caminho a ser feito entre as duas extremidades do isolador contornando-se a sua superfície. Esse é normalmente um parâmetro a ser especificado quando se deseja adquirir esse dispositivo em um ambiente com grau de poluição elevado e seu valor recomendado varia de acordo com a aplicação (classe de tensão). Geralmente, quanto maior o valor da distância de fuga melhor será o comportamento do isolador em ambientes contaminados, entretanto isso implica uma maior dimensão do isolador. Assim, vale ressaltar que essa medida de proteção é limitada pela dimensão da torre e da estrutura de instalação.

Outra medida que também pode ser utilizada é desenvolver perfis aerodinâmicos especiais para o isolador a fim de que se diminua o depósito de impurezas. Porém, esse método pode se tornar ineficaz em regiões com muito vento e pode diminuir a distância de fuga do isolador, limitando o grau de isolamento do dispositivo.

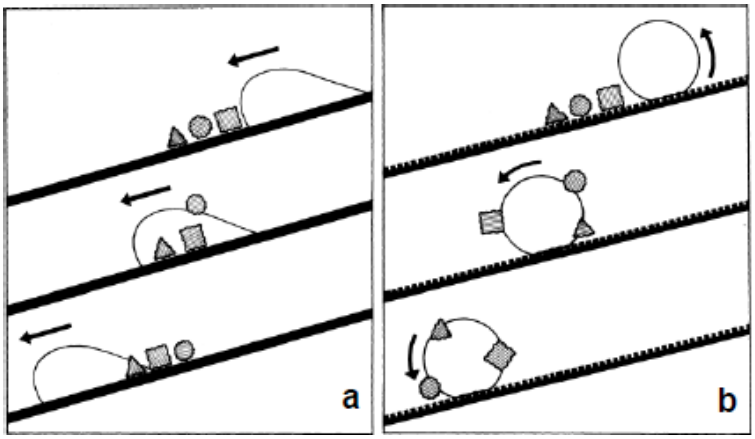
Lavar periodicamente a superfície do isolador com água ou dispersão de grãos triturados pode ser uma medida eficaz para diminuir a ocorrência de falhas do tipo

flashover ou de banda seca. Evidentemente, esse é um tipo de medida bastante trabalhosa e onerosa, tornando-se desvantajoso do ponto de vista econômico.

A aplicação de revestimentos no isolador tem-se mostrado um dos métodos mais utilizados atualmente, principalmente, nos casos em que o uso de isoladores poliméricos é economicamente inviável (CIGRE, 2011). Diversos tipos de revestimentos podem ser empregados visando a diminuir a molhabilidade da superfície do isolador como, por exemplo, graxas, esmaltes e revestimentos conhecidos no mercado como RTV. Embora sejam capazes de diminuir a formação de caminho condutivo superficial a partir de uma resistência maior a molhabilidade que conferem à superfície, nenhum desses revestimentos possui capacidade de autolimpeza da superfície (figura 8a). Com isso, os contaminantes por ora depositados não são removidos facilmente e podem formar um caminho condutivo quando em contato com a água depositada devido a uma eventual perda de hidrofobicidade do revestimento (SEYEDMEHDI, S.; ZHANG; ZHU, 2012).

Recentemente, a aplicação de revestimento super-hidrofóbico com capacidade de autolimpeza vem sendo proposta e estudada como outra possível medida. O uso desse tipo de revestimento é uma solução recente, tendo o potencial de aumentar a capacidade de autolimpeza (figura 8b) no isolador, diminuir a ocorrência de eventuais caminhos condutivos na superfície e postergar necessidade de manutenção, especialmente, em regiões de difícil acesso. Em países com clima frio, esses revestimentos também vêm sendo estudados como uma medida para retardar a formação de camadas de gelo sobre a superfície do isolador e evitar falhas elétricas e mecânicas associadas a esse fenômeno.

Figura 8 - (a) Superfície sem capacidade de autolimpeza e (b) superfície com capacidade de autolimpeza.



Fonte: Barthlott e Neinhuis (1997).

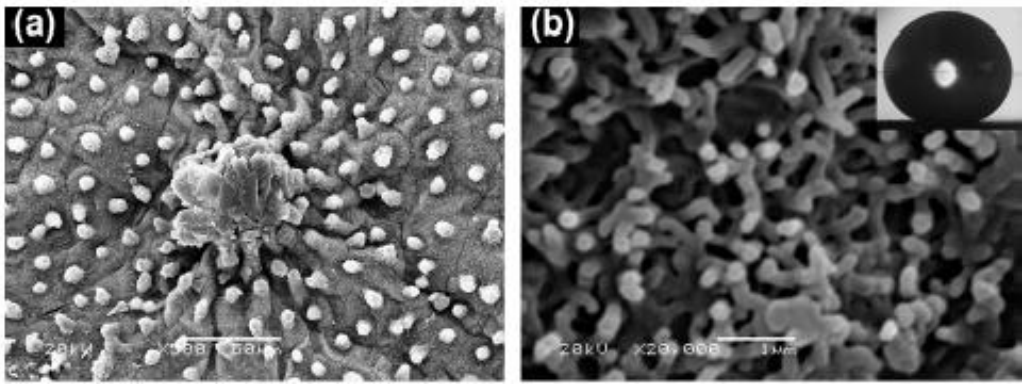
2.3 SUPER-HIDROFOBICIDADE

Tendo em vista os conceitos apresentados anteriormente, quando uma gota de água em contato com a superfície de um material apresenta um ângulo de contato com valor maior que 150°, diz-se que a superfície desse material apresenta características de super-hidrofobicidade. Caso essa mesma superfície apresente também histerese do ângulo de contato (ou o ângulo de deslize) menor que 10°, considera-se que ela possui propriedades de autolimpeza, tendo uma alta repelência à água (QUAN; ZHANG, 2014).

O fenômeno da super-hidrofobicidade já é conhecido há muitas décadas devido a essa propriedade ser perceptível em algumas espécies de plantas na natureza como a lótus (*Nelumbo nucifera*), que apresenta alta hidrofobicidade e propriedades de autolimpeza (LI *et al.*, 2014). Essas propriedades existentes na lótus e em outras espécies de plantas ficaram conhecidas como “efeito lótus” e o mecanismo resultante foi, pela primeira vez, analisado por Barthlott e Neinhuis (1997). Em seus estudos, com o auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM), os pesquisadores analisaram diversas plantas que apresentavam características de autolimpeza e correlacionaram a interdependência entre rugosidade da superfície, redução de aderência das partículas de contaminantes e repelência à água. No caso da planta lótus, os pesquisadores constataram que essas características eram

devido à presença de papilas nas células epidérmicas que eram cobertas por microestruturas de cristais de ceras epiticulares hidrofóbicas, gerando uma estrutura texturizada em multiescala presente na superfície da planta (figura 9).

Figura 9 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da superfície da planta lótus com (a) baixa e (b) alta ampliação. No canto superior direito de (b) está reapresentada a imagem de uma gota de água sobre essa superfície (ângulo de contato igual a 162°).



Fonte: Guo, Liu e Su (2011).

Entretanto, as tentativas de se copiar ou reproduzir o efeito lótus, encontrado em algumas plantas, de forma a se fabricar superfícies artificiais com super-hidrofobicidade é relativamente recente. Geralmente, as técnicas utilizadas para reproduzir e condicionar esse efeito baseiam-se na aplicação de revestimentos sobre substratos combinando-se duas medidas: criação de nano e microestruturas na superfície de um substrato a fim de se obter estruturas hierárquicas e modificação química da superfície com uma substância de baixa energia livre superficial (GUO; LIU; SU, 2011). Recentemente, também tem sido adotada a utilização de nanopartículas hidrofóbicas dispersas em solução polimérica a fim de que se elimine a etapa de modificação da superfície e se reduzam os custos e o tempo de síntese (QUAN; ZHANG, 2014).

Nesse sentido, sendo a rugosidade um fator importante para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, alguns estudos relacionando a topografia da superfície com o seu grau de molhamento ganharam destaque. Nesse contexto, os trabalhos realizados por Wenzel e por Cassie e Baxter apresentam-se como os mais citados e são tratados como estudos de referência.

2.3.1 Modelo Wenzel

A influência de parâmetros físicos da superfície nas características de molhamento foi, pela primeira vez, estudada por Wenzel em 1936. Anteriormente, assumia-se que a diferença no ângulo de contato entre superfícies estava apenas relacionada à constituição química e a presença de eventuais impurezas na superfície. Entretanto, em seus estudos, Wenzel comprovou que, além da constituição química, a rugosidade superficial é outro fator que afeta a molhabilidade. Notou-se que caso uma superfície lisa seja hidrofóbica, a sua hidrofobicidade fica mais acentuada ao se introduzir rugosidade na superfície e, caso a superfície lisa seja hidrofílica, sua hidrofilicidade é que será aumentada. Para descrever o observado, a seguinte equação foi proposta pelo autor:

$$\cos\theta_W = R\left(\frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}\right) = R\cos\theta_Y \qquad (3)$$

Em que R é o fator de rugosidade definido como a razão entre a área real da superfície sólida e sua área projetada, θ_W θ_W é o ângulo de Wenzel e θ_y θ_Y é o ângulo de Young. Nota-se que o fator de rugosidade será sempre maior que 1, no caso de superfícies rugosas, e igual a 1, para o caso de superfícies lisas, em que a equação se reduz ao modelo de Young. A equação (3) reflete um estado de molhamento em que o líquido permeia as cavidades da superfície do sólido (figura 10), o que aumenta a área de contato da interface líquido-sólido e intensifica as características de molhagem. Além disso, altos valores para a histerese do ângulo de contato são normalmente encontrados nesse regime de molhamento (LIU, Y. *et al.*, 2012).

2.3.2 Modelo de Cassie e Baxter

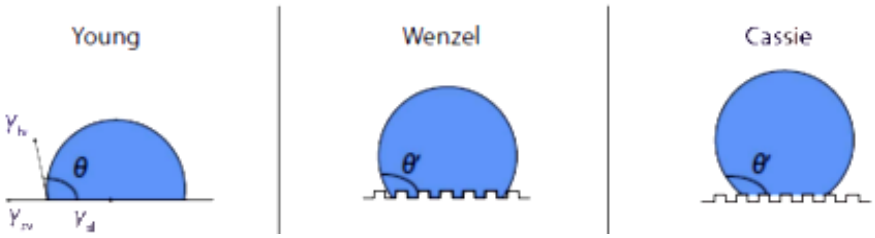
Cassie e Baxter (1944) estenderam os estudos previamente realizados por Wenzel sobre superfícies rugosas para explicar o comportamento de superfícies porosas. Os autores propuseram um modelo alternativo ao de Wenzel para explicar o efeito do

tamanho dos poros superficiais na repelência à água de certas superfícies, sendo a seguinte equação proposta (2):

$$\cos\theta_C = f_1 \cos\theta_Y - f_2 \qquad (4)$$

Em que f_1 f_1 é a fração da área total da interface líquido-sólido, f_2 f_2 é a fração da área total da interface líquido-gás, θ_c θ_C é o ângulo de Cassie e θ_y θ_Y é o ângulo de Young. A equação acima reproduz um estado de molhamento em que o líquido não permeia as cavidades da superfície (figura 10), criando bolsões de ar que irão reduzir a área de contato líquido-sólido (BHUSHAN; NOSONOVSKY, 2010). Nesse estado, a histerese do ângulo de contato é normalmente muito pequena, pois boa parte da gota está em contato com o ar preso entre as cavidades. Além disso, os valores do ângulo formado e da histerese do ângulo vêm sendo mostrados como dependente do número, espaçamento, tamanho e forma da topografia da superfície (ZIMMERMANN; ARTUS; SEEGER, 2007). Superfícies que seguem o regime de Cassie possuem excelentes propriedades de autolimpeza (OLIVEIRA, 2010).

Figura 10 - Da esquerda para a direita: gota de líquido em superfície hidrofóbica lisa, gota em superfície hidrofóbica rugosa no estado Wenzel e no estado Cassie.



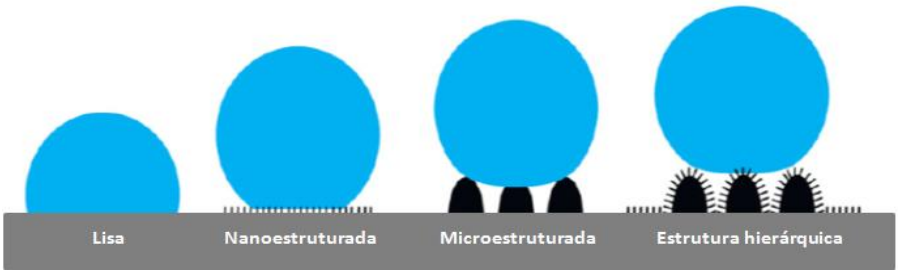
Fonte: Adaptado de Ennaceri e colaboradores (2014).

2.3.3 Superfícies com topografias especiais

Os estudos de Wenzel e Cassie e Baxter descreveram superfícies com rugosidade em apenas uma escala topográfica. Embora seja possível obter superfícies super-

hidrofóbicas utilizando-se micro ou nanoestruturas, tem-se visto na literatura uma forte tendência em se obter topografia em multiescala ou com formatos especiais.

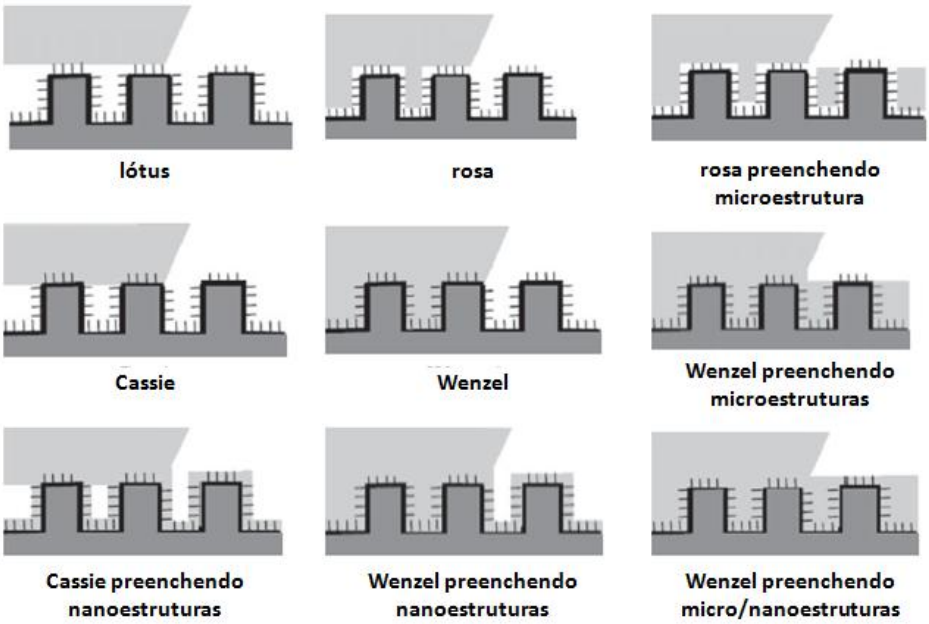
Figura 11 – Tipos de estruturações de superfícies.



Fonte: Adaptado de Ebert e Bhushan (2012).

A utilização de topografia multiescala normalmente dá origem a estruturas hierárquicas (figura 11), que possibilitam manipular diversos estados de molhamento de acordo com o espaçamento e o formato das estruturas micro e/ou nanométricas. Segundo Bhushan e Nosonovsky (2010), a obtenção ou não de multiescala na superfície impacta sensivelmente nas possibilidades hidrofóbicas que podem ser alcançadas, uma vez que a permeação da água na superfície pode atingir algumas das situações da figura 12, sendo o ângulo de contato (AC) e o ângulo de deslize (AD) característicos de cada uma dessas situações apresentados na tabela 2. Nota-se que são nove as possibilidades de molhamento da superfície, que dão origem a duas novas nomenclaturas (lótus e rosa) de acordo com o que está exposto na tabela 2. Embora ambos os estados lótus e rosa sejam super-hidrofóbicos, caracterizados por ângulos de contato elevados, eles diferenciam-se pela aderência do líquido ao substrato: o estado lótus possui baixíssima aderência, resultando em ângulos de deslize muito baixos, e o estado rosa possuí aderência elevada, resultando em não deslizamento da gota previamente depositada. A diferença de aderência da gota ao substrato, no caso dessas estruturas topográficas, é justificada pela permeação (Rosa) ou não (Lótus) do líquido na microestrutura (BHUSHAN; HER, 2010; FENG *et al.*, 2008).

Figura 12 – Possíveis tipos de molhamento para estruturas com topografia de multiescala.



Fonte: Adaptado de Bhushan e Nosonovsky (2010).

Tabela 2 – Diferentes regimes de molhamento de superfícies com topografia multiescala.

	microestrutura com ar	**água abaixo da gota na microestrutura**	**água impregnando nanoestrutura**
nanoestrutura com ar	"Lótus": alto AC, baixo AD	"Rosa": alto AC, alto AD	"Rosa": alto AC, alto AD
água abaixo da gota na nanoestrutura	"Cassie": alto AC, baixo AD	"Wenzel": alto AC, alto ou baixo AD	"Wenzel": alto AC, alto ou baixo AD
água impregnando nanoestrutura	"Cassie": alto AC, baixo AD	"Wenzel": alto AC, alto ou baixo AD	"Wenzel": alto AC, alto ou baixo AD

Fonte: Adaptado de Bhushan e Nosonovsky (2010).

Outro fator importante que possibilita manipular a hidrofobicidade de uma superfície é o formato da topografia (Figura 13). Conforme Zheng e Lü (2014) salientaram, considerando uma gota em regime Cassie e Baxter, que quanto mais complexo for o formato da topografia, dando origem a uma menor razão área/perímetro de contato entre a gota e a superfície, maior será o ângulo de contato resultante.

Figura 13– Diferentes formatos de topografia possíveis, aumentando, da esquerda para a direita, o grau de complexidade.

Fonte: Adaptado de Zheng e Lü (2014).

2.3.4 Métodos para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas

Conforme dito anteriormente, a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas com alta repelência a água vem gerando bastante interesse por parte da comunidade cientifíca devido ao seu potencial de aplicação na indústria e na ciência (VERMA *et al.*, 2012). Com esse tipo de superfície, é possível obter materiais com diversas características como autolimpeza, anticorrosão, antipoeira, antibactéria, transparência, antirreflexão, à prova d'água, baixo coeficiente de atrito etc. A partir da obtenção dessas potenciais características, acredita-se que a aplicação de revestimentos a fim de obter super-hidrofobicidade possa ter aplicações em diversos setores como o de escoamento de fluidos (MIGLIACCIO; LAZARUS, 2015), dispositivos eletrônicos (XIU *et al.*, 2007), indústria têxtil (SHIRTCLIFFE; MCHALE; NEWTON, 2011), sistemas de filtragem água-óleo (GAO, Z. *et al.*, 2015), sistemas solares concentrados (ENNACERI *et al.*, 2014), aplicações em ambientes externos (PSARSKI *et al.*, 2013), entre outros.

Entretanto, apesar dos contínuos esforços para mimetizar superfícies super-hidrofóbicas, estas ainda se apresentam bastante frágeis mecanicamente devido à necessidade de síntese de protuberâncias com tamanho muito pequeno para se conseguir esse efeito (SIMOVICH; WU; LAMB, 2015), enquanto que, na natureza, isso é balanceado por processos regenerativos (NEINHUIS; BARTHLOTT, 1997; SHIRTCLIFFE; MCHALE; NEWTON, 2011). Nesse sentido, diversas técnicas vêm sendo propostas a fim de se obter superfícies com alto grau de hidrofobicidade tentando aliar boas propriedades mecânicas e durabilidade como, por exemplo, a

deposição camada-por-camada, a separação de fases, o processo sol-gel, a deposição eletroquímica, a deposição química de vapor, o tratamento a plasma, a eletrofiação, a cristalização controlada, a litografia, dentre outros (LATTHE *et al.*, 2012).

Nesse contexto, materiais poliméricos são muito usados na confecção desses revestimentos, atuando como agente ligante entre o substrato e as nanopartículas (SHIRTCLIFFE; MCHALE; NEWTON, 2011) ou também como substratos a serem manipulados perfis topográficos de interesse a fim de se gerar uma alta rugosidade superficial (MIGLIACCIO; LAZARUS, 2015). Na função de agente ligante, é usado, normalmente, silicone ou resina epoxídica e, quando empregados como substratos, já se utilizaram materiais como policarbonato (CUI *et al.*, 2012), polietileno (HAN; WANG; WANG, 2008), silicone (MIGLIACCIO; LAZARUS, 2015), dentre outros.

Uma das estratégias adotadas é a utilização de tratamento com plasma para gerar nanorrugosidades no revestimento e posterior hidrofobização com um composto químico adequado. Xiu e colaboradores (2012), por exemplo, sintetizaram superfícies super-hidrofóbicas a partir da imersão de substratos de vidro em uma solução contendo diglicidil éter de bisfenol A (resina epoxídica EPON 828) e nanopartículas de sílica. Após evaporação do solvente, fez-se um tratamento com plasma de oxigênio no revestimento e, por fim, submeteu-se o revestimento a uma hidrofobização com PFOS (sulfonato de perfluoroctano). Os autores investigaram a resistência à abrasão e o ângulo de contato em função do tempo de tratamento com plasma. Valores de ângulo de contato e histerese de 168° e 2° foram atingidos, respectivamente, e um tempo de plasma de dez minutos foi sugerido como ideal para aliar boa resistência à abrasão e alto ângulo de contato.

Outro exemplo de técnica consiste em se gerar topografia estruturada na superficie de um substrato a partir da deposição química de vapor (CVD) de um componente químico hidrofóbico. Zimmermann e colaboradores (2007) tentaram sintetizar revestimentos super-hidrofóbicos de silicone em substrato de vidro mediante deposição química de vapor em uma câmara de reação com umidade e temperatura controladas e posterior recozimento a 200°C do revestimento. Nesse trabalho, foi analisada a durabilidade do revestimento quando expostos a um meio ambiente

normal e outro sob o efeito simulado de chuva ácida. Os autores alcançaram ângulos de contato superiores a 160° e ângulo de deslize de 20°, porém o ângulo de contato diminuiu com o tempo de exposição ao meio ambiente e o ângulo de deslize teve um aumento substancial. No caso da simulação em chuva ácida, percebeu-se que os valores mudaram mais bruscamente.

A técnica de cristalização induzida por solvente sintetiza rugosidade na superficie de um polímero hidrofóbico a partir da mudança na morfologia da superficie obtida pela imersão do substrato em um solvente e posterior evaporação. O solvente, nesse caso, atua diminuindo a temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero de forma a plastificá-lo, aumentando a mobilidade da cadeia (volume livre) e, consequentemente, aumentando sua cristalinidade caso a Tg seja menor que a temperatura ambiente. Cui e colaboradores (2012) tentaram criar super-hidrofobicidade por cristalização induzida pelo solvente propanona na superfície de um policarbonato. Estudou-se o efeito de diferentes tempos de imersão em solvente e, com isso, conseguiu-se sintetizar estruturas hierárquicas na superfície compostas por esferulitos microporosos cobertos com nanofibrilas. Ângulo de contato de 152° e ângulo de deslize de 40° foram obtidos para um tempo de imersão de 10 minutos. Também se estudou a resistência da superfície ao impacto de gotas que se chocavam a 0,63 m/s e concluiu-se que as nanorrugosidades das nanofibrilas eram as principais responsáveis pela resistência ao impacto.

O método camada-por-camada, por sua vez, consiste em sucessivas imersões em duas ou mais soluções com o objetivo de se gerar rugosidades e uma imersão final em uma solução contendo agente hidrofobizante. Gao e colaboradores (2015) sintetizaram um revestimento super-hidrofóbico em substratos de papel de filtro a partir do método camada-por-camada através de sucessivas imersões, de 10 minutos cada, do papel em duas soluções diferentes: uma contendo nanopartículas de óxido de titânio com etanol e outra contendo resina epoxídica com acetona. Por fim, imergiu-se, por 180 minutos, o substrato em solução contendo OTS (octadeciltriclorosilano), que foi o agente hidrofóbico utilizado. Foram obtidos ângulos de contato de até 153° e testou-se o papel de filtro revestido na separação de água do óleo, obtendo-se bons resultados para essa aplicação.

Entretanto, vale ressaltar que muitas das estratégias usadas demandam reagentes caros, equipamentos especiais, são demoradas e não podem ser aplicadas em qualquer tipo de material (LI *et al.*, 2014). Nesse sentido, outros métodos são propostos visando à redução de custo e fácil produção, sendo o método da obtenção de topografia controlada da superfície a partir da evaporação do solvente e auto-acomodação das cargas um dos mais utilizados. Esse método consiste, geralmente, no emprego de uma dispersão contendo partículas de diferentes tamanhos, solvente e agente ligante (normalmente, polímero) que é aplicado sobre um substrato, ocorrendo, em seguida, a evaporação do solvente e a obtenção de rugosidade superficial a partir da automontagem que ocorre entre o polímero e as partículas (SHIRTCLIFFE; MCHALE; NEWTON, 2011). Caso o polímero seja naturalmente hidrofóbico, é possível que tenha uma função hidrofobizante também e, com apenas uma aplicação (conhecidos como métodos de 1 passo), pode-se obter uma superfície altamente hidrofóbica (KARAPANAGIOTIS *et al.*, 2015; MOMEN; MADIDI; FARZANEH, 2012). Nessa técnica, a topografia da superfície pode ser controlada por parâmetros como a condição reacional, evaporação do solvente, tamanho das partículas, razão entre precursores, dentre outros (ROACH; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2008).

Momen e Farzaneh (2012), por exemplo, estudaram o efeito da mistura de partículas com diferentes tamanhos na aplicação de revestimento sobre substrato de vidro. Os autores aplicaram, via pistola *spray*, três tipos de revestimento: o primeiro contendo silicone RTV com ATH (alumina tri-hidratada) micrométrica, o segundo contendo silicone com ATH micrométrica e ZnO nanométrico e o terceiro contendo silicone com ATH micrométrica e nanopartículas de SiO_2 e ZnO com tamanhos diferentes. Foi constatado que, para as condições de aplicação via *spray*, apenas o revestimento contendo os dois tipos de nanopartículas apresentou características de super-hidrofobicidade devido à obtenção de nanoestruturas hierárquicas comprovada por SEM, sendo obtidos ângulo de contato de até 162° e ângulo de deslize de até 7,5°. Os autores também estudaram a estabilidade do revestimento à exposição UV e à imersão em soluções aquosas com diferentes pH's (4, 6 e 10), verificando um decréscimo no valor do ângulo de contato e um aumento do ângulo de deslize.

Simovich, Wu e Lamb (2015) sintetizaram um revestimento sobre substrato de vidro pré-aquecido a partir de aplicação via *spray* de uma solução contendo o composto 3,4-ciclohexametilepoxi-3,4-ciclohexanocarboxilatoepoxi, hexametilenodiamina e nanopartículas de sílica com posterior reação de cura por 24 horas. Foi alcançado um valor de ângulo de contato de até 154° e de ângulo de deslize de 8°. Os autores verificaram a dureza do revestimento e o grau de aderência, obtendo uma classificação 6H de acordo com a norma ASTM D3363 e 5 de acordo com a norma ASTM D3359, respectivamente. Entretanto, foi observado que as características de super-hidrofobicidade do revestimento não apresentavam boa durabilidade devido à presença, na superfície, de grupos químicos sujeitos à hidratação.

Bengtsson (2013) estudou a aplicação de revestimento super-hidrofóbico em substrato de biocompósitos usando uma combinação de nanopartículas de sílica de dois diâmetros diferentes (100 e 12 nm), comparando dois tipos de agentes ligantes (PDMS e resina epoxídica), três tipos de agentes hidrofobizantes (AFR 6, 1,1,2,2-tetrahidrooctiltrimetoxisilano e flúor-plasma) e averiguando a necessidade de pré-tratamento com plasma. O autor analisou também a utilização de sílica hidrofóbica e hidrofílica no revestimento e comparou o ângulo de contato e a resistência à abrasão das amostras. Os resultados mostraram que o sistema contendo resina epoxídica, agente de hidrofobização AFR 6 e mistura de nanopartículas apresentou maior resistência à abrasão e o pré-tratamento com plasma mostrou-se desnecessário.

Karapanagiotis e colaboradores (2012) estudaram o efeito de diferentes tamanhos de nanopartículas na característica de molhagem de substratos de vidro com revestimento de silicone e nanopartículas de alumina. Em seus estudos, os autores sintetizaram diversos revestimentos com diferentes concentrações e diversos tamanhos (25, 35 e 150 nm) de alumina e estudaram o respectivo efeito no ângulo de contato e na histerese do ângulo. Os resultados indicaram que o ângulo de contato máximo alcançado (160°) era independente do tamanho da nanocarga, assim como a histerese mínima obtida (5°). Entretanto, a concentração crítica para se obter o estado super-hidrofóbico variou exponencialmente com o tamanho da nanopartícula de forma que quanto menor o tamanho, menor a concentração necessária.

Uma vez que esse método possibilita a obtenção dos revestimentos a um custo relativamente mais baixo, ele apresenta-se como o mais indicado para aplicações em larga escala. No caso de isoladores elétricos, é importante que alguns requisitos sejam levados em conta na formulação do revestimento uma vez que se trata de uma aplicação em ambiente externo submetida a *stress* elétrico contínuo. Nesse sentido, é preciso escolher um agente ligante ou hidrofobizante com boa resistência à radiação ultravioleta e cargas que proporcionem boa propriedade dielétrica, além de topografia adequada e resistência mecânica. Assim, normalmente utiliza-se o silicone em detrimento à resina epoxídica devido à sua maior resistência à radiação ultravioleta decorrente da maior energia da ligação Si-O (460 $kJ.mol^{-1}$) frente à ligação C-C (304 $kJ.mol^{-1}$), à sua natureza hidrofóbica e à sua recuperação de hidrofobicidade após um *stress* elétrico devido à migração de moléculas de baixa massa molar do seio do revestimento (fase *bulk*) para a sua superfície (JAHROMI; CHERNEY; JAYARAM, 2008; LIU, B. *et al.*, 2014; SEYEDMEHDI, S. A.; ZHANG; ZHU, 2016). No caso das partículas selecionadas como carga, alumina tri-hidratada (ATH) e outras cargas inorgânicas (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 etc.) são opções a serem utilizadas devido à sua boa resistência ao trilhamento elétrico e à sua resistência mecânica elevada, respectivamente (SEYEDMEHDI, A.; ZHANG; ZHU, 2013).

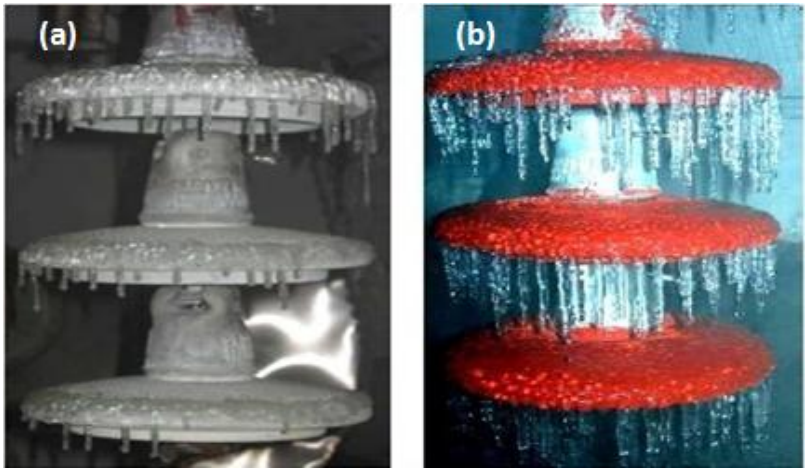
Seyedmehdi, Zhang e Zhu (2012) verificaram a eficiência de um revestimento super-hidrofóbico, contendo mistura de silicone RTV, micropartículas de ATH e nanopartículas hidrofóbicas fluóricas, aplicado em substratos cerâmicos. Em seu trabalho, os autores testaram diversas proporções de mistura e verificaram que a aplicação do revestimento com 45% de ATH e 10% de nanopartículas melhorou a resistência ao trilhamento elétrico e conseguiram-se boas propriedades adesivas e de resistência à radiação UV.

Zhao e colaboradores (2010) aplicaram um revestimento super-hidrofóbico de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com nanossílica em isoladores de vidro. Os autores verificaram a eficiência do revestimento no aumento da propriedade de antigelo e compararam um isolador com revestimento super-hidrofóbico a outro com revestimento de silicone RTV quanto à resistência ao *flashover* induzido por uma câmara climática. Viu-se que ambas as propriedades se mostraram superiores nos

isoladores com revestimento super-hidrofóbico, sendo que a tensão mínima necessária para a ocorrência do *flashover* foi 33% maior para o isolador com revestimento super-hidrofóbico (figura 14).

Quanto à propriedade antigelo dos revestimentos super-hidrofóbicos aplicados a isoladores elétricos, resultados semelhantes também foram obtidos por Li e colaboradores (2014), Hu e colaboradores (2014), Arianpour e Farzaneh (2012). Nesses trabalhos, notou-se que a formação de gelo na superfície do revestimento super-hidrofóbico foi substancialmente retardada e os autores destacaram que a aplicação de revestimentos super-hidrofóbicos na superfície de isoladores elétricos pode ser uma alternativa promissora para mitigar problemas relacionados ao acúmulo de gelo nesses dispositivos. Wang e colaboradores (2010) ressaltaram ainda que a aplicação de revestimentos super-hidrofóbicos é um método mais barato e ambientalmente mais correto que os tradicionais métodos mecânicos e térmicos utilizados para remover o gelo depositado sobre o isolador elétrico.

Figura 14 - Acumulo de gelo no isolador com (a) revestimento super-hidrofóbico e (b) RTV



Fonte: Zhao e colaboradores (2010)

3 OBJETIVOS

O objetivo desta dissertação é avaliar a influência do tipo de tratamento superficial no dióxido de silício (SiO_2) sobre as características de hidrofobicidade de revestimentos compósitos formulados com silicone e alumina tri-hidratada (ATH) desenvolvidos para possível aplicação em isoladores elétricos de vidro.

Além disso, objetiva-se:

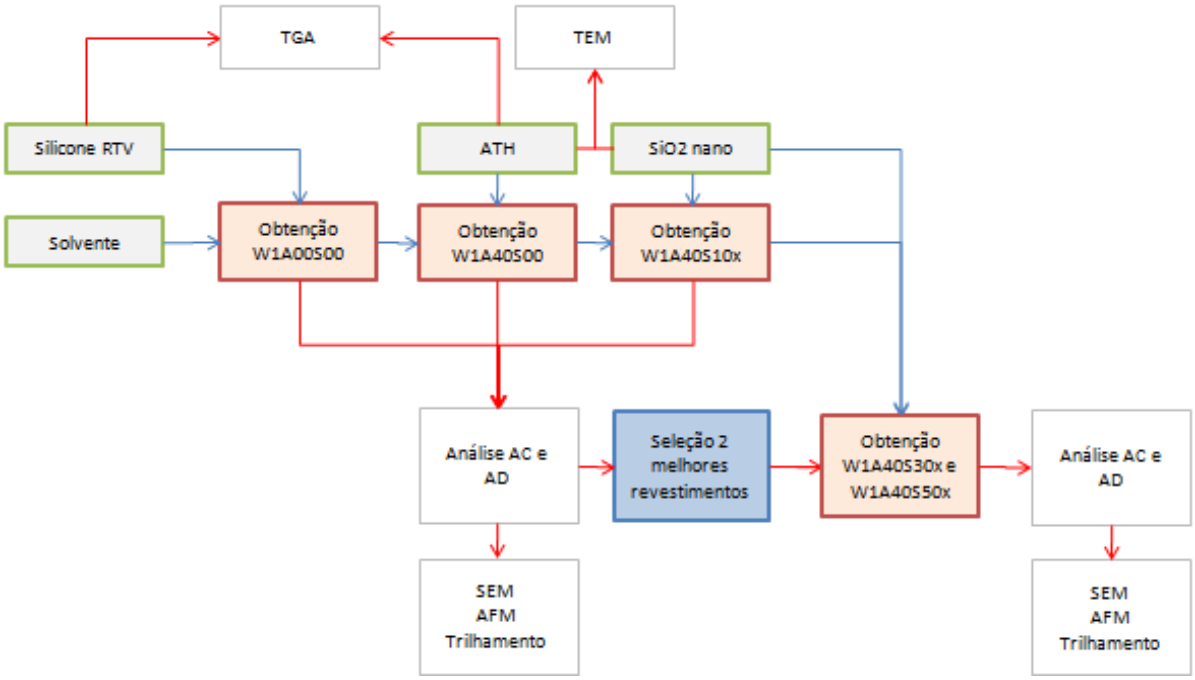
(i) Avaliar a influência do tempo de cura, do tipo de solvente e do método de aplicação no desenvolvimento dos revestimentos;
(ii) Estudar o efeito da concentração de sílica nas propriedades de hidrofobicidade (ângulo de contato e ângulo de deslize);
(iii) Analisar a morfologia superficial dos revestimentos e seu efeito na hidrofobicidade;
(iv) Analisar a morfologia das sílicas utilizadas visando a avaliar seu impacto nas propriedades encontradas;
(v) Estudar a resistência dos revestimentos quanto ao desenvolvimento de corrente de fuga quando submetidos a uma tensão elétrica e a um fluxo de solução contaminante (teste de trilhamento elétrico).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Essa dissertação avaliou a hidrofobicidade e a morfologia dos revestimentos compósitos (polímero e partículas inorgânicas) sintetizados, variando-se parâmetros como método de aplicação, tipo de solvente e quantidade e tipos de carga. Todos os produtos químicos descritos na seção 4.1 foram utilizados conforme obtidos, sem nenhum tratamento prévio.

A figura 15 mostra esquematicamente um resumo das atividades desenvolvidas durante esse trabalho. As setas azuis indicam as formulações do revestimento e, as vermelhas, as etapas de caracterização, sendo o detalhamento de cada uma dessas atividades realizado nas próximas seções.

Figura 15 – Fluxograma das atividades desenvolvidas nesse trabalho.



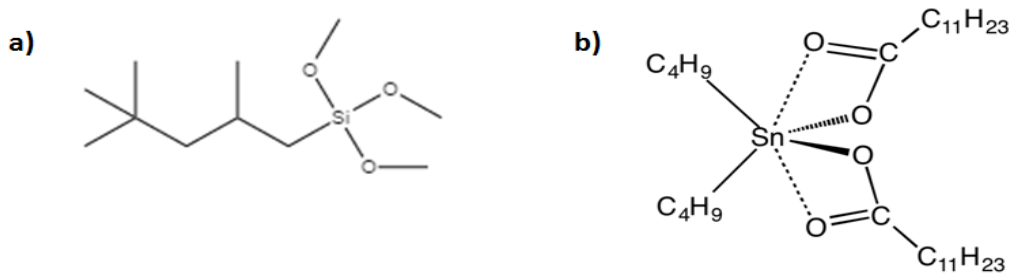
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

O polímero utilizado com a função de agente ligante e hidrofobizante para os revestimentos sintetizados foi o silicone RTV Silres BS 290, fornecido pela empresa Wacker, possuindo aparência incolor, densidade de 1,05 g/cm^3, viscosidade

dinâmica entre 15 e 19 mPa.s e ponto de inflamabilidade de 42°C. Esse material foi escolhido, pois, segundo o fabricante, é isento de cargas e solvente, possuindo, o composto trimetoxi (2,2,4 – trimetilpentil) silano e Di-n-dilaurato de butileno de estanho, um catalisador para reação de cura do composto (CLARSON *et al.*, 2003).

Figura 16- Representação das moléculas de (a) trimetoxi (2,2,4 – trimetilpentil) silano e (b) Di-n-dilaurato de butileno de estanho.



Foram utilizados os seguintes solventes ao longo desse trabalho:

- Tolueno com pureza de 99,5% fornecido pela empresa Sigma-Aldrich;
- Álcool isopropílico com pureza de 99,5% fornecido pela empresa Sigma-Aldrich;
- Hexano com pureza de 98,5% fornecido pela empresa Quimex;
- Isooctano com pureza de 99,0% fornecido pela empresa Grupo Química Industrial Ltda;
- Aguarrás fornecida pela empresa International, código GTA004;
- Álcool etílico grau PA fornecido pela Casa Wolff.

A fim de que se pudesse obter um revestimento com topografia adequada, foram sintetizados revestimentos combinando-se cargas micrométricas e nanométricas, que possuíam as seguintes características, segundo informações dos fabricantes:

Tabela 3 - Relação das cargas utilizadas ao longo dessa dissertação.

Carga	Tamanho	Área Superficial BET (m^2/g)	Nome Comercial	Fabricante
Alumina trihidratada	1 µm (D50, médio)	não informado	Hydral 710	Huber Engineered Materials
Silica hidrofílica	5-15 nm	não informado	código 637246	Sigma-Aldrich
Silica tratada com dimetil dicloro silano	submícron	90 - 130	CAB-O-SIL® TS-610 Fumed Silica	Cabot
Silica tratada com octilsilano	não informado	125 - 175	Aerosil R805	Evonik
Sílica tratada com PDMS	submícron	não informado	CAB-O-SIL® TS-720 Fumed Silica	Cabot

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os seguintes equipamentos foram utilizados durante essa dissertação:

- Analisador Termogravimétrico (TGA) modelo Q50, TA Instrument (IMA/UFRJ);
- Goniômetro modelo 250, Ramé-hart Instrument (Cepel);
- Processador ultrassônico modelo 750W, Thomas Scientific (Cepel);
- Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) modelo Vega 3, Tescan (COPPE/UFRJ);
- Microscópio Eletrônico de Varredura (FESEM) modelo Versa 3D, FEI (COPPE/UFRJ);
- Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) modelo Tecnai G2 20, FEI (Cepel);
- Microscópio de Força Atômica (AFM) modelo 5100N, Hitachi (DpUnion);
- Equipamento para teste de trilhamento e erosão (TRACKER), Furukawa (Cepel).

4.3 SÍNTESE DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos foram sintetizados seguindo-se as seguintes etapas:

1) Pesagem de determinada massa de sílica;

2) Sonicação de sílica com 100 ml de solvente, por 30 minutos, mantendo-se amplitude da sonda constante em 50%, com pulsos de 55/5 e controlando-se temperatura do béquer via circulação de água refrigerada a 5°C;

3) Adição de determinada massa de alumina tri-hidratada (ATH) pesada previamente à dispersão contendo sílica e solvente;

4) Mistura da dispersão formada, via agitação magnética, por 30 minutos;

5) Adição de determinada massa de silicone à dispersão formada na etapa anterior;

6) Mistura da dispersão formada, via agitação magnética, por 30 minutos;

7) Aplicação do revestimento em substratos de vidros;

8) Cura a temperatura ambiente.

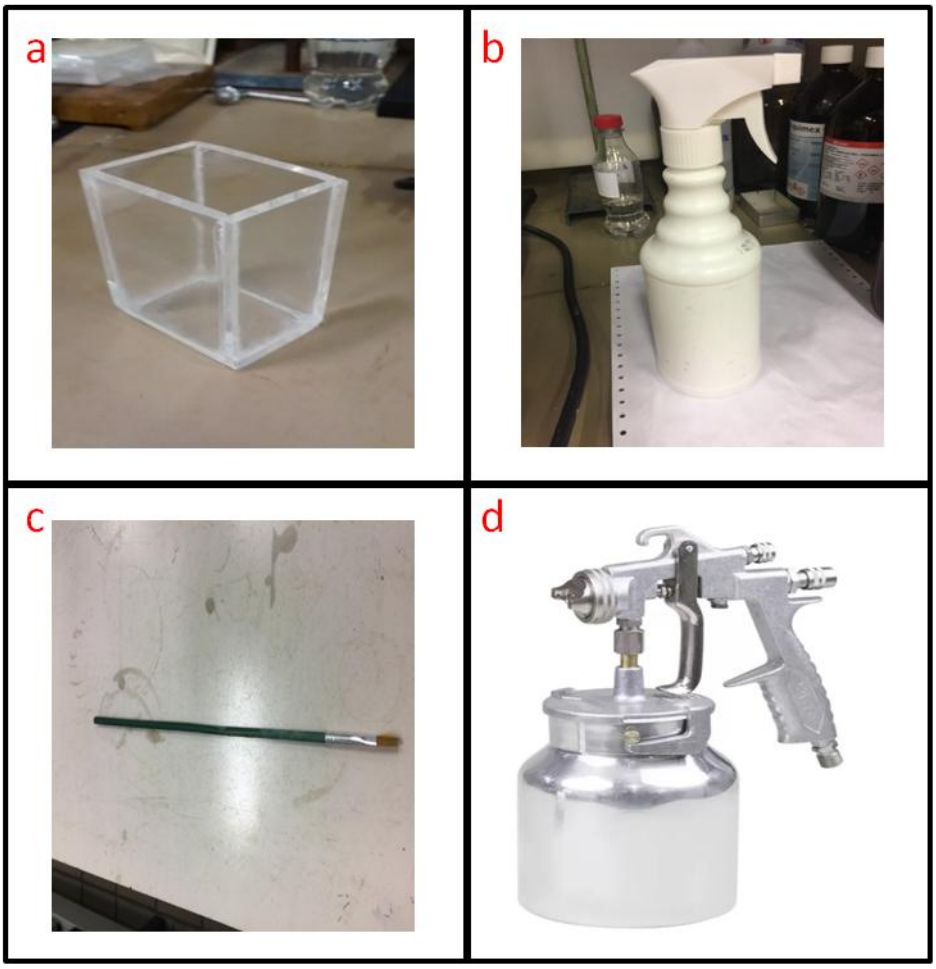
No caso dos revestimentos sintetizados que não continham sílica, as etapas 1 e 2 não foram realizadas, sendo a ATH dispersa em 100 ml de solvente e agitada magneticamente. No caso do revestimento que não possuía carga, o silicone foi misturado magneticamente em 100 ml de solvente por 30 minutos antes de aplicá-lo aos substratos.

A fim de se avaliar o solvente que melhor se comportaria para a síntese dos revestimentos, foram-se testados álcool isopropílico, tolueno, isooctano e aguarrás durante esse trabalho. Além disso, buscando-se aperfeiçoar o processo de fabricação dos revestimentos, avaliaram-se diversos métodos de aplicação como imersão, borrifador, trincha e pistola *spray*.

A síntese dos revestimentos por imersão foi feita colocando-se determinado volume da dispersão preparada em potes de acrílicos e imergindo-se os substratos por 30 minutos (figura 17a). A aplicação por borrifamento foi realizada imediatamente após a última etapa de agitação transferindo-se a dispersão para um artefato conforme

mostrado na figura 17b, sendo a aplicação feita a 20 centímetros de distância. A aplicação por trincha foi realizada imediatamente após a última etapa de agitação pincelando-se a dispersão suavemente sobre o substrato mediante um pincel conforme figura 17c. Os revestimentos sintetizados com aplicação de *spray* foram realizados imediatamente após ultima agitação da dispersão, mediante pistola modelo MS2501 da fabricante Steula, utilizada para pintura de baixa pressão, contendo bico com diâmetro de 1,2 mm (figura 17d). Nesse caso, os revestimentos foram aplicados a uma distância de 25 centímetros, com pressão de ar comprimido de 35 PSI.

Figura 17 - Diversas formas de aplicação do revestimento utilizada: (a) peça de acrílico usada para imersão, (b) borrifador, (c) trincha e (d) pistola *spray.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os revestimentos foram aplicados em substratos de vidro que foram limpos previamente seguindo as seguintes etapas:

1) Limpeza com ar comprimido;

2) Limpeza com acetona mediante o uso de tecido macio que não soltasse fiapos;

3) Limpeza com isopropanol mediante o uso de tecido macio que não soltasse fiapos;

4) Limpeza com ar comprimido;

5) Secagem à temperatura ambiente por, no mínimo, 30 minutos.

Uma vez que foram feitas diversas formulações, foi-se desenvolvida uma codificação para mais fácil reconhecimento das amostras. A quantidade de cada carga utilizada na formulação de cada revestimento, bem como a codificação empregada ao longo dessa dissertação, estão descritas na tabela 4:

Tabela 4 - Codificação das amostras realizadas nessa dissertação.

Código	Massa silicone (g)	Massa ATH (g)	Massa SiO_2(g)	Tipo de SiO_2
W1A00S00	6	0	0	não usada
W1A40S00	6	4	0	não usada
W1A40S10c6	6	4	1	tratada com dimetil dicloro silano
W1A40S10c7	6	4	1	tratada com PDMS
W1A40S10r	6	4	1	tratada com octilsilano
W1A40S10s	6	4	1	hidrofílica
W1A40S30x	6	4	3	x = "c6" ou "c7" ou "r" ou "s"
W1A40S50x	6	4	5	x = "c6" ou "c7" ou "r" ou "s"

Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as formulações tiveram codificação iniciada pela letra “W”, indicando a empresa fornecedora do silicone utilizado (Wacker). O número “1” seguinte indica o tamanho da ATH utilizada (1 µm), enquanto que a letra “A” seguida de dois números remete a quantidade de ATH utilizada. A letra “S” seguida de dois números indica, por sua vez, a quantidade de sílica utilizada na formulação e a identificação final informa o tipo de sílica utilizada (“c7” para Cabot TS 720, “c6” Cabot TS 610, “r” para Aerosil R805 e “s” para Sigma).

Vale ressaltar que os revestimentos formulados com massa de sílica superior a 1 grama estão codificados com final “x”, pois indicam que sua produção foi realizada apenas para os dois revestimentos mais hidrofóbicos sintetizados. Assim, as amostras contendo 3 e 5 gramas de sílicas foram formuladas para apenas dois tipos de sílica cada uma, totalizando mais quatro tipos de amostras. Logo, o valor de “x” na codificação das amostras poderia assumir tanto o código “s”, “c6”, “c7” ou “r”.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS E DA MATÉRIA-PRIMA

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica possibilita conhecer o comportamento térmico do material, permitindo a determinação do efeito funcional dinâmico da temperatura sobre a estabilidade do composto. Com essa técnica, é possível determinar a faixa de temperatura em que uma espécie apresenta composição química fixa, avaliar a temperatura em que uma amostra começa a se decompor, acompanhar reações como oxidação, combustão e desidratação, estudar o comportamento cinético de processos físico-químicos como sorção, dessorção, sublimação, evaporação, dentre outros (JUNIOR, 2004).

A análise do comportamento térmico do silicone puro e da alumina tri-hidratada utilizados nesse trabalho foi feita a partir de sua curva de perda de massa obtida em um Analisador Termogravimétrico (TGA), modelo Q50 da TA Instruments. Todos os materiais foram submetidos a uma programação de aquecimento variando-se a temperatura desde 25°C até 800°C, sob um aquecimento com taxa de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio.

4.4.2 Morfologia das cargas

A análise da morfologia das partículas foi realizada para se ter uma ordem de grandeza do tamanho das cargas utilizadas nesse trabalho e fazer um comparativo morfológico através de um Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM).

Microscopia Eletrônica de Transmissão

Assim como a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) baseia-se na obtenção de imagens a partir da interação entre um feixe de elétrons e a amostra. Entretanto, no caso do TEM, o principio de funcionamento é análogo ao microscópio ótico, em que os elétrons incidentes são parcialmente transmitidos pela a amostra, gerando o contraste a partir da transmissão ou não desses elétrons (JUNIOR, 2004).

Para realização dessa análise, foi pesada cerca de 1 mg de cada tipo partícula e dissolveu-as em 30 ml de álcool etílico grau PA. Submeteu-se, então, a suspensão a 15 minutos de ultrassom para completa dissolução da partícula no solvente e pingou-se duas vezes, utilizando-se uma pipeta de 10 µL, a dispersão resultante sobre uma grade de cobre (200 mesh) revestida com filme de carbono amorfo. As amostras contidas na grade foram, por conseguinte, colocadas em um dessecador para posteriormente serem analisadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM), modelo Tecnai G2 20 da empresa FEI, operando em uma tensão de 190 kV e utilizando um filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6). Para cada uma das cargas analisadas, foram registradas 9 imagens em diferentes pontos da grade e tentou-se identificar partículas para determinar o tamanho.

4.4.3 Determinação do grau de hidrofobicidade

A determinação do grau de hidrofobicidade dos revestimentos sintetizados foi feita a partir da determinação do ângulo de contato estático e do ângulo de deslize em um equipamento denominado goniômetro. Ambas as medidas foram realizadas a uma temperatura de 22 ± 1°C e umidade relativa de 61 ± 2%, sendo utilizada uma câmera de vídeo CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) para registrar as imagens da

gota e o software *Dropimage Advanced*, instalado em um computador conectado ao equipamento, para análise da imagem gerada do perfil da gota depositada sobre a superfície. O *software* possui um algoritmo para ajustar o perfil da gota e detectar sua interface a partir da diferença de tonalidade de cinza dos *pixels* da imagem, traçando uma tangente a partir do ponto trifásico gás-líquido-sólido e determinando o ângulo resultante entre essa tangente e a reta horizontal da interface sólido-líquido.

Para as mensurações do ângulo de contato estático, foi utilizado o método da gota séssil. Depositou-se cuidadosamente uma gota de água destilada (grau analítico tipo II) com volume de 5 µL mediante um pipetador automático, dispositivo acoplado ao goniômetro, contendo uma seringa de 250 µL. Instantaneamente após o depósito da gota na superfície, capturou-se a imagem e procedeu-se a análise do perfil da gota com o auxílio do *software*. Esse procedimento foi repetido em cinco posições diferentes da amostra, registrando-se a média do ângulo de contato obtido do lado direito e esquerdo da gota e seus respectivos desvios padrões.

O ângulo de deslize foi mensurado a partir de deposição de 10 µL de água destilada (grau analítico tipo II) mediante pipetador automático. Após o depósito da gota na superfície do substrato a ser ensaiado, fez-se uma rotação motorizada da base do equipamento a uma taxa de 0,5°/s, partindo-se de uma inclinação de 0° até 90°. Durante a realização do ensaio, a câmera registra o efeito resultante no perfil da gota, conforme vai se aumentando a inclinação da base do equipamento, e, concomitantemente, o *software* calcula o ângulo de avanço e de recuo da gota a cada grau de inclinação, totalizando 91 medições caso a gota não deslize. Assim, o valor do ângulo de deslize foi considerado como sendo o ângulo de inclinação da base do equipamento em que não se foi mais possível determinar o perfil da gota pelo *software*, uma vez que ela começava a escorrer pela superfície. Esse procedimento foi repetido em cinco posições diferentes da amostra, registrando-se a média das inclinações e seu desvio padrão.

4.4.4 Morfologia da superfície dos revestimentos

As análises de topografia são importantes a fim de se melhor entender os resultados obtidos durante as medições de ângulo de contato estático e ângulo de deslize. Assim, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Essa técnica consiste na possibilidade de observações morfológicas e de composição a partir da interação entre um feixe de elétrons que incide sobre a amostra. A partir da emissão de elétrons secundários ou retroespalhados resultantes dessa interação é possível obter imagens de topografia superficial e de contraste de composição, sendo essa técnica, portanto, considerada uma das principais ferramentas para análise da estrutura fina dos materiais com alta resolução (JUNIOR, 2004).

Previamente às análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), todas as amostras foram revestidas com 5 nm de ouro em um *sputter coater* trabalhando com alto vácuo, modelo Leica EM ACE600, a fim de que se evitasse degradação da superfície polimérica e de que pudesse ser possível melhores resoluções de imagem sem, no entanto, afetar a observação de possíveis nanoestruturas no revestimento.

As imagens foram geradas pelo equipamento modelo Vega 3 Tescan analisando-se elétrons secundários, com filamentos de tungstênio como fonte de elétrons. A fim de que diversas imagens pudessem ser comparadas, fez-se ampliações de 250 e 1000 vezes, operando-se com tensão da fonte entre 10 e 15 kV, em alto vácuo.

Imagens com maior ampliação (10000 e 65000 vezes) também foram obtidas, entretanto um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de elétrons por efeito de campo (FEG) foi utilizado, uma vez que o equipamento com filamento de tungstênio não foi capaz de gerar imagens com boa resolução na ampliação desejada. Assim, o equipamento Versa 3D da empresa FEI foi utilizado, trabalhando-se a uma tensão de 2 kV no modo alto vácuo.

Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de superfícies micro e nanoestruturadas. Nesse tipo de análise, a obtenção de imagens topográficas da superfície baseia-se na força de interação entre a amostra e uma sonda física (*cantilever*), que percorre uma determinada área da amostra proporcionando deflexões na sonda que são registradas. A partir do mapa da área percorrida pela sonda, é possível obter parâmetros estatísticos de rugosidade como a rugosidade RMS (Sq) e a rugosidade superficial média (Sa) (JUNIOR, 2004).

Nesse trabalho, as análises de Microscopia de Força Atômica foram realizadas no equipamento Hitachi 5100N, utilizando-se um *scanner* de 20 X 20 µm com deslocamento em z de até 1,5 µm. Operou-se no modo de contato intermitente (*tapping mode*), utilizando-se um *cantilever* de silício com ponta de raio de 6 nm, constante de força de 37 N/m e frequência de oscilação de 300 kHz.

Para todas as amostras, foi gerado um gráfico 3D a partir das diferenças de tonalidade da imagem resultante da varredura e foram feitas análises estatísticas da rugosidade com o auxílio do *software* do equipamento e os seguintes parâmetros calculados (BLUNT; JIANG, 2003; PELTONEN *et al.*, 2004):

Rugosidade RMS (Sq)

Esse parâmetro corresponde ao desvio padrão dos valores de altura (picos e vales) do revestimento, sendo calculado por:

$$Sq = \sqrt{\int Z^2(x)dx} = \sqrt{\frac{1}{MN}\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{M} Z^2(x_i, y_i)} \qquad (5)$$

Rugosidade Superficial Média (Sa)

Esse parâmetro corresponde à média aritmética dos valores de altura do revestimento ao longo da área mapeada, sendo calculado por:

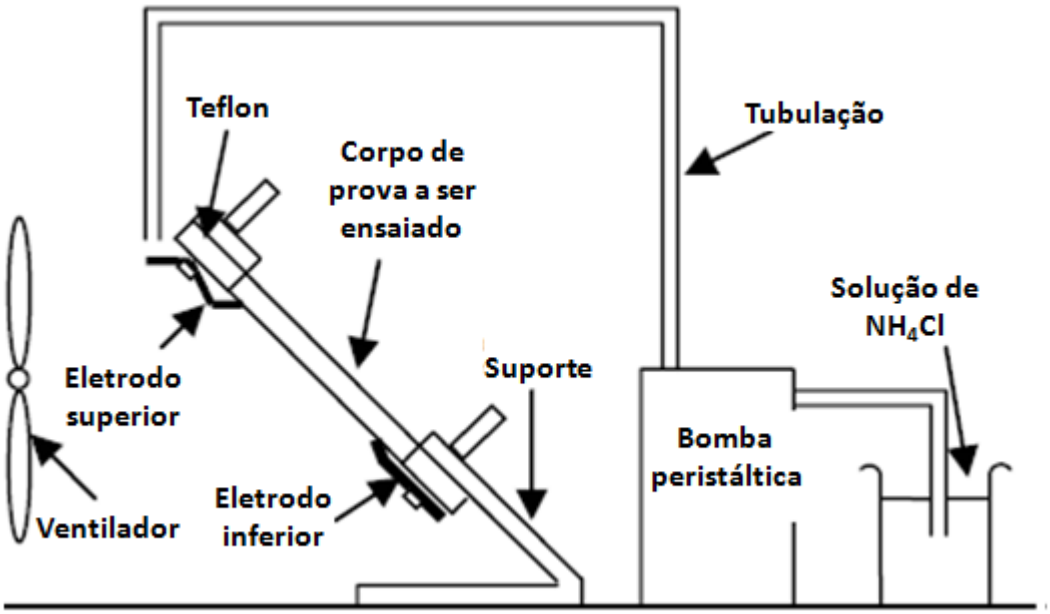
$$Sa = \int |Z(x)|dx = \frac{1}{MN}\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{M}|Z(x_i, y_i)| \qquad (6)$$

Nas equações utilizadas acima, Z(x) é o valor das alturas registradas considerando-se que a área da amostra é finita e pode ser dividida em pontos discretos formando-se uma matriz M x N (BLUNT; JIANG, 2003).

4.4.5 Determinação da resistência ao trilhamento e à erosão

O ensaio de resistência ao trilhamento elétrico e à erosão simula o comportamento de um material quando submetido à condição ambiental severa sob uma frequência industrial de 48 a 62 Hz, objetivando-se acelerar a produção dos efeitos relacionados. O ensaio consiste em submeter um corpo de prova inclinado a 45° a uma tensão alternada entre dois eletrodos separados por 50 mm, sob um fluxo de solução contaminante, que se inicia pelo eletrodo superior, conforme pode ser visto esquematicamente pela figura 18. Segundo a norma ABNT NBR 10296, a ASTM D2303 e IEC 60587, existem dois métodos em que se pode avaliar o desempenho do material nesse ensaio mediante avaliação de dois critérios diferentes (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013; INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION; 2007).

Figura 18 – Esquema do ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão.



Fonte: Adaptado de Holtzhausen (2005).

O primeiro método possível de análise, denominado método 1, consiste em se submeter o material a níveis de tensões constantes por 6 horas. As tensões geralmente aplicadas são de 2,5 kV, 3,5 kV e 4,5 kV, sendo o material caracterizado pela maior tensão suportada durante 6 horas sem a ocorrência de falha.

No segundo método possível de análise, denominado método 2, seleciona-se um nível de tensão inicial e aumenta-se o seu valor a cada 1 hora de ensaio, de forma que cada aumento seja múltiplo de 250 V. A tensão inicial geralmente é de 1 kV, porém se pode iniciar o ensaio em tensões maiores de acordo com a perspectiva de comportamento do material. A classificação do material nesse método se baseará na maior tensão suportada durante 1 hora sem a ocorrência de falha.

A determinação da falha do material no método 1 ou 2 pode ser baseada em dois critérios. O primeiro critério, conhecido como critério A, determina o término do ensaio quando a corrente de fuga desenvolvida na superfície do material atinge valores superiores a 60 mA. Por outro lado, o segundo critério, conhecido como critério B, determina o término do ensaio quando o caminho trilhado atinge 25 mm na superfície da amostra a partir do eletrodo inferior.

Em ambos os métodos, o fluxo da solução contaminante varia de acordo com o nível de tensão a que o corpo de prova está sendo submetido, devendo o fluxo possuir vazão de 0,075 ml/min para valores de tensão entre 1,0 e 1,75 kV, 0,15 ml/min para níveis de tensão entre 2,0 e 2,75 kV, 0,30 ml/min para tensão entre 3,0 e 3,75 kV, 0,60 ml/min para tensão entre 4,0 e 4,75 kV e, por fim, 0,90 ml/min para tensão entre 5,0 e 6,0 kV (tabela 5). Vale ressaltar que antes de se submeter o material ao *stress* elétrico, é preciso haver uma etapa de pré-molhamento para que se forme um caminho condutivo na superfície do material, simulando uma poluição severa.

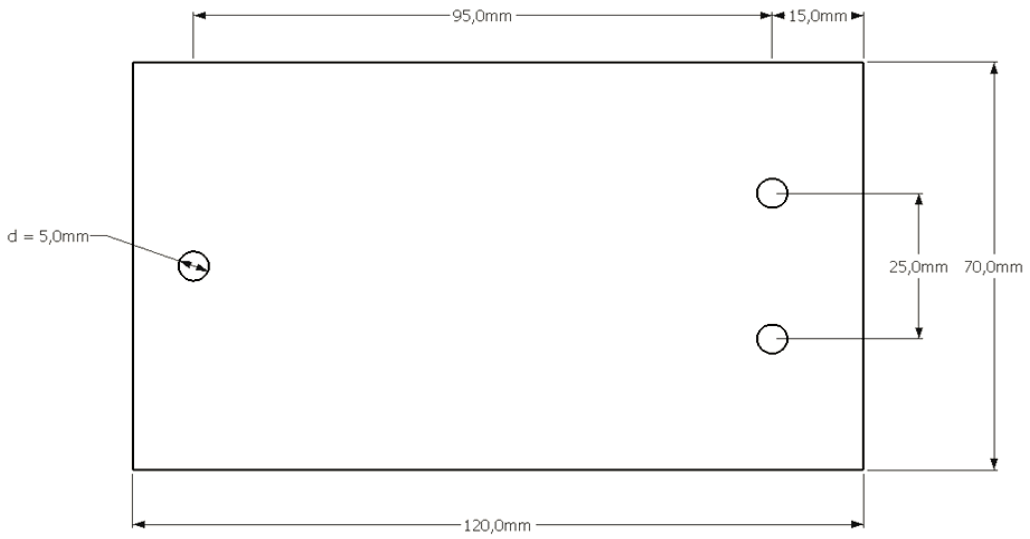
Tabela 5 - Valores do fluxo de solução contaminante em função dos níveis de tensão.

Tensão de ensaio (kV)	Velocidade do fluxo do contaminante (ml/min)
1,00 a 1,75	0,075
2,00 a 2,75	0,15
3,0 a 3,75	0,30
4,00 a 4,75	0,60
5,00 a 6,00	0,90

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira de Normas Técnicas (2014).

Nesse trabalho, foram realizados ensaios de resistência ao trilhamento e à erosão no equipamento Tracker (Furukawa Electric Institute of Technology Hungary), que possibilita monitoramento da corrente de fuga superficial e submete as amostras a uma tensão alternada (60 Hz). Utilizou-se o método 2, submetendo os materiais a um intervalo de tensão entre 2 e 3,25 kV sob fluxo de solução contaminante e a avaliação da ocorrência de falha da amostra foi feita de acordo com o critério A. Como solução contaminante, foi utilizada uma solução em água destilada contendo 0,1% em massa de cloreto de amônio (NH_4Cl) e 0,02% em massa de sabão não iônico Arkopal (nonafenil-polietilenoglicol). Os corpos de prova feitos de vidro borossilicato contendo o revestimento possuíam as dimensões conforme a figura 19.

Figura 19 - Corpos de prova utilizados para ensaio de trilhamento (espessura de 6 mm).



Fonte: Elaborado pelo autor.

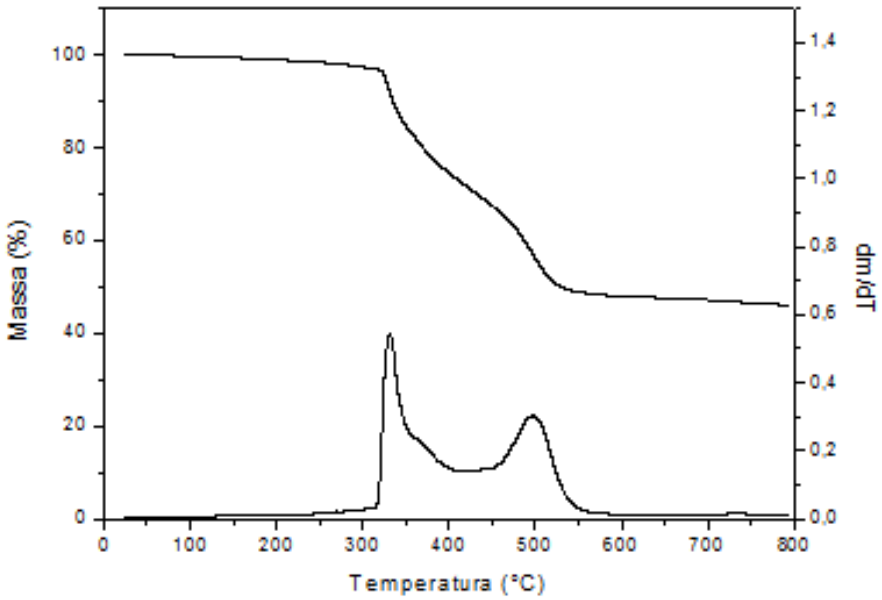
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A fim de se verificar a estabilidade térmica do polímero utilizado nesse trabalho, uma pequena quantidade de silicone foi submetida ao processo de cura à temperatura ambiente e, posteriormente, analisada termogravimetricamente. A figura 20, apresenta o termograma do silicone, em que se observa, primeiramente, uma pequena perda inicial de massa de 3,4 %, que, provavelmente, é devido à presença de água adsorvida. Além disso, notam-se duas quedas de perda de massa significativas para o material analisado, sendo a primeira queda com pico derivativo de degradação em torno de 331 °C e T_{onset} de 320 °C, enquanto que a segunda queda de massa possui pico derivativo de degradação em torno de 498°C e T_{onset} de 473 °C.

Acredita-se que a primeira zona de perda de massa significativa está relacionada à volatilização de moléculas de silicone de baixa massa molar, à sublimação de compostos siloxanos cíclicos oriundos de hidrólise intramolecular provocadas por eventuais hidroxilas não reagidas e à perda de parte dos grupos carbônicos laterais existentes na estrutura do polímero, uma vez que o monômero trimetoxi(2,2,4–trimetilpentil)silano, ao sofrer hidrólise pela água e posteriormente condensar as hidroxilas formadas, gera um polímero com grupos laterais trimetilpentil. Para a segunda zona de perda de massa, acredita-se que a degradação observada seja devido a um rompimento das ligações cruzadas do polímero dando origem a resíduos majoritariamente inorgânicos (CAO *et al.*, 2012; LIU, B. *et al.*, 2014; SHI *et al.*, 2013) equivalentes a 47% da massa inicial. Após o rompimento das ligações da cadeia polimérica, sílica, resíduos orgânicos e oxicarbeto de silício são exemplos de resíduos gerados durante ensaios de termodegradação de polissiloxanos (VALLE *et al.*, 2009).

Figura 20 - Termograma do silicone utilizado nesse trabalho (10°C/min, N_2)



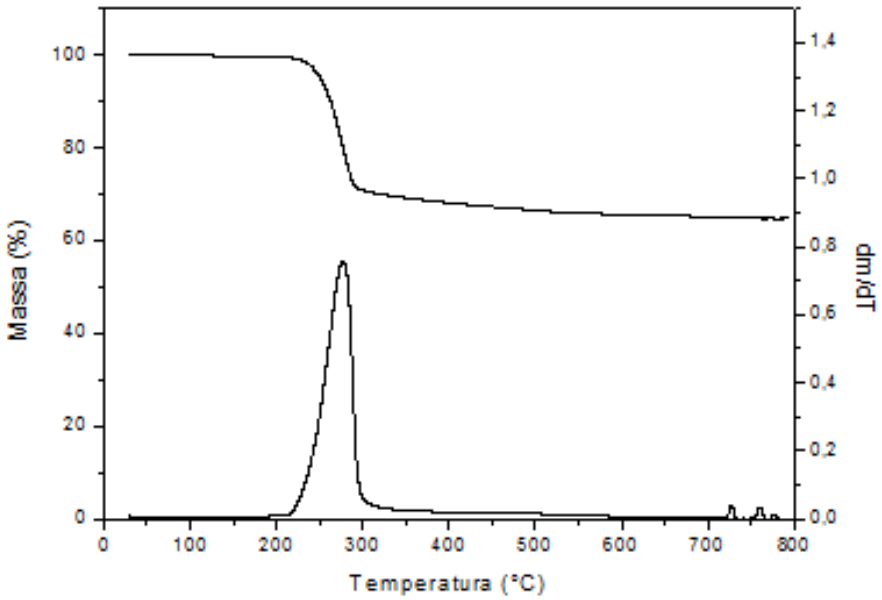
Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 21 apresenta o termograma da alumina tri-hidratada utilizada nesse trabalho. Conforme pode ser observado, percebe-se uma única perda de massa significativa com pico derivativo de degradação em torno de 277 °C e T_{onset} de 251°C. Acredita-se que essa diminuição da massa (35%) seja devido à perda da água de hidratação presente na alumina tri-hidratada, resultando, assim, em alumina como resíduo final, conforme pode ser visto pela reação química abaixo (JAHROMI; CHERNEY; JAYARAM, 2008; SIDERAKIS; AGORIS; GUBANSKI, 2008):

$$2\ Al(OH)_3 \xrightarrow{\Delta} Al_2O_3 + 3\ H_2O$$

Vale ressaltar, portanto, que a perda de água de hidratação por parte de alumina tri-hidratada ajuda a melhorar a resistência ao trilhamento e à erosão, uma vez que ajuda a resfriar eventuais pontos quentes no material oriundos do incremento da corrente de fuga. Assim, como o silicone possui uma temperatura de início de degradação (320°C) sensivelmente superior à temperatura de início de liberação da água de hidratação (251°C), acredita-se que, de fato, a ATH possa atuar como carga para aumento da resistência ao trilhamento antes que a degradação do polímero ocorra.

Figura 21 - Termograma da alumina tri-hidratada utilizada nesse trabalho (10°C/min, N_2)



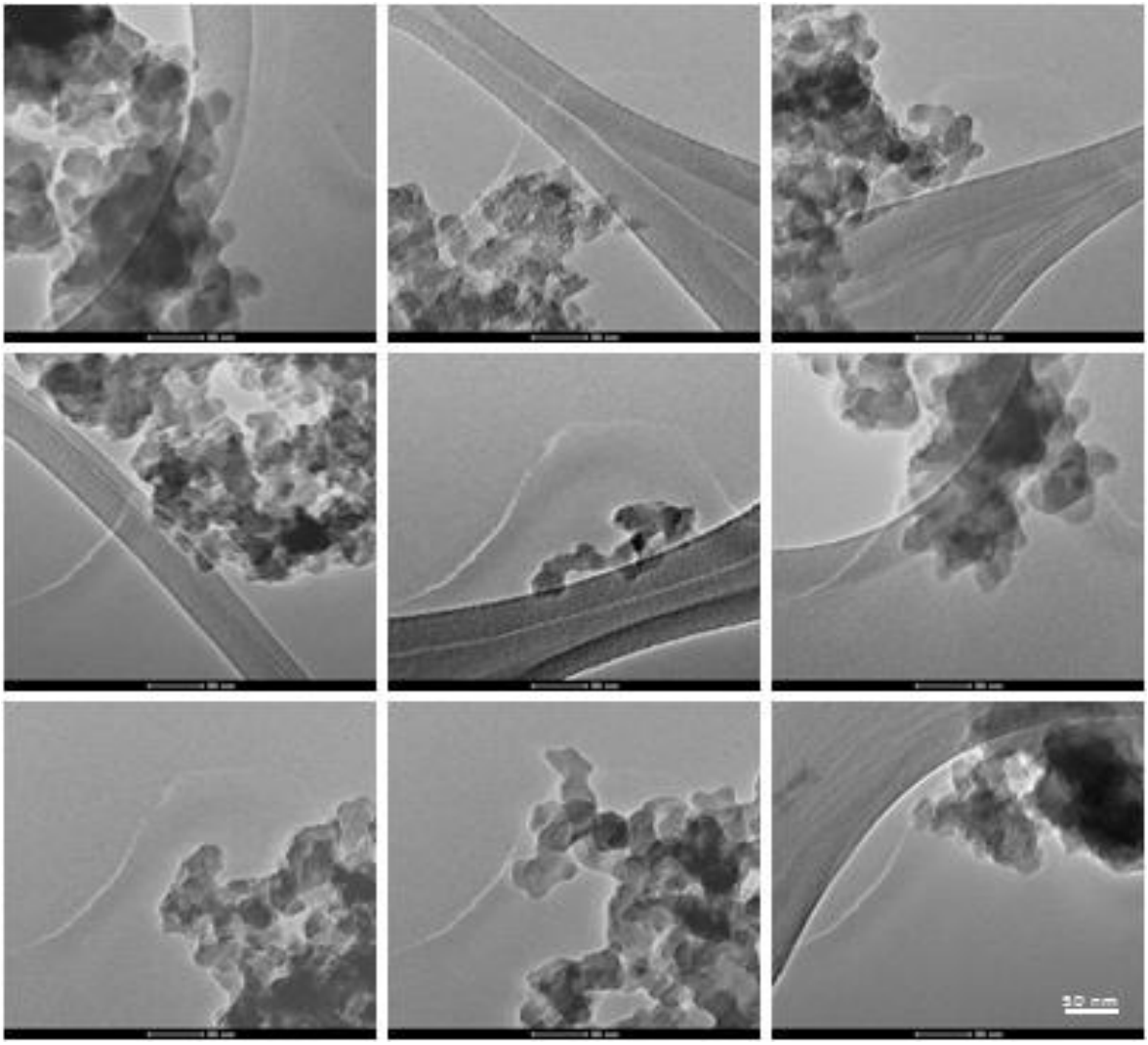
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 MORFOLOGIA DAS CARGAS

5.2.1 Sílica hidrofílica

As imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) para a sílica hidrofílica estão apresentadas na figura 22, que foram feitas com uma ampliação de 145000 vezes. Percebe-se que, por ser hidrofílica, uma forte tendência de aglomeração é vista para essa partícula. Entretanto, ainda assim, foi possível identificar algumas partículas cujos tamanhos variavam de 17 a 40 nm. Além disso, nota-se que essas partículas possuem uma forma não muito esférica (menor equiaxialidade).

Figura 22 – Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as partículas de sílica hidrofílica (barra de escala = 50 nm).

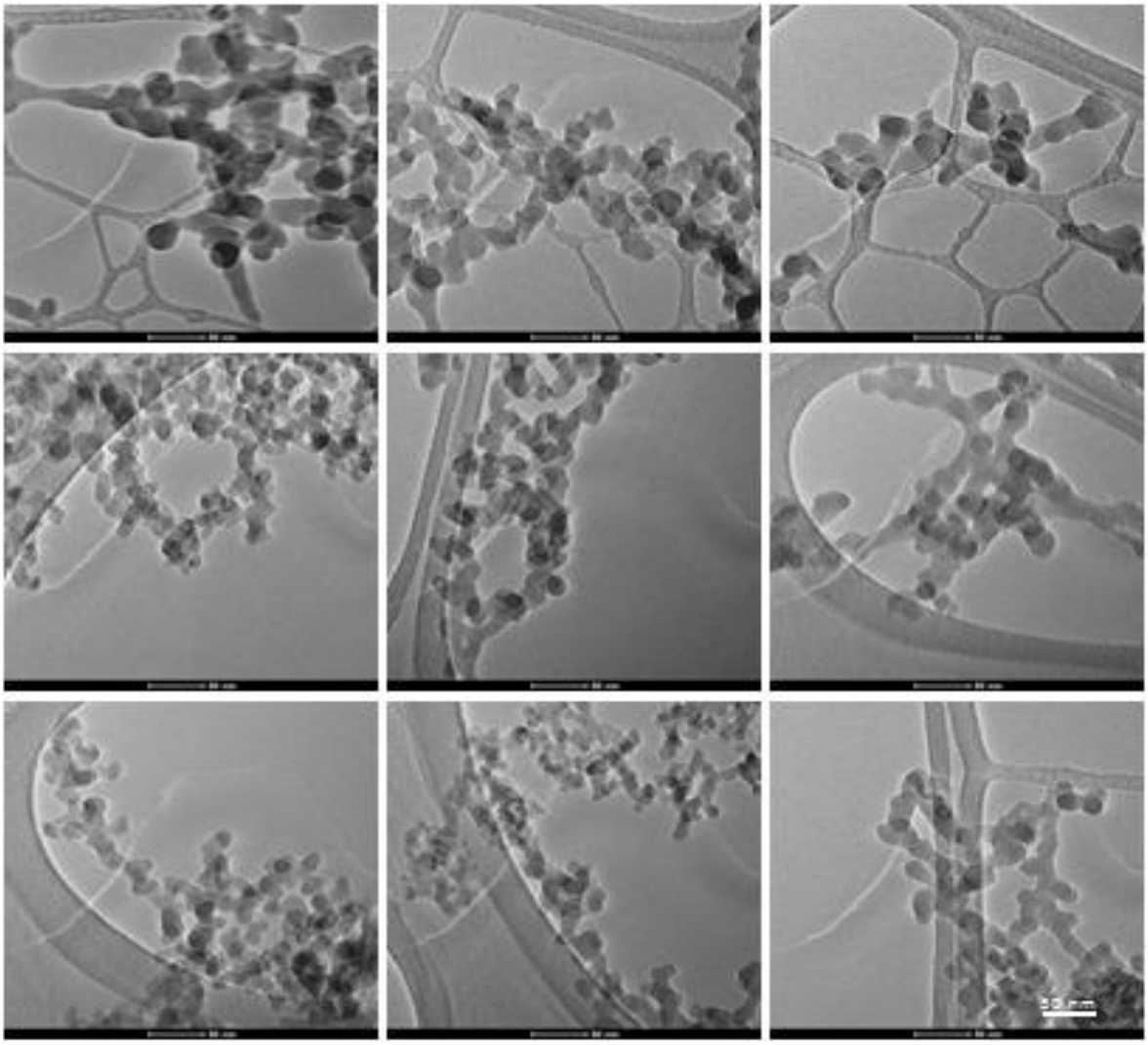


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2 Sílica tratada com octilsilano (R 805)

As imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) para a sílica Aerosil R 805 estão apresentadas na figura 23, que foram feitas com uma ampliação de 145000 vezes. Percebe-se que essa sílica apresentou-se com menor tendência à aglomeração que a sílica hidrofílica, sendo assim possível identificar mais facilmente partículas cujo tamanho variavam de 20 a 50 nm. Ademais, notou-se que essa partícula possui uma forma mais esférica que a sílica hidrofílica.

Figura 23 – Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as partículas de sílica Aerosil R805 (barra de escala = 50 nm).

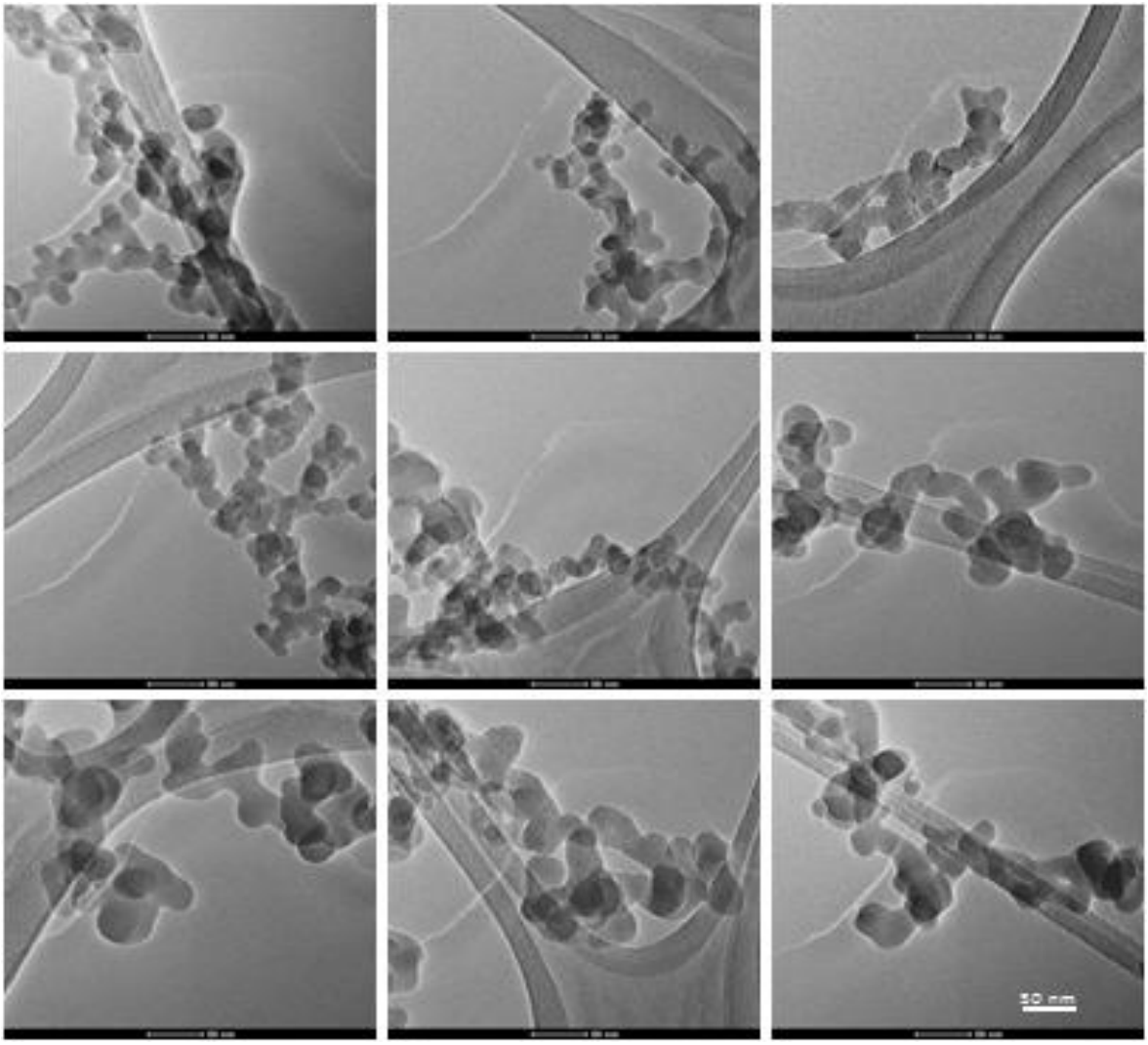


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Sílica tratada com dimetildiclorosilano (TS 610)

As imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) para a sílica Cabot TS 610 estão apresentadas na figura 24, que foram feitas com uma ampliação de 145000 vezes. Percebe-se que, assim como a sílica Aerosil R 805, essa partícula apresentou-se com menor tendência à aglomeração que a sílica hidrofílica, sendo assim também possível identificar partículas cujo tamanho variavam de 13 a 60 nm. Ademais, igualmente, notou-se que essa partícula possui uma forma mais esférica que a sílica hidrofílica.

Figura 24 – Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as partículas de sílica TS610 (barra de escala = 50 nm).

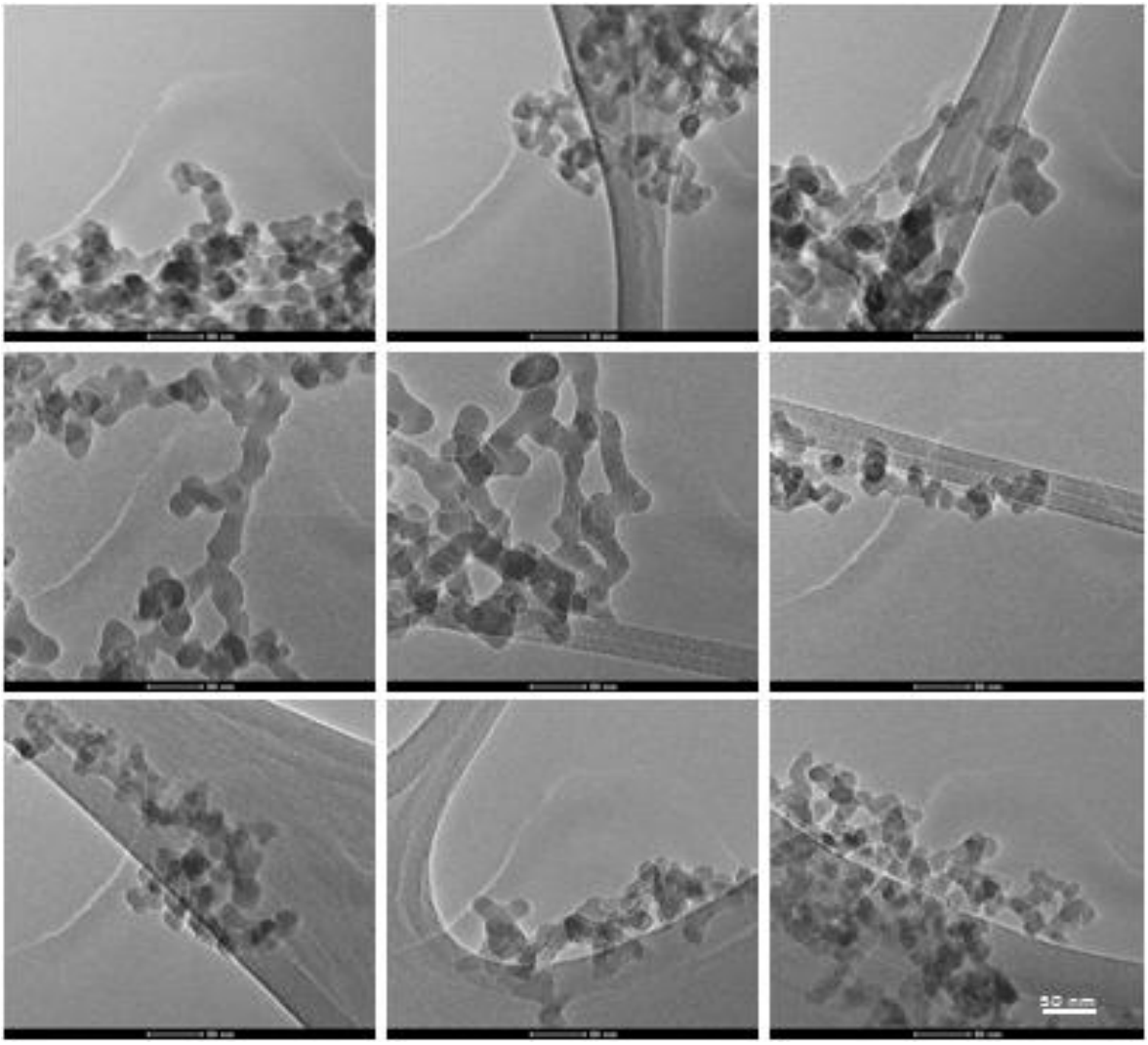


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.4 Sílica tratada com PDMS (TS 720)

As imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) para a sílica Cabot TS 720 estão apresentadas na figura 25, que foram feitas com uma ampliação de 145000 vezes. Percebe-se que essa partícula também se apresentou com menor tendência à aglomeração que a sílica hidrofílica, sendo assim possível identificar partículas cujo tamanho variavam de 17 a 59 nm. Notou-se também que essa partícula possui uma forma menos esférica que as outras sílicas com tratamento superficial.

Figura 25 – Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as partículas de sílica TS720 (barra de escala = 50 nm).

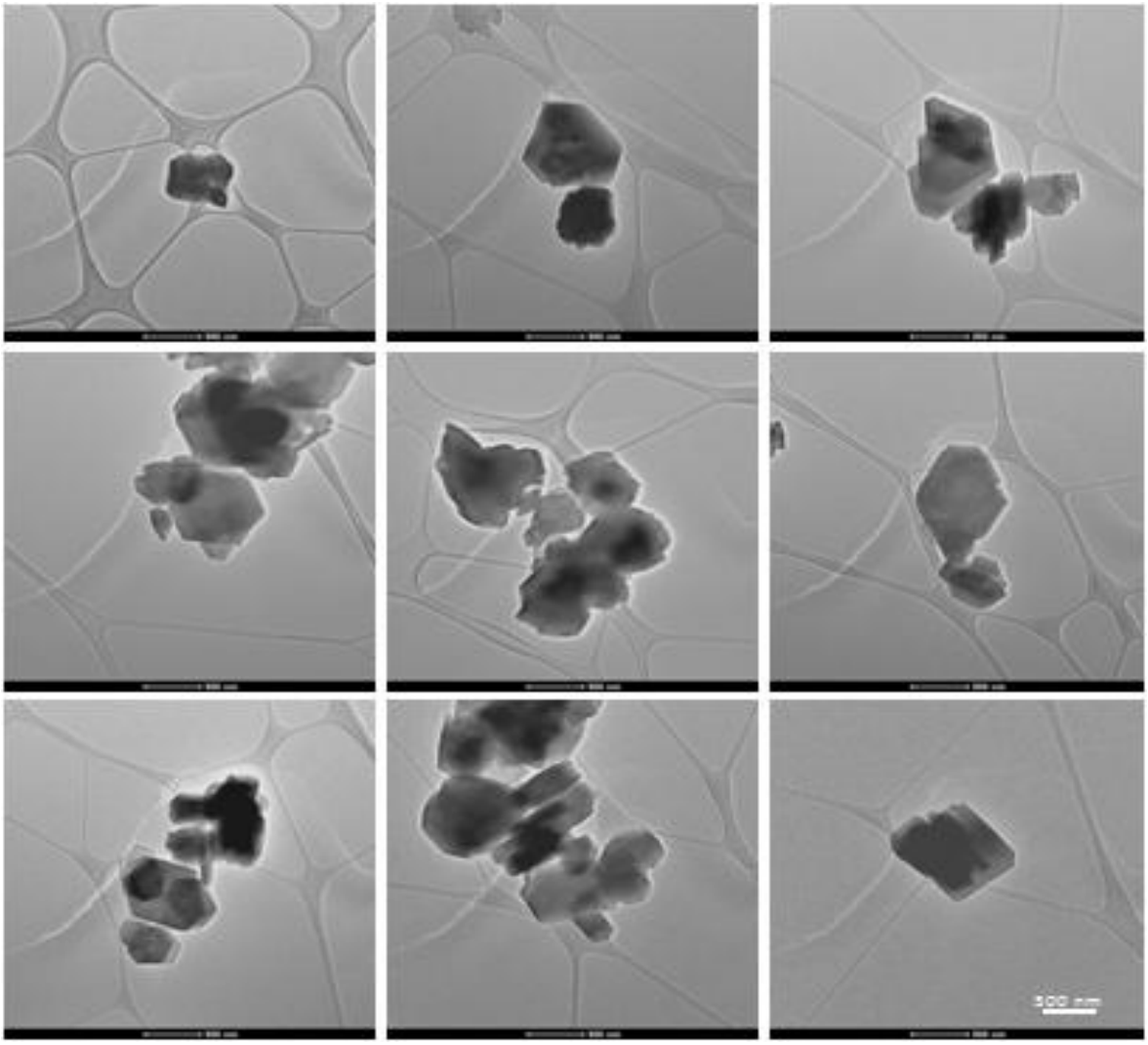


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.5 Alumina tri-hidratada

As imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) para a alumina tri-hidratada estão apresentadas na figura 26, que foram feitas com uma ampliação de 15000 vezes. Percebe-se que essa partícula se apresentou com a menor tendência à aglomeração frente às outras partículas, sendo assim possível identificar partículas cujo tamanho variavam de 990 a 223 nm. Ademais, notou-se que essa partícula possui uma forma poliédrica.

Figura 26 – Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as partículas de alumina tri-hidratada (barra de escala = 500 nm).



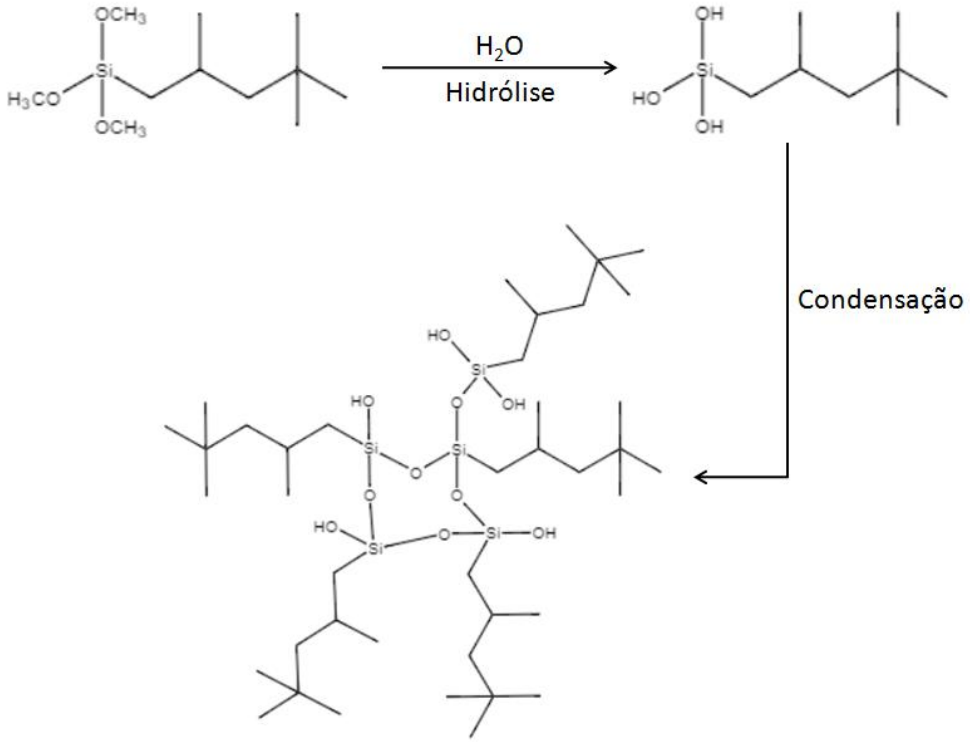
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 TESTES INICIAIS PARA DEFINIÇÃO DO TEMPO DE CURA

O Silres BS 290 da empresa Wacker, conforme mencionado na seção 4.1, é um silano que reage com a umidade atmosférica dando origem a um polissiloxano, ou seja, sua reação de cura se processa a temperatura ambiente em dois estágios. Primeiramente, o monômero trimetoxi (2,2,4 – trimetilpentil) silano reage com a água presente no ar, resultando na hidrólise do grupo metóxi, que é catalisada pelo di-n-dilaurato de butileno de estanho, e na consequente formação de grupo silanol e de metanol como subproduto. Posteriormente, ocorre a condensação dos grupos

silanóis, dando origem a um polissiloxano reticulado, uma vez que o monômero é trifuncional, e formando água como subproduto (HERB; GERDES; BRENNER-WEIS, 2015).

Figura 27 – Reação de polimerização do monômero trimetoxi (2,2,4 – trimetilpentil).

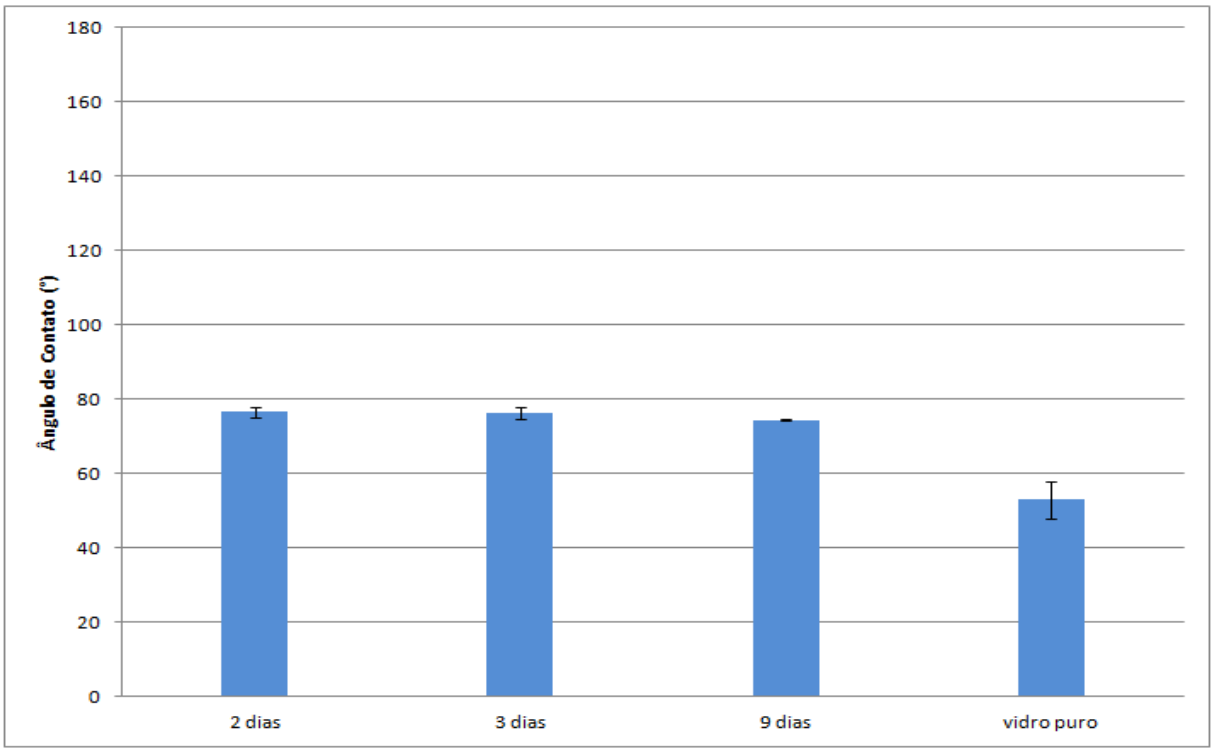


Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale ressaltar que, no caso de aplicação desse revestimento em substratos de vidro, parte dos silanóis gerados na hidrólise do monômero sofre condensação com as hidroxilas presentes na superfície do vidro. Assim ocorrem ligações químicas entre o revestimento e o substrato, que são responsáveis pela aderência do revestimento.

A fim de se verificar a influência do tempo de cura na hidrofobicidade dos revestimentos, sintetizaram-se revestimentos em lâminas de vidro, via imersão, utilizando-se hexano como solvente. A formulação utilizada continha apenas o silicone RTV e o solvente (W1A00S00) e os resultados de ângulo de contato obtidos para as amostras com tempo de cura de 2, 3 e 9 dias são apresentados na figura 28.

Figura 28 - Valores de ângulo de contato variando-se o tempo de cura para as amostra W1A00S00 usando-se hexano como solvente.



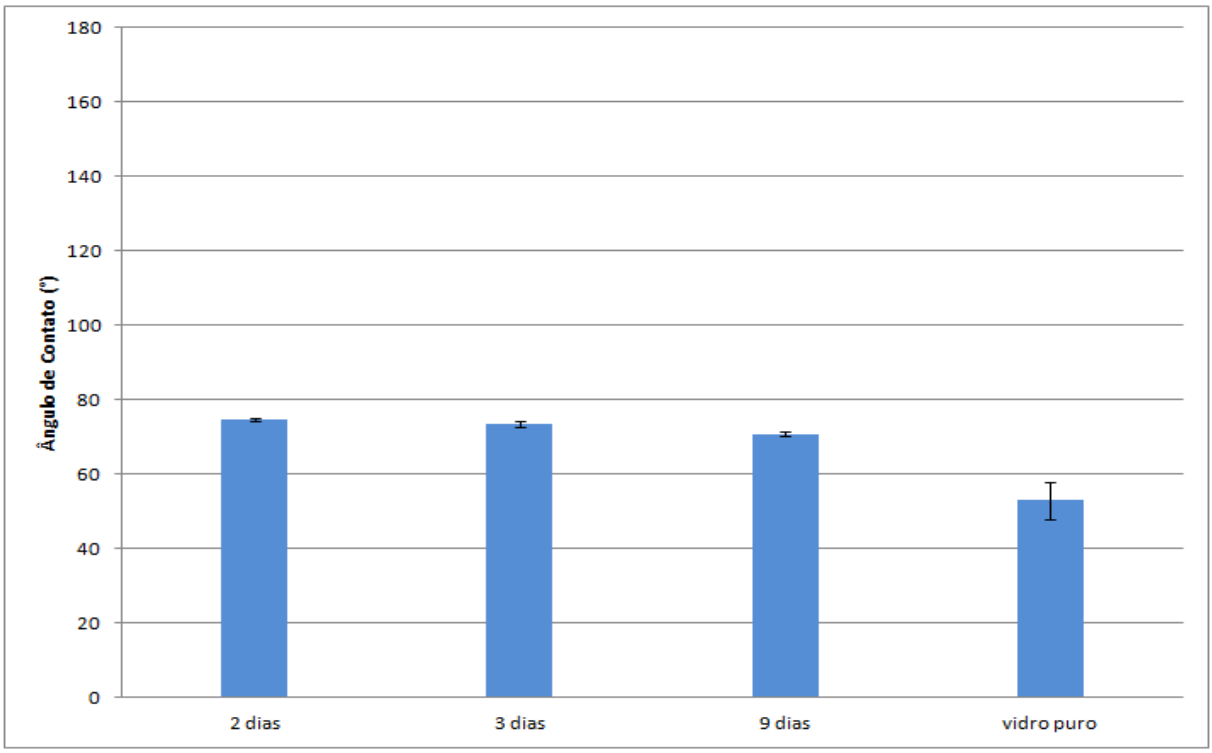
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que a presença de silicone aumentou consideravelmente o ângulo de contato quando comparado ao vidro puro. Após ser limpo pelo procedimento descrito na seção 4.3, o vidro puro apresentou ângulo de contato de 53 ± 5°, enquanto os revestimentos com 2, 3 e 9 dias de cura apresentam, respectivamente, 77 ± 1°, 76 ± 2° e 74 ± 1°. O alto desvio padrão encontrado para o caso do vidro puro justifica-se pela dificuldade de determinar o ângulo de contato para uma superfície hidrofílica, uma vez que o ápice da gota reflete a luz do projetor, prejudicando o algoritmo de determinação do perfil da gota e, além disso, superfícies hidrofílicas estão mais suscetíveis a contaminação do ar (SPORI, 2010).

Comparando-se os resultados obtidos para os diferentes tempos de cura, nota-se pouca influência desse parâmetro no ângulo de contato, caso sejam consideradas as margens de erro da medida. Entretanto, durante o processamento da formulação, percebeu-se uma evaporação rápida do solvente devido à sua alta volatilidade e ao aquecimento provocado pelo processo de mistura.

Assim, na tentativa de se resolver o problema da rápida evaporação do hexano, testou-se tolueno como uma alternativa de solvente a fim de que se pudessem imergir os substratos. Novamente, foi feito um teste da influência do tempo de cura para uma formulação contendo apenas silicone RTV e solvente (W1A00S00). Os resultados dos ângulos de contato obtidos são apresentados na figura 29.

Figura 29 - Valores de ângulo de contato variando-se o tempo de cura para as amostra W1A00S00 usando-se tolueno como solvente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos para as amostras W1A00S00 sintetizadas por imersão com solvente tolueno apresentaram ângulo de contato marginalmente inferiores aos obtidos utilizando-se hexano. Valores de ângulo de contato de 75 ± 1°, 73 ± 1° e 71± 1° foram obtidos para os revestimentos com tempo de cura de 2, 3 e 9 dias, respectivamente. Vale ressaltar que as imersões utilizando solvente tolueno precisaram ser feitas em béqueres de vidro, pois as peças de acrílico foram quimicamente atacadas por esse solvente, todavia o volume de solvente permaneceu praticamente o mesmo durante o processo de agitação.

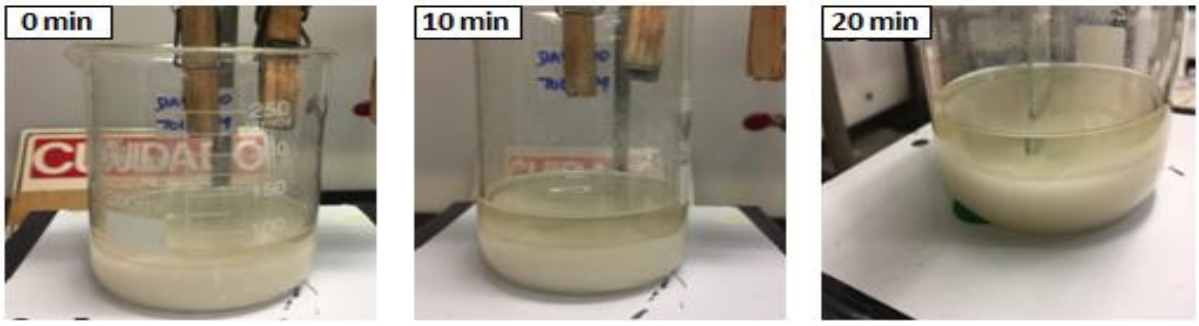
5.4 TESTES COM DIFERENTES SOLVENTES

Com os resultados preliminares das amostras W1A00S00 sintetizadas por imersão, definiu-se que o tempo de cura para a síntese da amostra seria de 48 horas (duas noites). Por conseguinte, foram feitos testes nas formulações contendo solvente, silicone e ATH (W1A40S00) objetivando-se avaliar o efeito do solvente na qualidade da dispersão e na hidrofobicidade obtida. Para esse fim, foram testados quatro solventes: tolueno, aguarrás, isooctano e isopropanol. Hexano não foi testado nessa etapa do trabalho devido ao problema de evaporação relatado na seção 5.3.

Simultaneamente ao teste de dispersão, foram imersas duas lâminas de vidro, por 30 minutos, para posterior análise do ângulo de contato. Durante essa etapa, foram registradas as aparências das dispersões a cada 10 minutos para análise visual e auxílio no processo de escolha do solvente para as análises seguintes.

A figura 30 apresenta os resultados das dispersões contendo solvente tolueno. Nota-se que a ATH começou a sedimentar instantaneamente após se encerrar o processo de mistura, pois é possível perceber uma nítida linha de separação de fase entre o solvente límpido (parte superior) e uma dispersão/suspensão bem concentrada (parte inferior) com o tempo de 0 minuto. Nota-se também que após poucos minutos, praticamente toda a partícula da dispersão sedimentou.

Figura 30 - Síntese de amostra W1A40S00 utilizando-se solvente tolueno e acompanhamento da qualidade da dispersão a cada 10 minutos

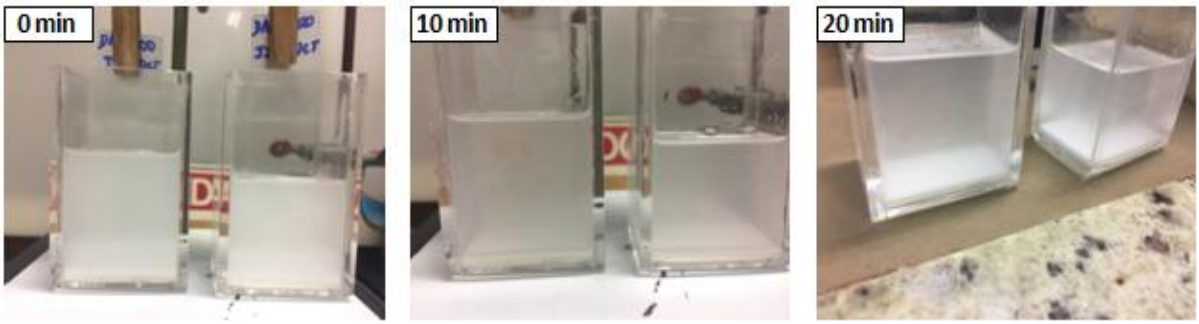


Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando-se solvente isooctano (figura 31), percebeu-se que a dispersão foi mais estável que a utilizando inicialmente o tolueno, uma vez que não se formou uma

nítida linha de separação de fases instantaneamente. Entretanto, com o passar do tempo, a carga foi se depositando no fundo da peça de acrílico utilizada, indicando a instabilidade da dispersão formada. Com apenas 10 minutos, boa parte da carga sedimentou, porém a fase superior contendo o solvente possuía algumas poucas partículas dispersas e se mostrou mais turva quando comparada à fase superior da dispersão contendo tolueno.

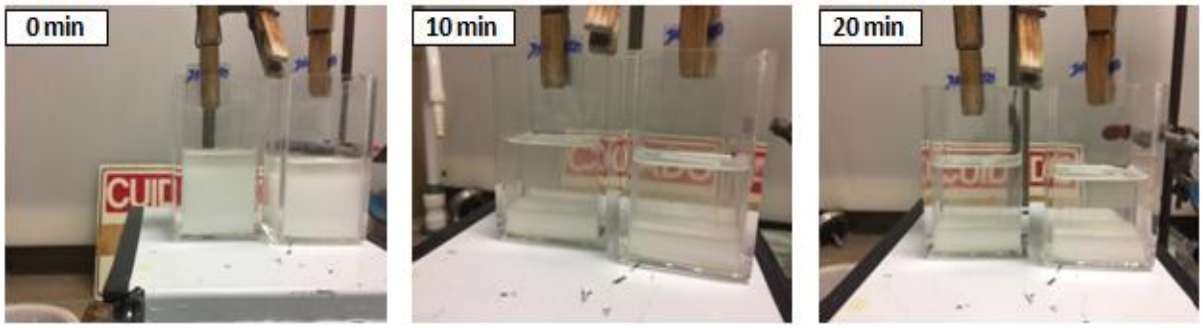
Figura 31 - Síntese de amostra W1A40S00 utilizando-se solvente isooctano e acompanhamento da qualidade da dispersão a cada 10 minutos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Aguarrás, solvente muito comum em diversas tintas e revestimentos industriais, também foi testada buscando-se melhorar a estabilidade da dispersão formulada. Acreditava-se que, por ser uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos obtidos na destilação do petróleo, a aguarrás poderia ser um bom solvente na tentativa de se dispersar bem o conjunto solvente, silicone, ATH e, além disso, aguarrás é recomendado pelo fabricante do silicone para sua solubilização. Todavia, como pode ser visto na figura 32, a qualidade da dispersão obtida foi muito ruim e, assim como no caso do tolueno, uma nítida linha de separação de fases já podia ser vista instantaneamente após o processo de mistura. Além disso, após 10 minutos, praticamente toda a carga havia se depositado no fundo do recipiente e uma fase superior muito límpida e translúcida contendo o solvente podia ser notada.

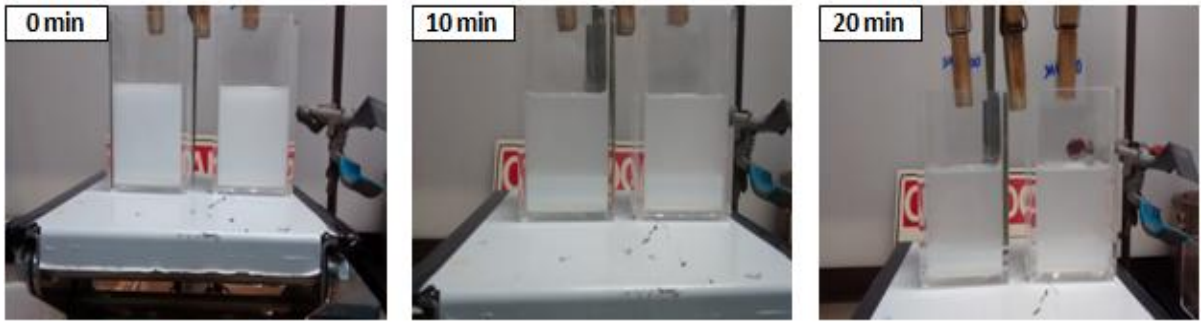
Figura 32 - Síntese de amostra W1A40S00 utilizando-se solvente aguarrás e acompanhamento da qualidade da dispersão a cada 10 minutos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, álcool isopropílico foi testado a fim de se melhorar a qualidade da dispersão (figura 33). Assim como no caso do isooctano, percebeu-se certa melhora na qualidade da dispersão nos minutos iniciais, porém, após alguns minutos, já era possível perceber a sedimentação da ATH. Entretanto, a fase superior da dispersão apresentou-se a mais turva dentre todos os solventes testados indicando que possivelmente mais ATH estava dispersa no solvente.

Figura 33 - Síntese de amostra W1A40S00 utilizando-se solvente isopropanol e acompanhamento da qualidade da dispersão a cada 10 minutos.

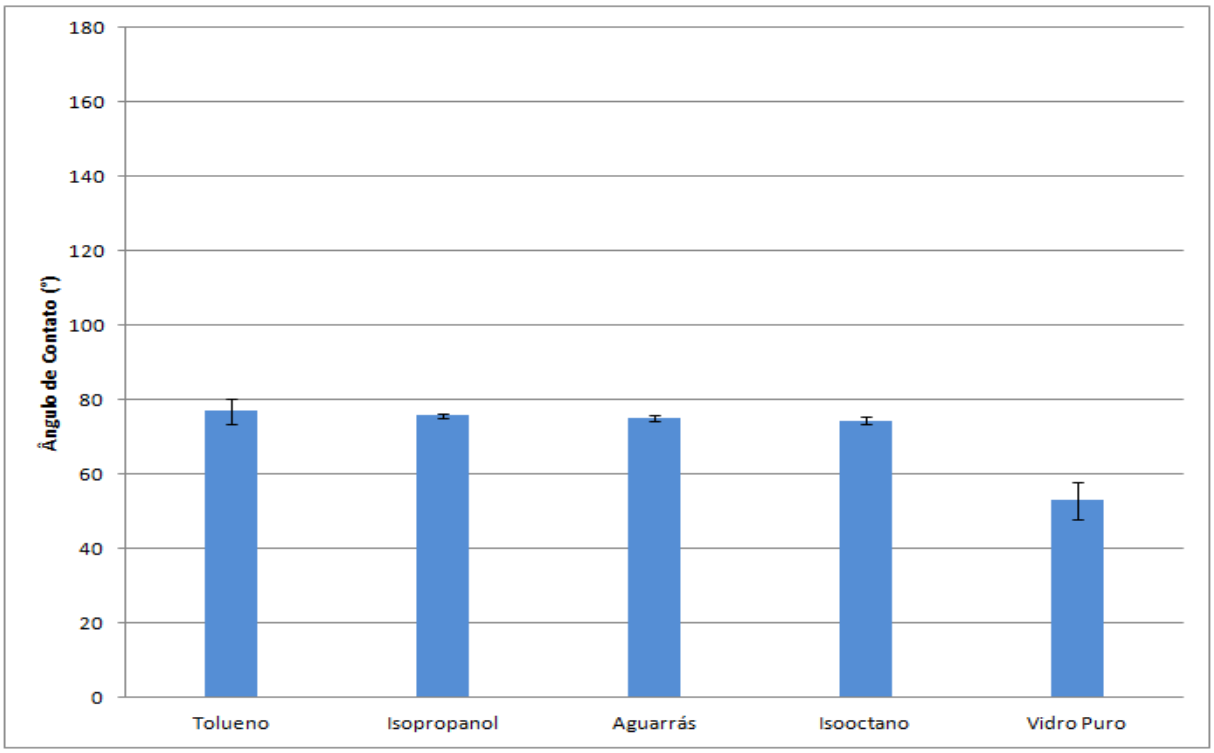


Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de que se pudesse averiguar também o efeito do solvente na hidrofobicidade dos revestimentos, foram feitas análises de ângulo de contato nas lâminas imersas nas dispersões estudadas. A figura 34 apresenta os resultados de ângulo de contato estático obtidos para as amostras W1A40S00 revestidas por imersão e variando-se o solvente. Valores para o ângulo de contato de 77 ± 3°, 76 ± 1°, 75 ± 1e 74 ± 1° foram obtidos para as amostras contendo tolueno, isopropanol, aguarrás e isooctano, respectivamente. Na figura 34 também é mostrado o valor do ângulo de

contato para as lâminas de vidro sem revestimento (53 ± 5°) com o objetivo de se comparar o ganho de hidrofobicidade obtido pelas amostras revestidas.

Figura 34 - Resultados do ângulo de contato das amostras W1A40S00 obtidas por imersão variando-se o tipo de solvente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi observado pelos resultados obtidos nesse teste que, embora tenha ocorrido um ganho de hidrofobicidade quando comparado ao vidro puro, os valores dos ângulos de contato obtido para todos os solventes mantiveram praticamente o mesmo patamar do que foi alcançando pelas amostras W1A00S00 (figura 28 e figura 29). Isso indica que pouca alumina tri-hidratada aderiu ao revestimento utilizando-se esse método de aplicação, uma vez que a influência no ângulo de contato esperado devido à rugosidade introduzida pela presença da ATH não se confirmou.

Vale ressaltar que o problema de precipitação de micropartícula em suspensão durante a síntese de revestimentos super-hidrofóbicos também foi relatado no trabalho de Gao e colaboradores (2015). Em seus estudos, os autores tentaram criar rugosidade no revestimento por sucessivas imersões em uma dispersão contendo dióxido de titânio (com tamanho de 2 a 11 µm) e etanol, entretanto notaram que boa

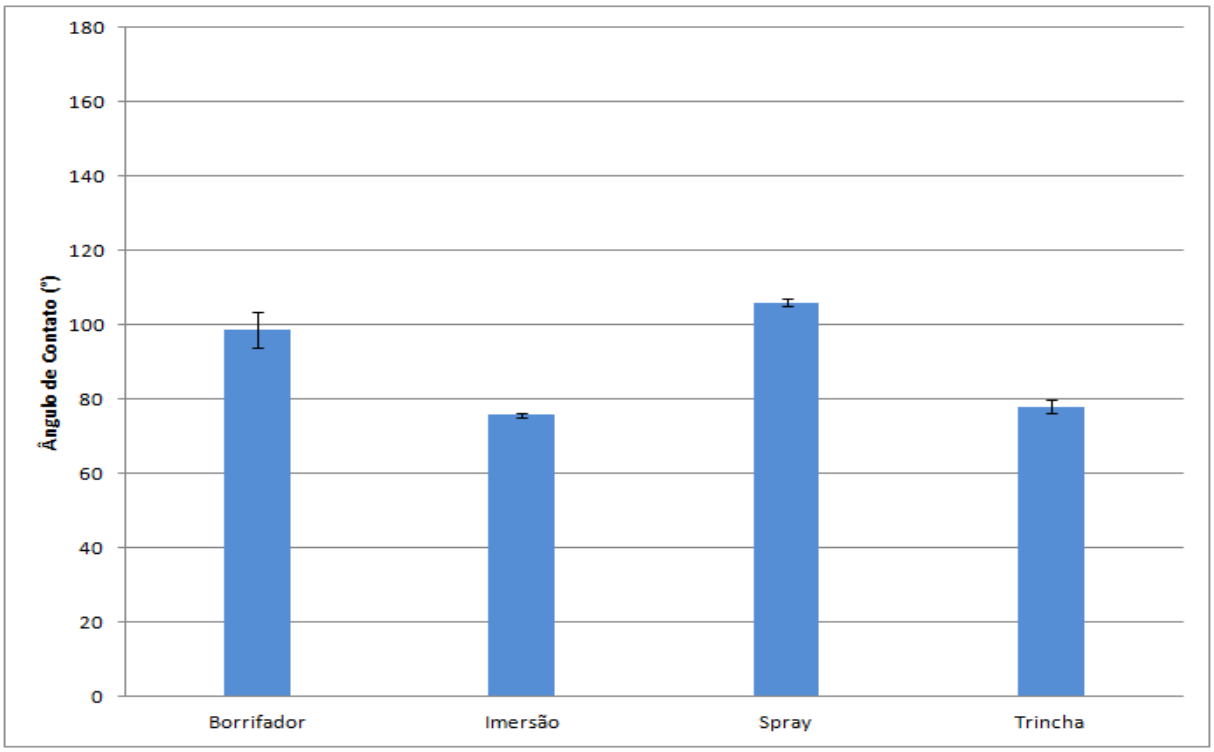
parte das partículas depositava-se no fundo da dispersão e apenas as partículas de menor tamanho permaneciam suspensas.

Assim, a partir dos resultados obtidos visando à melhoria da qualidade de dispersão, foi assumido que o isopropanol foi o solvente que melhor se comportou dentre os quatro analisados. A ausência da separação instantânea de fase após processo de mistura e a obtenção de uma fase superior mais turva justificaram a escolha desse solvente para os demais testes, embora essa característica não tenha influenciado significativamente o grau de hidrofobicidade alcançado pelas amostras avaliadas.

5.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE APLICAÇÃO

Após se definir o isopropanol como solvente e 48 horas como tempo de cura dos revestimentos, investigaram-se diferentes métodos de aplicação a fim de se avaliar àquele que fosse mais eficiente. Além disso, os resultados preliminares dos testes da qualidade da dispersão e de hidrofobicidade das formulações W1A40S00 indicaram que a aplicação por imersão deveria ser substituída por outra técnica mais eficiente. Assim, foram comparadas aplicações via imersão, trincha, borrifamento e *spray* de formulações contendo ATH, silicone e isopropanol (W1A40S00). Tais aplicações, excetuando-se as amostras de imersão, foram realizadas imediatamente após o processo de mistura visando a contornar o problema de sedimentação de carga conforme descrito na seção 5.4. A figura 35 apresenta os resultados encontrados para o ângulo de contato variando-se o método de aplicação.

Figura 35 - Variação do ângulo de contato em função do método de aplicação para a formulação W1A40S00.

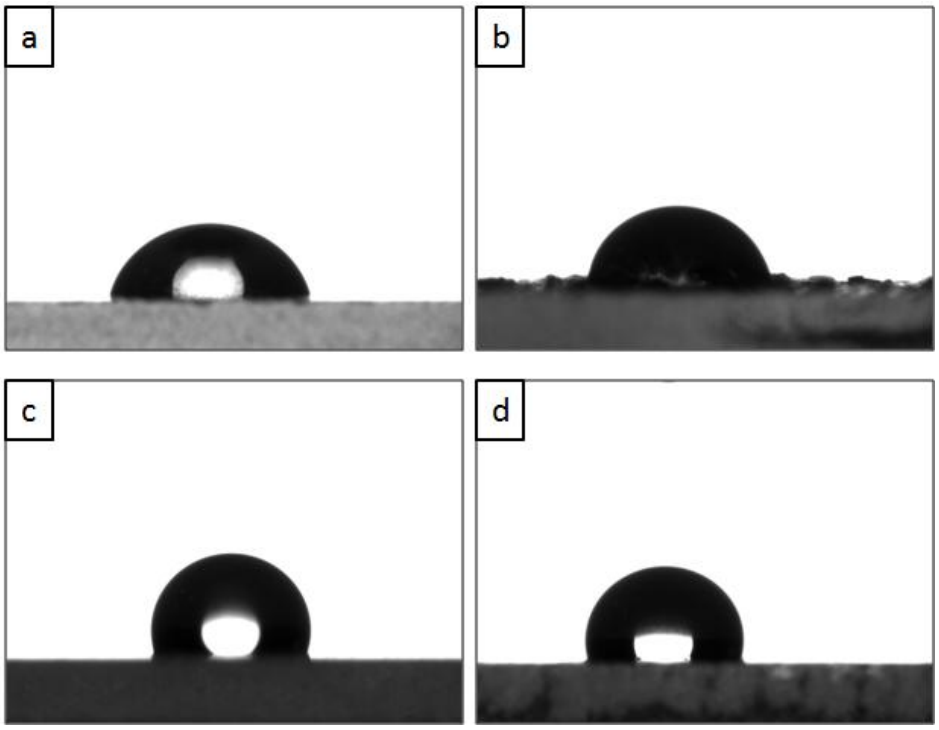


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado pelos resultados apresentados na figura 35, o método de aplicação via *spray* proporcionou maior hidrofobicidade aos revestimentos, sendo possível alcançar um ângulo de contato de 106 ± 1°. A aplicação via borrifamento (99 ± 5°) também atingiu um ângulo de contato bem superior às aplicações via trincha (78 ± 2°) e imersão (76 ± 1°), entretanto o alto desvio padrão encontrado na mensuração do ângulo de contato indica que esse método pode ter provocado heterogeneidades no revestimento.

Através dos resultados, nota-se que os métodos de borrifamento e spray foram mais eficientes levando-se em consideração os resultados de hidrofobicidade. Os resultados da imersão foram ruins provavelmente devido aos problemas de sedimentação da carga, conforme relatado anteriormente. No caso da trincha, acredita-se que esse método provocou baixos ângulos de contato devido à existência de partículas grosseiras na superfície do revestimento, conforme evidenciado pelas imagens da gota depositada sobre essa amostra (figura 36).

Figura 36 - Imagens da gota de água destilada depositadas sobre os revestimentos W1A40S00 aplicados via (a) imersão, (b) trincha, (c) spray e (d) borrifamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

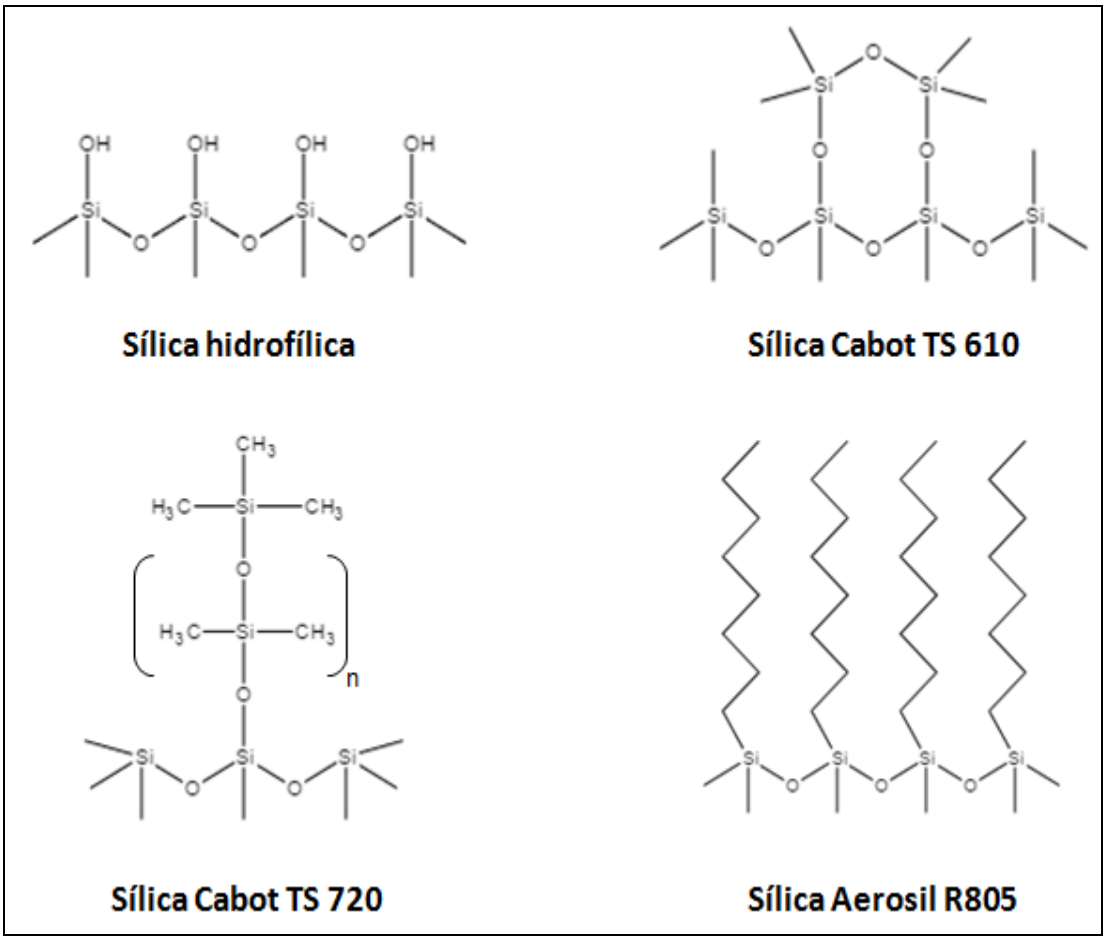
Tendo em vista os resultados alcançados durante essa etapa do trabalho, a aplicação via *spray*, portanto, foi escolhida como método de aplicação a ser utilizado nos estudos subsequentes ao longo dessa dissertação.

5.6 ESTUDO ACERCA DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA HIDROFOBICIDADE DOS REVESTIMENTOS

A partir das definições do isopropanol como o melhor solvente disponível a se utilizar, de 48 horas como tempo de cura do revestimento e da aplicação via *spray* como a mais eficiente dentre as estudadas, iniciou-se o estudo acerca da influência do tipo de sílica na hidrofobicidade dos revestimentos.

Nessa etapa, quatro tipos de sílica foram estudados, sendo uma das sílicas hidrofílica e outras três hidrofóbicas com tratamentos superficiais diferentes (Aerosil R805, Cabot TS 610 e Cabot TS 720). A figura 37 apresenta, esquematicamente, a diferença química existente na superfície de cada sílica.

Figura 37- Diferentes tipos de sílica utilizados nesse trabalho.



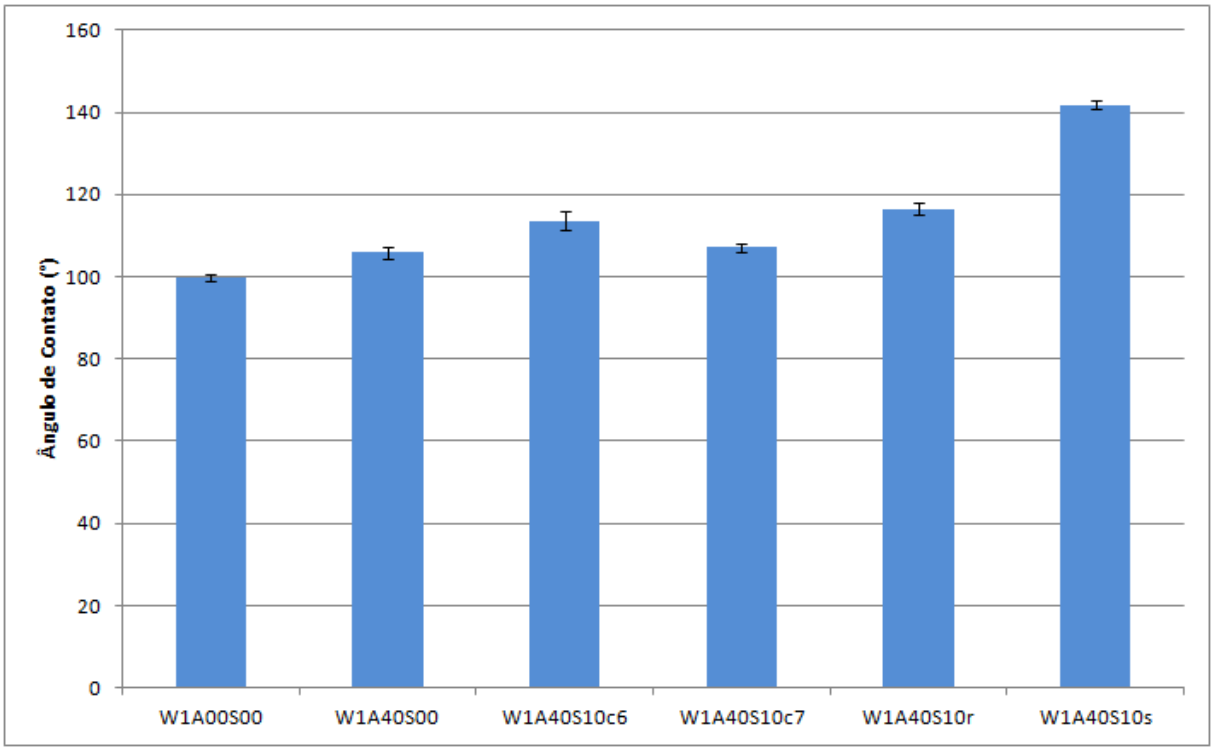
Fonte: Elaborado pelo autor.

Primeiramente, foram preparados quatro revestimentos contendo cada tipo de sílica, a alumina tri-hidratada e o silicone em uma razão mássica de 6/4/1 de silicone, ATH e SiO_2, respectivamente. Tal razão mássica foi escolhida a partir de uma adaptação feita baseando-se no trabalho publicado por Seyedmehdi, Zhang e Zhu (2013), em que os autores conseguiram obter propriedades de autolimpeza de revestimentos contendo silicone RTV, ATH e sílica funcionalizada com flúor aplicado a substratos cerâmicos via pistola *spray*. Como resultado do trabalho, os autores perceberam que uma fração mássica de ATH de 30% e de sílica de 10%, em peso seco do revestimento, atingiu ângulo de deslize abaixo de 10°, enquanto que revestimentos contendo 40% de ATH e 10% de sílica alcançaram ângulos de deslize abaixo de 5°. Nessa presente dissertação, optou-se por trabalhar em razões mássicas por ser mais conveniente no preparo das formulações, porém, comparando-se com o estudo

feito por Seyedmehdi, Zhang e Zhu (2013), a razão mássica utilizada seria equivalente a uma fração mássica de 36% e 9% de ATH e sílica, respectivamente.

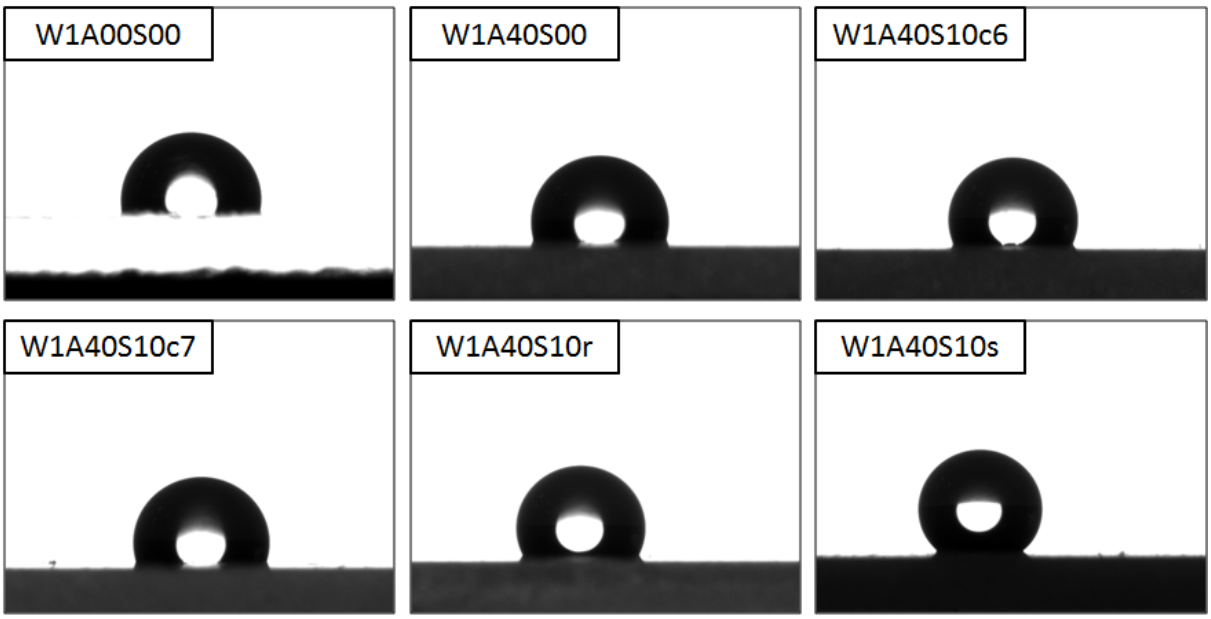
Além disso, também foram preparados revestimentos contendo apenas o silicone (W1A00S00) e o silicone e a ATH (W1A40S00) a fim de se comparar o ganho de hidrofobicidade com a adição das sílicas. Os resultados alcançados para cada amostra em termos de ângulo de contato estático (figura 38) e ângulo de deslize (figura 40) e imagens típicas de gotas de água destilada depositadas sobre os revestimentos analisados (figura 39) são apresentados a seguir:

Figura 38 - Resultados para o ângulo de contato estático das amostras.



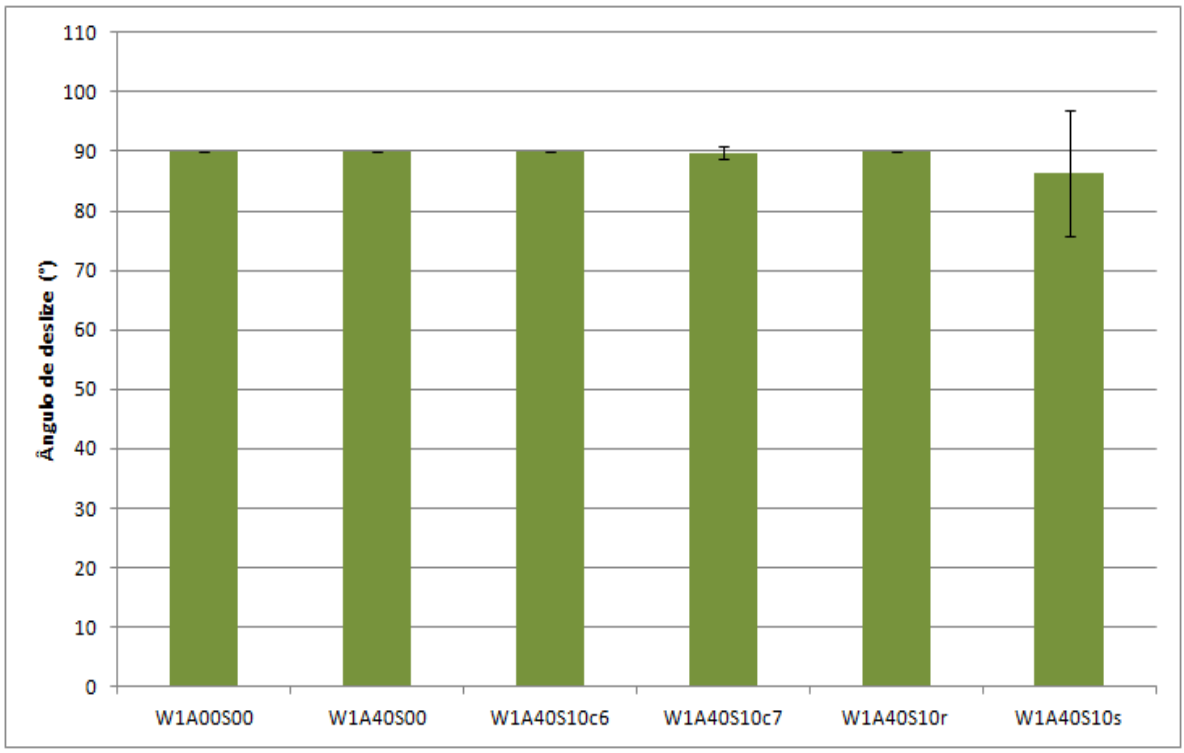
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 – Imagens obtidas das gotas de água destilada depositadas sobre o revestimento



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 - Resultados para o ângulo de deslize das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme mostrado na tabela 4 da seção 4.3, as denotações W1A40S10c6, W1A40S10c7, W1A40S10r e W1A40S10s correspondem às formulações contendo as sílicas Cabot TS 610, Cabot TS 720, Aerosil R805 e hidrofílica, respectivamente.

Nota-se, pelos resultados do ângulo de contato estático, que o revestimento mais hidrofóbico foi o W1A40S10s, em que um valor de 142 ± 1° foi alcançado. As amostras W1A40S10r e W1A40S10c6 apresentaram, respectivamente, valores de ângulo de contato de 117 ± 1° e 114 ± 2°, que podem ser considerados razoavelmente próximos tendo em vista o desvio padrão, porém esses valores são consideravelmente inferiores ao da amostra W1A40S10s. A amostra contendo sílica com tratamento de PDMS (W1A40S10c7) foi a que apresentou, por sua vez, o menor valor de ângulo de contato (107 ± 1°), 24,6% menor que o maior valor de AC, dentre as formulações contendo sílica e, além disso, seu resultado foi praticamente igual ao do revestimento W1A40S00 (106 ± 1°), indicando que essa sílica (tratada com PDMS) não teve efeito sobre a hidrofobicidade do revestimento nesse caso.

Assim, tendo em vista os tamanhos das nanopartículas obtidos via Microscopia Eletrônica de Transmissão (seção 4.4.2), acredita-se que a diferença no comportamento hidrofóbico dos revestimentos seja influenciada principalmente pelo tipo de tratamento superficial da sílica. Imagina-se que diferentes graus de interação entre o polímero e as nanopartículas tenham impactado na dispersão da carga na matriz polimérica. Principalmente, no caso da sílica sem tratamento superficial (amostra W1A40S10s), que, por ser hidrofílica, possui forte tendência a aglomeração, resultando em uma maior rugosidade superficial e, portanto, proporcionando um maior ângulo de contato.

O valor de ângulo de contato superior para revestimento contendo sílica hidrofílica frente a um revestimento contendo sílica hidrofóbica também foi encontrado por Roe e Zhang (2009). Em seu trabalho, os autores compararam o ângulo de contato de cinco tipos de revestimentos sendo quatro deles contendo diferentes tamanhos de sílica hidrofílica (20, 14, 12 e 7 nm) e um deles contendo sílica tratada superficialmente com organosilano (12 nm). Os resultados mostraram que o AC das sílicas hidrofílicas variou de cerca de 130 até 145°, dependendo do tamanho da partícula, enquanto que o revestimento contendo sílica hidrofóbica apresentou

valores médios de aproximadamente 126°. Comparando-se o revestimento contendo sílica hidrofóbica com o revestimento contendo sílica hidrofílica de mesmo tamanho (12 nm), percebeu-se uma sensível diminuição no valor de AC para o revestimento contendo sílica hidrofóbica, podendo-se alcançar até 25° de diferença. Os autores justificaram seus resultados baseados na maior tendência a aglomeração da sílica hidrofílica, que aumenta a microrrugosidade do revestimento, e também na possibilidade de maior funcionalização de sua superfície pelo polímero, uma vez que possuí maior concentração de hidroxilas em sua superfície.

No caso das amostras com sílicas hidrofóbicas, o ângulo de contato do revestimento contendo sílica funcionalizada com PDMS (W1A40S10c7) apresentou-se consideravelmente menor dentre as outras amostras. Acredita-se que, por ter uma funcionalização mais volumosa do que as nanopartículas funcionalizadas com dimetildiclorosilano (W1A40S10c6) e octilsilano (W1A40S10r), a sílica tratada com PDMS se dispersa mais no revestimento, o que diminui sua rugosidade e reduz o ângulo de contato.

A partir dos diferentes resultados para o ângulo de contato das formulações sintetizadas, fica evidente que a adição de carga na formulação alterou a topografia do revestimento, uma vez que os valores para o ângulo de contato aumentaram em comparação ao valor alcançado para a amostra W1A00S00 (100 ± 1°), que foi cerca de 30% menor que o maior valor de AC obtido no presente estudo. A mesma tendência, entretanto, não foi observada para os resultados envolvendo o ângulo de deslize de uma gota previamente depositada sobre a amostra. Todas as formulações exibidas na figura 39 apresentaram valores de ângulo de deslize altos e relativamente constante em 90°. A única exceção foi a amostra W1A40S10s, que, embora se tenha observado valores elevados de ângulo de deslize, apresentou pontos na amostra com resultados diferentes de 90°, chegando a um valor mínimo de até 52°.

Assim, pelos resultados apresentados para o ângulo de contato estático e de deslize, pode-se dizer que todas as formulações sintetizadas possuem um regime de molhabilidade conforme descrito por Wenzel (1936), em que a gota, ao ser depositada sobre uma superfície rugosa, penetra entre as suas cavidades. Essa

característica de permeação do líquido proporciona uma alta aderência da gota com a superfície e acarreta, então, um ângulo de contato dinâmico elevado (ângulo de deslize ou histerese do ângulo de contato).

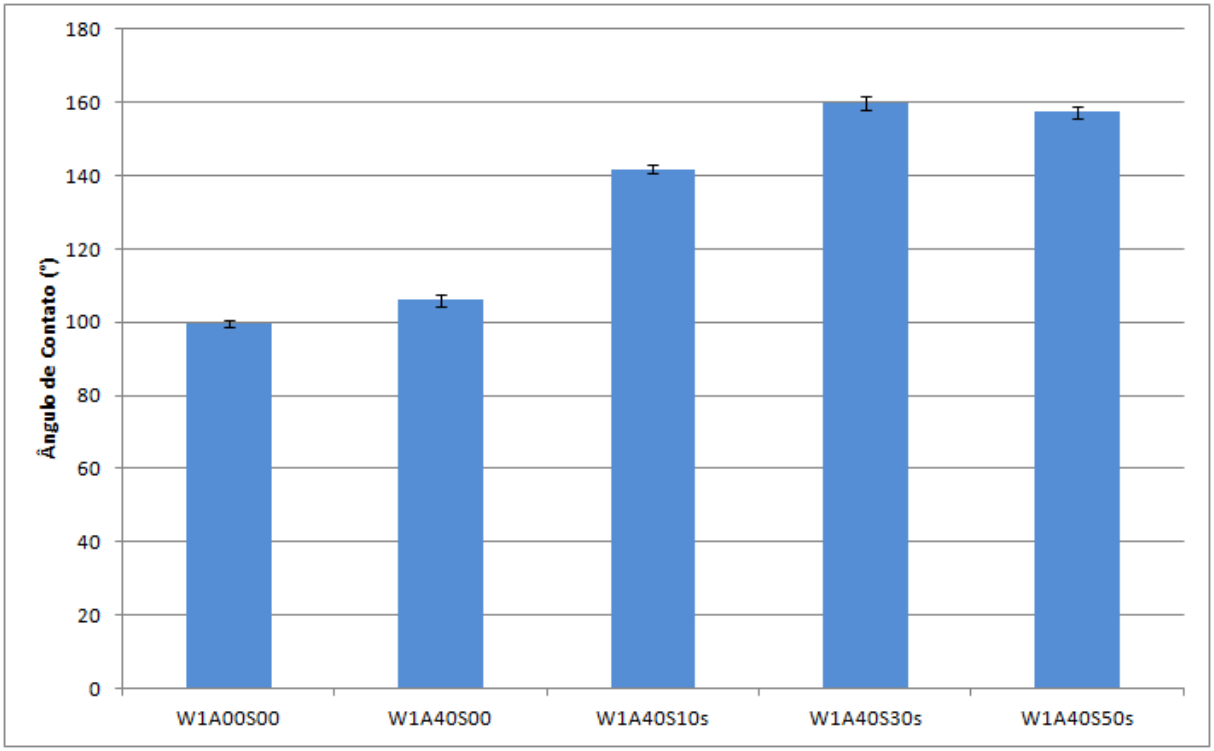
No caso da amostra W1A00S00, embora não houvesse carga na sua formulação, o ângulo de deslize também apresentou valor de 90°. Tal fato pode ser justificado pela existência de irregularidades na camada de silicone oriundo da evaporação rápida do solvente. Embora essas irregularidades não cheguem a elevar o ângulo de contato estático, aparentaram impactar sensivelmente no ângulo de deslize. Além disso, a alta aderência da gota pelo revestimento pode ser também justificada pela possível existência de um caráter anfótero do silicone. Segundo Spori (2010), alguns tipos de silicone podem apresentar rotações conformacionais na cadeia, apresentando um caráter anfótero no que diz respeito a sua energia superficial. Quando exposto ao ar, os grupamentos CH_3, que são hidrofóbicos, podem atuar no sentido de proteger a espinha Si-O (cadeia principal) do silicone, que é hidrofílica, diminuindo assim a energia superficial. Todavia, quando em contato com água, pode haver uma rotação da molécula de forma que as unidades Si-O fiquem expostas. O resultado dessa movimentação da cadeia pode acarretar diferentes níveis de energia superficial e aumentar a aderência da gota de água no revestimento e, consequentemente, a histerese do ângulo de contato. A ocorrência dessas rotações da cadeia, entretanto, dependerá do grau de flexibilidade da molécula no sistema no qual ela está inserida, sendo que a presença de cargas inorgânicas, como a sílica, poderá diminuir essa flexibilidade.

5.7 ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA NA HIDROFOBICIDADE DOS REVESTIMENTOS

O estudo do efeito da concentração de nanopartículas na hidrofobicidade do revestimento também foi realizado nesse trabalho. As formulações contendo sílica hidrofílica e sílica Aerosil R805 foram escolhidas para esse estudo por apresentarem maior ângulo de contato estático, conforme visto na seção 5.6. Nessa etapa, foram sintetizadas outras duas formulações para cada uma das sílicas contendo 3 e 5 gramas de nanopartículas. Os resultados obtidos para o ângulo de contato (figura

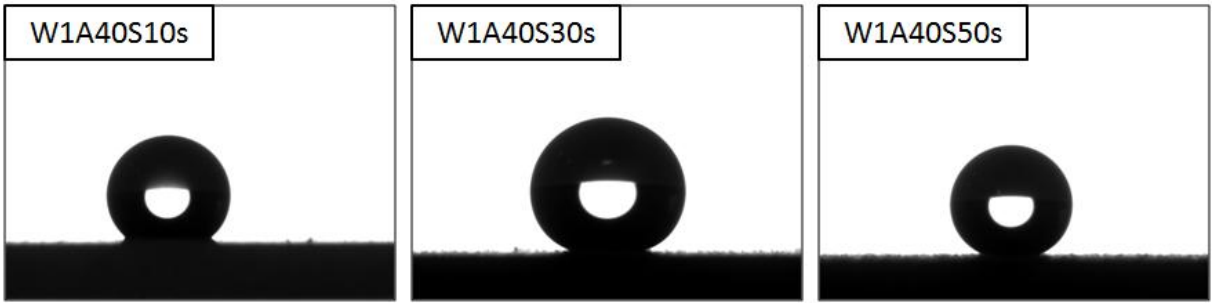
41) e o ângulo de deslize (figura 43) e as imagens das gotas de água destilada sobre a superfície para as amostras contendo sílica hidrofílica (figura 42) são apresentados a seguir.

Figura 41 - Influência da massa de sílica hidrofílica no ângulo de contato estático dos revestimentos.



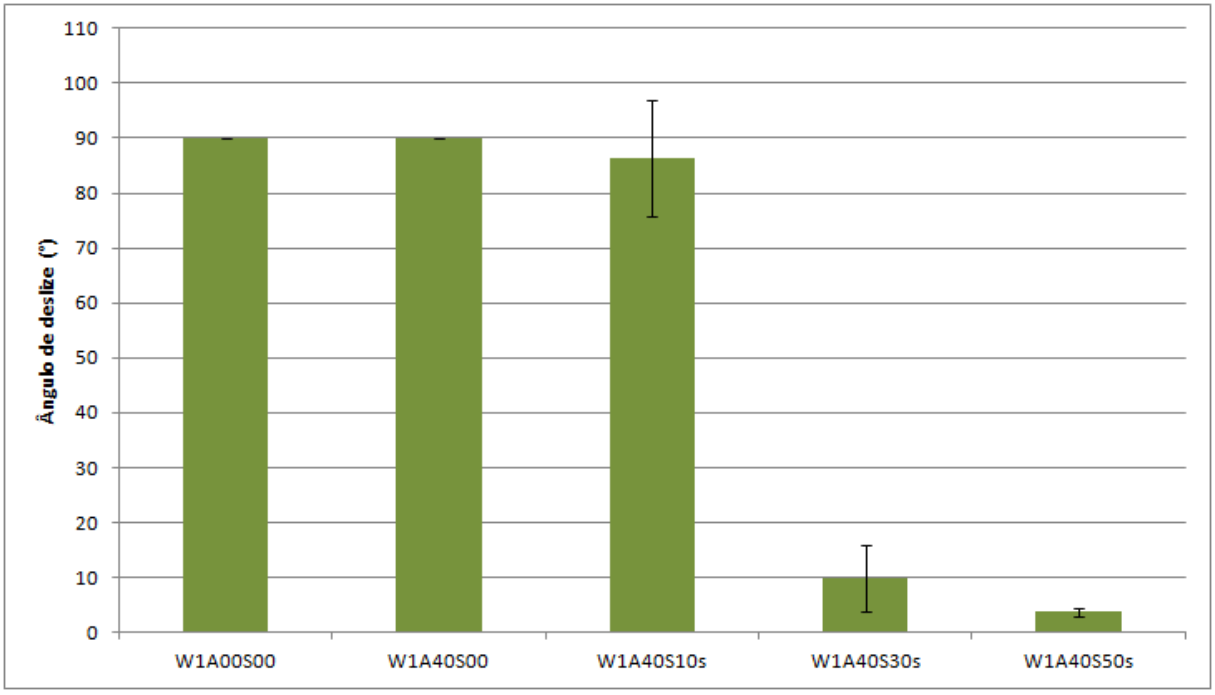
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 42 – Gotas de água destilada sobre a superfície dos revestimentos contendo sílica hidrofílica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 43 - Influência da massa de sílica hidrofílica no ângulo de deslize dos revestimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se os resultados exibidos para o ângulo de contato estático mostrado na figura 41, percebe-se grande influência da massa de sílica hidrofílica na hidrofobicidade do revestimento. O aumento da massa de sílica hidrofílica na formulação de 1 para 3 gramas ocasionou um incremento substancial do ângulo de contato, o que resultou em valores de 160 ± 2° para a amostra W1A40S30s frente ao valor de 142 ± 1° obtido para a amostra W1A40S10s (cerca de 13% maior). Aumentando-se ainda mais a quantidade de sílica hidrofílica de 3 para 5 gramas parece, entretanto, não impactar significativamente o ângulo de contato, uma vez que o valor de 157 ± 2° foi obtido para a amostra W1A40S50s.

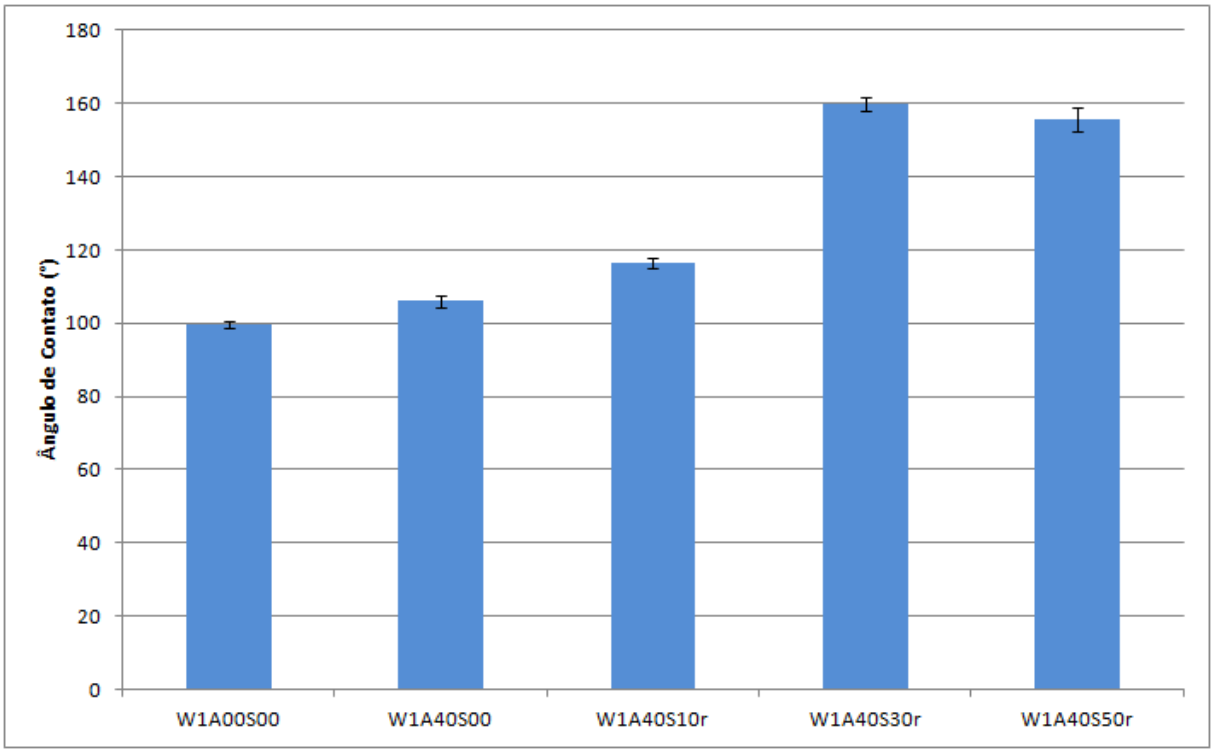
O ângulo de deslize, por outro lado, teve seu valor impactado sensivelmente com a adição de 5 gramas de sílica hidrofílica frente a formulação com 3 gramas. Analisando-se os resultados da figura 43, percebe-se que, enquanto as formulações não contendo sílica (W1A00S00 e W1A40S00) apresentaram ângulo de deslize de 90°, a amostra contendo 1 grama de sílica hidrofílica (W1A40S10s) mostrou um ângulo de deslize de 86 ± 11°, a formulação contendo 3 gramas (W1A40S30s) teve

a gota previamente depositada deslizando em 10 ± 6°. Aumentando-se a quantidade de sílica hidrofílica para 5 gramas, obteve-se um ângulo de deslize de 4 ± 1°.

Analisando-se os resultados para o ângulo de contato e para o ângulo de deslize e considerando seus respectivos desvios padrões, pode-se dizer que as amostras W1A40S30s e W1A40S50s parecem tender a apresentar um estado de molhamento do tipo Cassie e Baxter, caracterizado pela não penetração da gota de água nas cavidades da topografia. O fato do ângulo de contato ser maior que 150° e o ângulo de deslize menor que 10° proporciona aos revestimentos características super-hidrofóbicas com capacidade de autolimpeza.

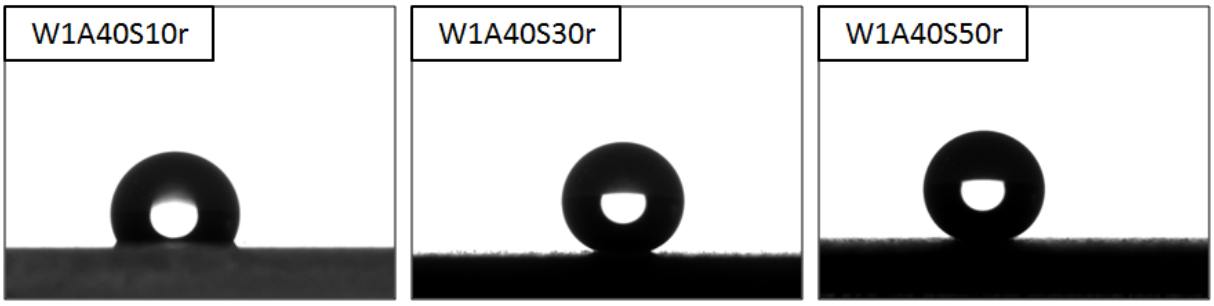
Os resultados obtidos para o ângulo de contato (figura 44) e o ângulo de deslize (figura 46) e as imagens das gotas de água destilada sobre a superfície para as amostras contendo sílica tratada com octilsilano (figura 45) são apresentados a seguir.

Figura 44 - Influência da massa de sílica Aerosil R805 no ângulo de contato dos revestimentos.



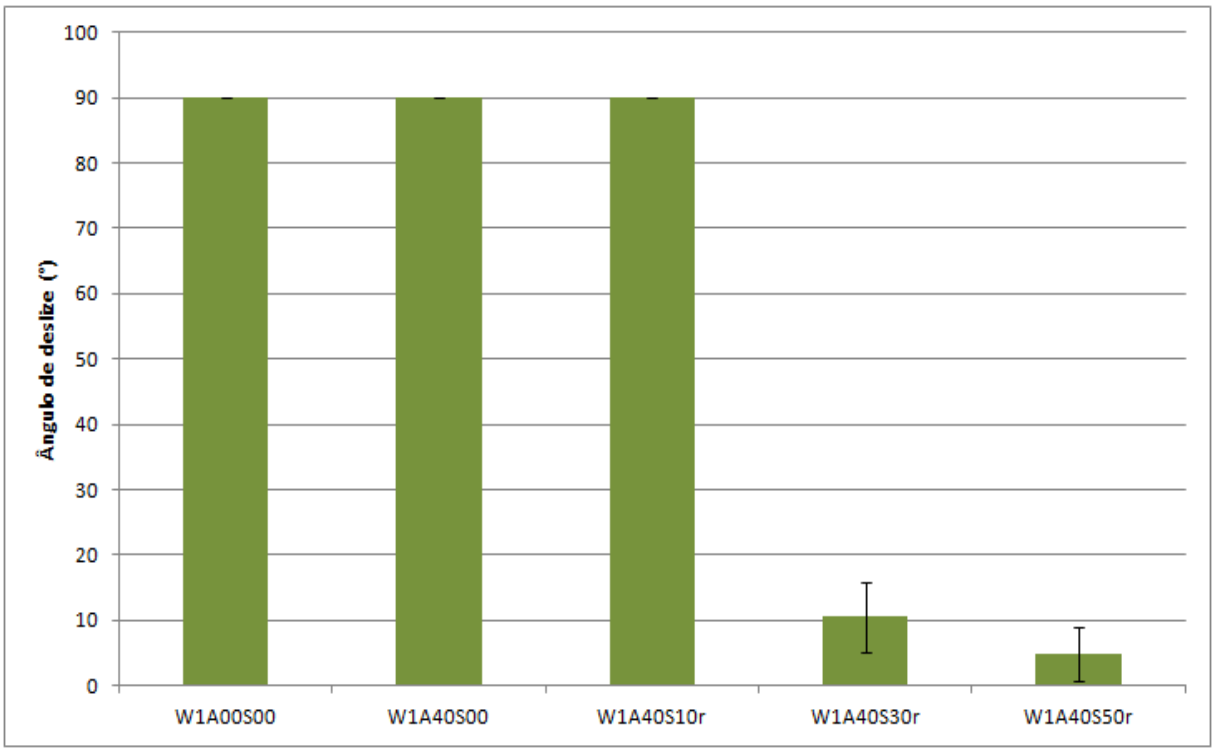
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 - Gotas de água destilada sobre a superfície dos revestimentos contendo sílica tratada com octilsilano



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46 - Influência da massa de sílica Aerosil R805 no ângulo de deslize dos revestimentos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A influência da quantidade de sílica Aerosil R805 na hidrofobicidade dos revestimentos se mostrou bastante similar com o apresentado pela sílica hidrofílica. A adição de 3 gramas de sílica Aerosil R805 aumentou significativamente o ângulo de contato, quando comparado ao revestimento contendo apenas 1 grama, sendo que um valor de 160 ± 2° para o ângulo de contato foi alcançado para a amostra W1A40S30r frente a 117 ± 1° alcançado para amostra W1A40S10r. Contudo, o ângulo de contato para amostra W1A40S50r, formulação contendo 5 gramas de

sílica Aerosil R805, apresentou valor de 156 ± 3°, considerado muito próximo ao da amostra com 3 gramas.

No caso do ângulo de deslize (figura 46), as amostras W1A40S30r e W1A40S50r apresentaram valores de 11 ± 5° e 5 ± 4°, respectivamente. Esses resultados evidenciaram novamente que a quantidade de sílica impactou substancialmente no estado de molhamento dos revestimentos. Assim como para o caso dos revestimentos contendo sílica hidrofílica em sua composição, as formulações de 3 e 5 gramas de sílica Aerosil R805 se mostraram com propriedades super-hidrofóbicas com capacidade de autolimpeza, evidenciando um estado de molhamento do tipo Cassie e Baxter.

O aumento do ângulo de contato com a concentração de nanopartículas também foi observado por Bengtsson (2013) e Karapanagiotis e colaboradores (2012). Os autores relataram em seus trabalhos que o aumento da concentração de cargas em um revestimento com alta hidrofobicidade favorece a obtenção de estruturas hierárquicas, que, por sua vez, aumentam o ângulo de contato. Esse efeito, entretanto, é observado apenas para nanopartículas, pois, para cargas com tamanhos micrométricos, não é possível obter essas estruturas hierárquicas. Segundo Bhushan e Her (2010) e Yeh e colaboradores (2014), o aumento da densidade de nanoestruturas em uma superfície pode levar a uma diminuição da histerese do ângulo de contato, mesmo nos casos em que a superfície possui microespaçamentos grandes e frequentes.

5.8 ANÁLISES MORFOLÓGICAS DO REVESTIMENTO

A fim de que se pudessem compreender melhor os resultados obtidos para o ângulo de contato e o ângulo de deslize dos revestimentos, a morfologia das superfícies foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e por Microscopia de Força Atômica (AFM).

A figura 47 apresenta todas as amostras que foram analisadas nessa etapa. Em um primeiro momento, por inspeção visual, notou-se que as lâminas perderam em

transparência conforme mais hidrofóbicos eram os seus revestimentos, sendo essa perda ainda mais nítida para os revestimentos contendo 3 e 5 gramas de sílica.

Figura 47 – Fotografia apresentando todas as amostras sintetizadas e dispostas em ordem crescente de opacidade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Todas as amostras foram analisadas em diversas ampliações a fim de que se pudesse avaliar a qualidade do revestimento e identificar possíveis motivos para os resultados de hidrofobicidade. Todas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão dispostas em ordem crescente de ângulo de contato estático e agrupadas por ampliação utilizada.

A figura 48 apresenta as imagens obtidas para a microscopia eletrônica de varredura das amostras com ampliação de 250 vezes. Percebem-se, já com essa ampliação, diferenças morfológicas significativas entre as formulações. A amostra W1A00S00,

formulação sem a presença de cargas, apresentou regiões com solavancos largos, que se acredita terem sido formados devido à evaporação do solvente e consequente formação de bolhas.

Nos revestimentos contendo carga, entretanto, não se notou a presença desses solavancos largos. Na formulação W1A40S00, fica nítida a indução de rugosidade no revestimento devido à presença de ATH, que, aparentemente, dispersou-se bem pelo substrato. As amostras W1A40S10c7 e W1A40S10c6 apresentaram uma morfologia bem parecida e com aspecto um pouco mais rugoso que a amostra W1A40S00, entretanto notaram-se algumas regiões sem aparente presença de cargas, ou seja, os revestimentos continham “buracos” na ordem de 20 a 40 µm. A amostra W1A40S10r, por sua vez, se destacou por apresentar alguns aglomerados micrométricos grandes em seu revestimento, que não foram vistos nas outras formulações contendo 1 grama de sílica. A formulação W1A40S10s foi a que se apresentou com a superfície mais uniforme dentre os revestimentos contendo 1 grama de sílica, apresentando frequência de buracos micrométricos sensivelmente menor que as demais amostras.

No caso dos revestimentos contendo 3 gramas, percebeu-se que os aglomerados micrométricos grandes desapareceram da amostra contendo sílica Aerosil R805 (W1A40S30r). Além disso, a amostra W1A40S30s apresentou um aspecto mais rugoso que a W1A40S10s, evidenciando a atuação da concentração de nanopartícula na topografia do revestimento. Aumentando a quantidade de sílica nas formulações de 3 para 5 gramas, notou-se um aumento de aglomerados em ambos os revestimentos W1A40S50r e W1A40S50s.

A figura 49 apresenta imagens com ampliação de 1000 vezes e corroboram com o que já havia sido observado na figura 48. Observou-se a presença de buracos (áreas sem aparente presença de cargas) micrométricos nas amostras W1A40S00, W1A40S10c6 e W1A40S10c7, entretanto notou-se que a amostra W1A40S10c6 possui maior densidade de nanopartículas nos seus aglomerados que a amostra W1A40S10c7. A amostra W1A40S10r, por sua vez, apresentou densidade de nanopartícula parecida com a da amostra W1A40S10c6, entretanto possui menor quantidade de buracos micrométricos. As amostras W1A40S10s, W1A40S30s,

W1A40S50s, W1A40S30r e W1A40S50r não apresentaram buracos nítidos nessa ampliação.

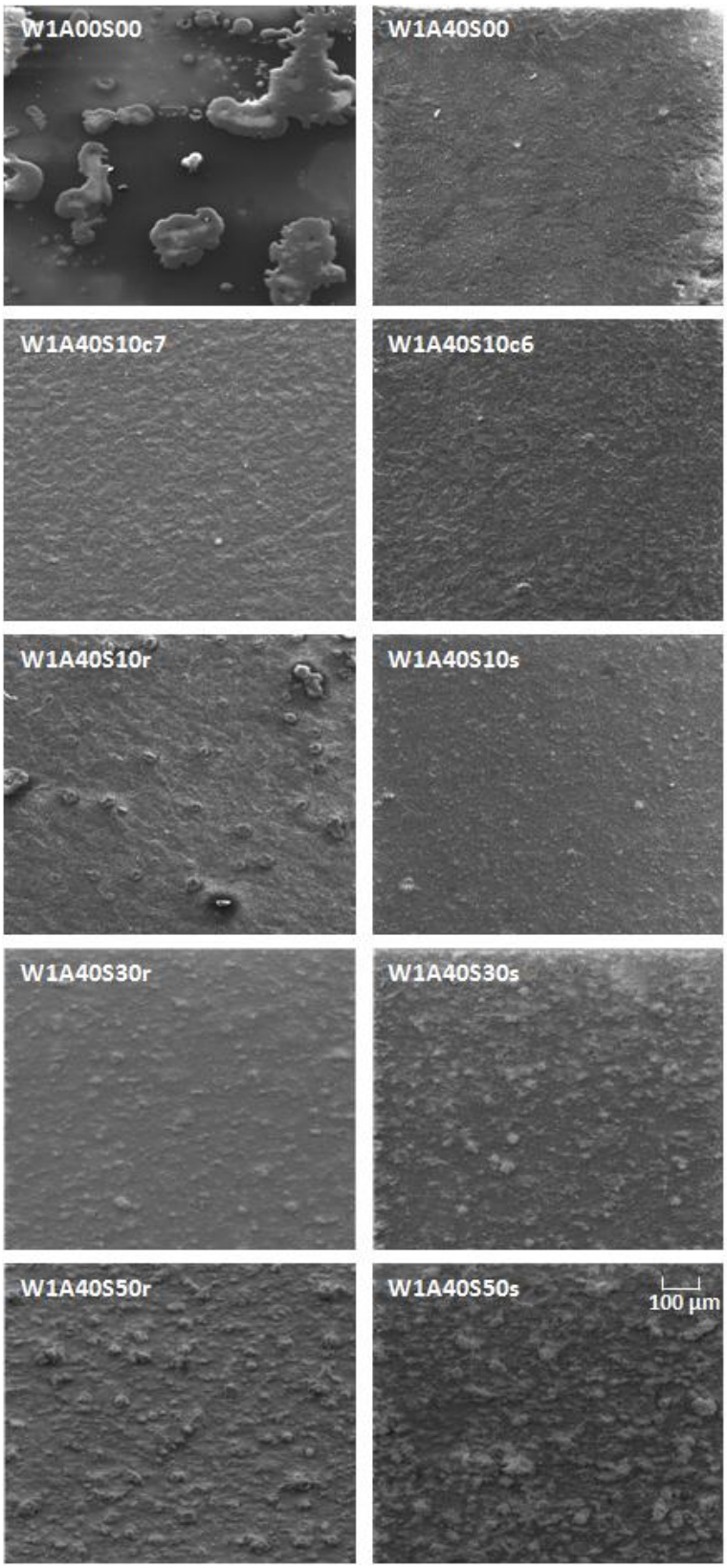
Imagens com ampliação de 10000 vezes são também mostradas na figura 50. Nessa ampliação, foi possível perceber a existência de poucos buracos no revestimento W1A00S00 com dimensão na faixa de 2 µm. As amostras W1A40S00 e W1A40S10c7 mostraram-se ter uma topografia tipicamente micrométrica, com alguns aglomerados maiores com espaçamento relativamente grande, indicando que essa rugosidade foi provavelmente motivada pela presença de ATH. As amostras W1A40S10c6 e W1A40S10r mostraram-se com topografia parecida, assim como foi visto em ampliações menores, e, ao contrário da amostra W1A40S10c7, foi possível perceber a presença de cargas menores, o que se acredita ser as nanopartículas de sílica nesses dois revestimentos.

Essa ampliação de 10000 vezes também evidencia a topografia bem destoante das amostras contendo sílica hidrofílica. Enquanto que as amostras contendo nanopartículas de sílica modificada mostraram-se relativamente dispersas pelo revestimento, a formulação contendo sílica hidrofílica possuía muito mais agregados de nanopartículas. Na amostra W1A40S10s, embora possuindo apenas 1 grama de sílica, já se notou uma alta densidade de solavancos com um recobrimento heterogêneo. Esses solavancos da amostra W1A40S10s, embora fossem numerosos e pronunciados, apresentaram alguns espaçamentos na faixa de até 1 µm. Aumentando-se a quantidade de sílica hidrofílica para 3 gramas, percebeu-se uma diminuição desses espaçamentos e maior aglomeração de nanopartículas por cima dos solavancos. Com 5 gramas de sílica hidrofílica, a aglomeração de nanopartículas é tão grande que os espaçamentos são reduzidos acentuadamente. No caso das formulações contendo sílica Aerosil R805 com 3 e 5 gramas, percebeu-se que a aglomeração de sílica Aerosil R805 tinha um aspecto diferente das formulações correspondentes utilizando sílica hidrofílica, resultando em uma topografia menos aglutinada e com as nanopartículas aparentemente mais distribuídas.

Imagens com ampliação de 65000 vezes também foram obtidas objetivando-se identificar a presença de estruturas hierárquicas no revestimento e são

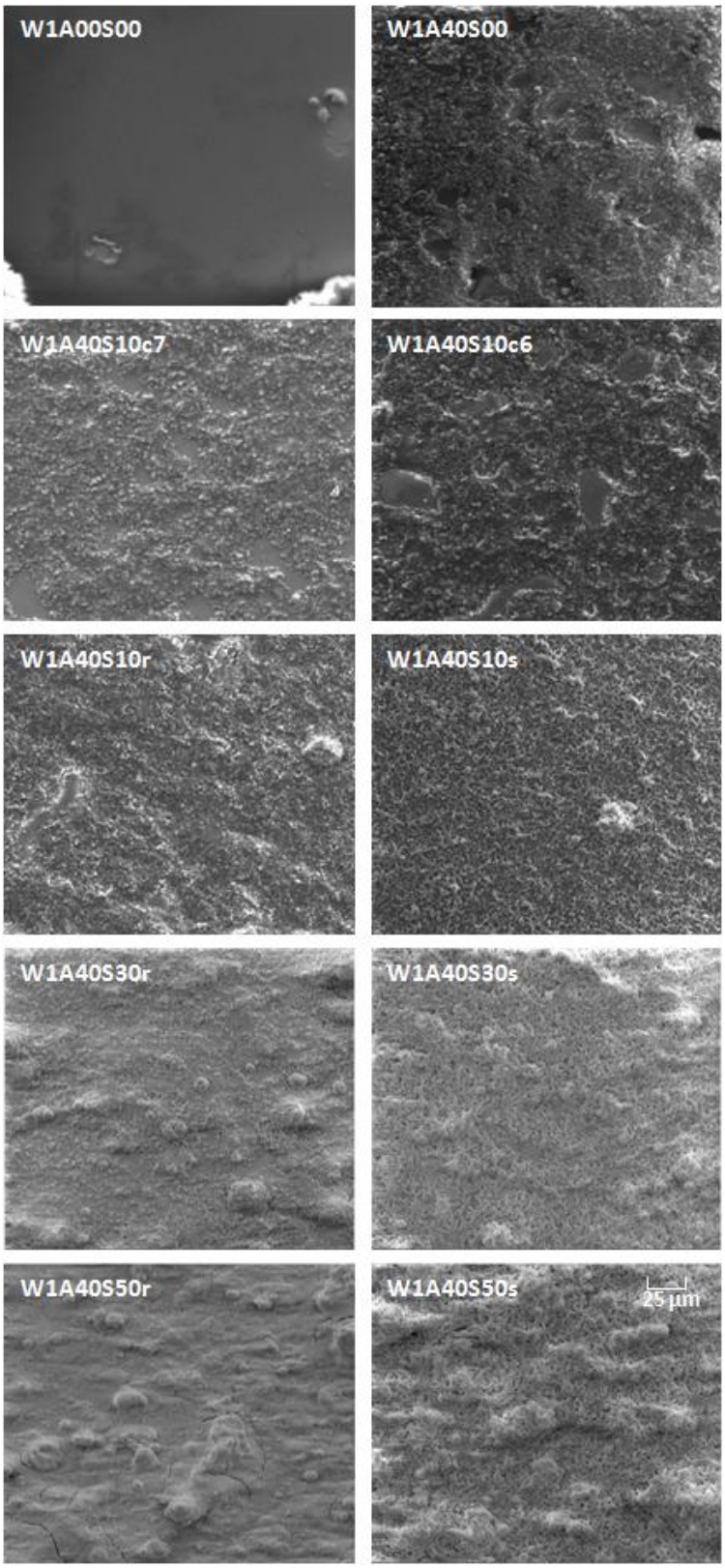
apresentadas na figura 51. Nota-se, pelas imagens, que apenas as amostras W1A40S30s, W1A40S50s, W1A40S30r e W1A40S50r apresentam estruturas hierárquicas dentre todas as formulações sintetizadas. Notou-se também a existência de nanofissuras no revestimento que se acredita estar presente na região contendo o polímero, uma vez que essas regiões são mais facilmente identificadas na amostra W1A00S00, e que foram originadas possivelmente devido à evaporação do solvente (LIU, S. *et al.*, 2015).

Figura 48 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos com ampliação de 250 vezes



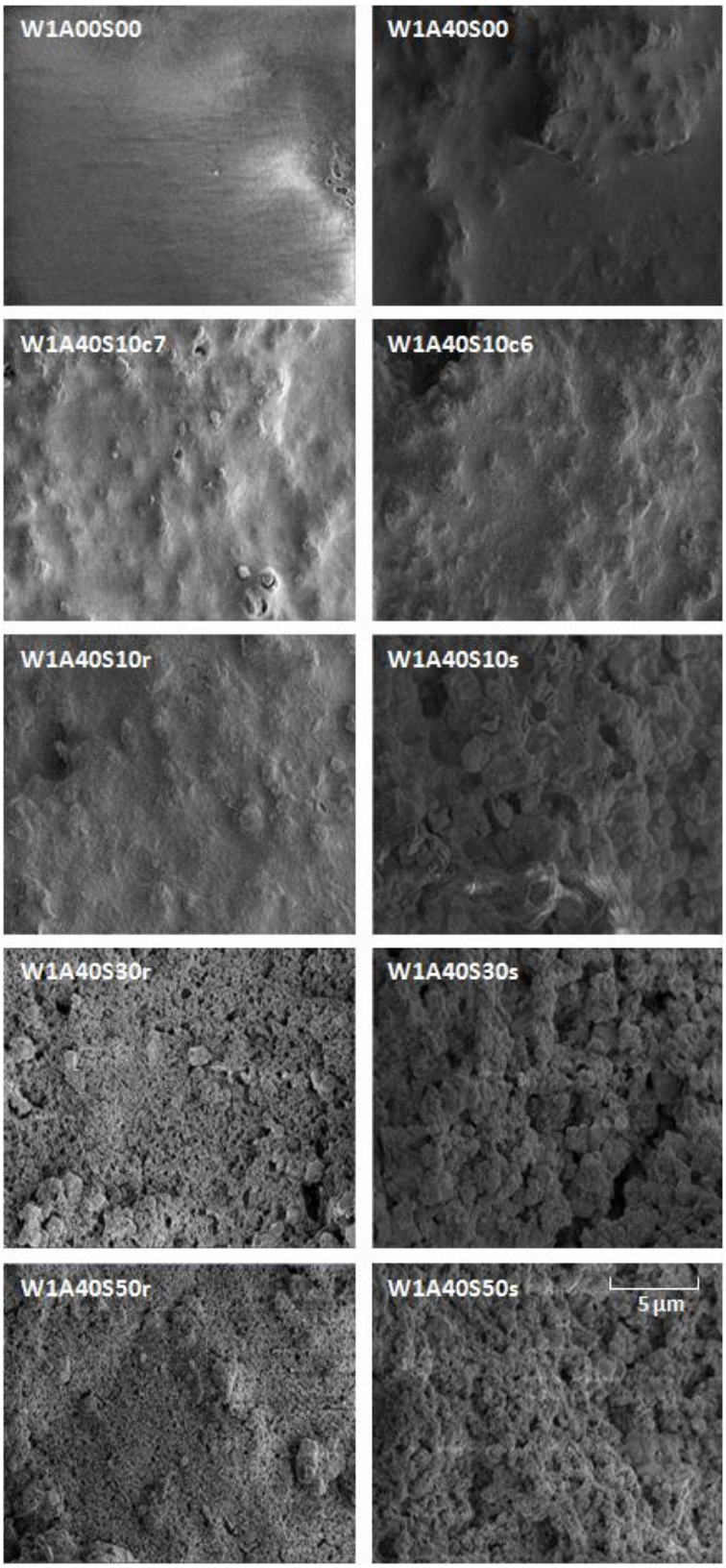
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 49 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos com ampliação de 1000 vezes



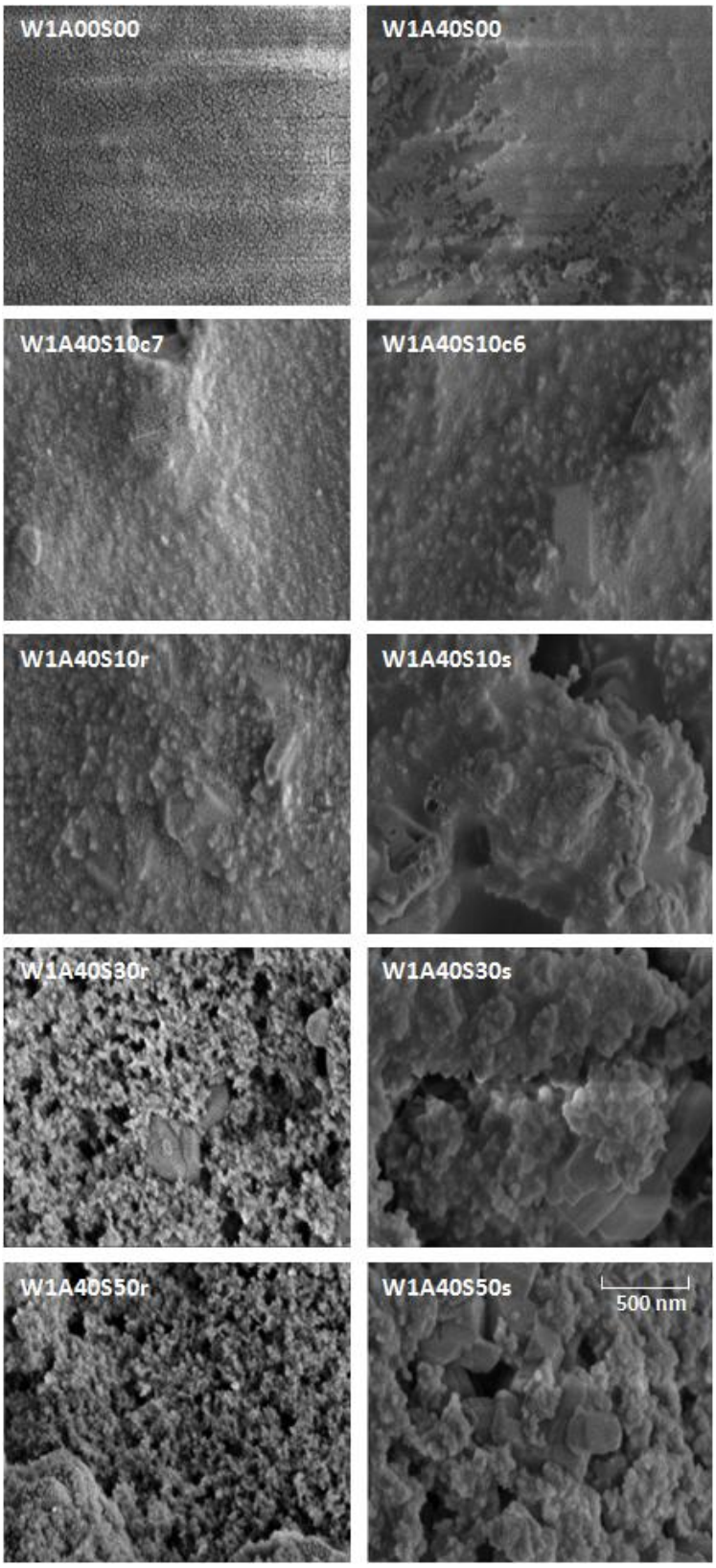
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 50 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos com ampliação de 10000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 51 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos com ampliação de 65000 vezes



Fonte: Elaborado pelo autor.

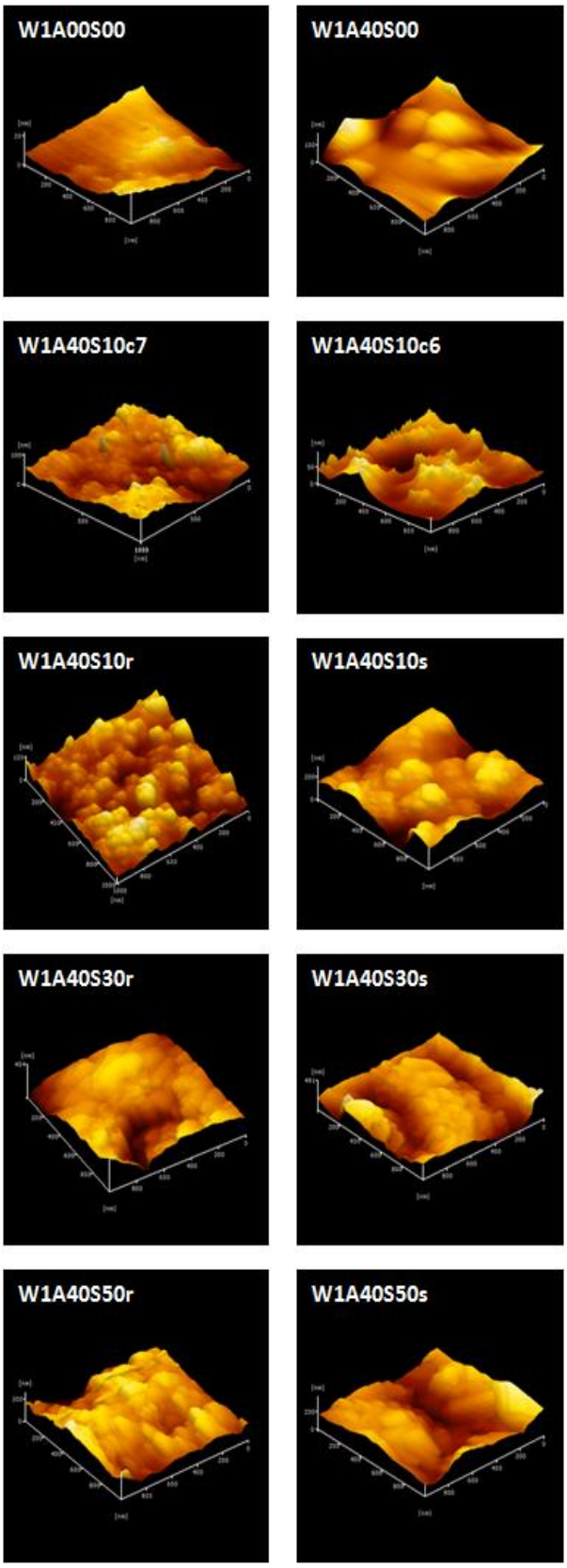
A partir do que foi visto nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, acredita-se que a existência de espaçamentos micrométricos relativamente grandes motivou, provavelmente, a existência de ângulos de deslize elevados nas amostras W1A40S00, W1A40S10c7, W1A40S10c6 e W1A40S10r, uma vez que a gota de água pode, assim, penetrar nas microestruturas. Embora também tenha tido valores elevados de ângulo de deslize, a amostra W1A40S10s apresentou menores e menos freqüentes espaçamentos micrométricos, o que pode justificar a maior dispersão nos valores de ângulo de deslize (BHUSHAN; NOSONOVSKY, 2010; EBERT; BHUSHAN, 2012). No caso das amostras contendo 3 e 5 gramas, notou-se a inexistência desses grandes espaçamentos e, consequentemente, o ângulo de deslize foi pequeno para essas amostras.

5.8.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Todas as amostras revestidas via pistola *spray* foram mapeadas em uma área de 1 x 1 µm, por um Microscópio de Força Atômica, a fim de que se pudesse comparar a topografia do revestimento e identificar possíveis motivos para os resultados de ângulo de contato. Áreas de mapeamento maior que 1 x 1 µm não puderam ser obtidas devido a limitação do equipamento utilizado, que, por possuir um *scanner* com Z máximo de 1,5 µm, dificultou o mapeamento de aglomerados micrométricos.

Os resultados dos dados da topografia das amostras são apresentados na tabela 6 e as respectivas imagens obtidas em visualização 3D encontram-se na figura 52. Primeiramente, nota-se uma relação direta entre o valor ângulo de contato e os parâmetros Sq (desvio padrão dos valores de altura) e Sa (média aritmética dos valores de altura) encontradas para os revestimentos hidrofóbicos. As amostras super-hidrofóbicas, por sua vez, apesar de não apresentarem sensíveis diferenças no ângulo de contato entre elas, apresentaram parâmetros Sq e Sa distintos, sendo que a amostra W1A40S50r se destacou por apresentar valores bem elevados de 92,8 nm e 79,1 nm, respectivamente.

Figura 52 – Imagens de topografia das amostras mediante AFM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Dados dos parâmetros topográficos das amostras

Amostras	Sq [nm]	Sa [nm]	AC (°)	AD (°)
W1A00S00	3,2	2,5	100 ± 1	90 ± 0
W1A40S00	17,7	13,3	106 ± 1	90 ± 0
W1A40S10c7	17,7	14,3	107 ± 1	90 ± 1
W1A40S10r	18,6	14,7	117 ± 1	90 ± 0
W1A40S10c6	20,2	16,0	114 ± 2	90 ± 0
W1A40S10s	40,4	31,3	142 ± 1	86 ± 11
W1A40S30r	63,9	48,6	160 ± 2	11 ± 5
W1A40S50s	65,9	55,0	157 ± 2	4 ± 1
W1A40S30s	70,2	58,0	160 ± 2	10 ± 6
W1A40S50r	92,8	79,1	156 ± 3	5 ± 4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa relação direta entre o ângulo de contato e os parâmetros de rugosidade também foi encontrada por Gao e colaboradores (2010), Momen e Farzaneh (2012), Verma e colaboradores (2012) e Wang e colaboradores (2012). Kok e Young (2014), por sua vez, também encontraram valores altos para a rugosidade superficial média de superfícies super-hidrofóbicas, porém com certa aleatoriedade quando se compara as diferentes amostras super-hidrofóbicas. Nesse caso, os autores justificam os seus resultados baseados nos diferentes aspectos entre picos e vales das amostras, sendo que as amostras com picos menos espaçados tiveram um maior ângulo de contato, embora não necessariamente possuíssem a maior rugosidade superficial média.

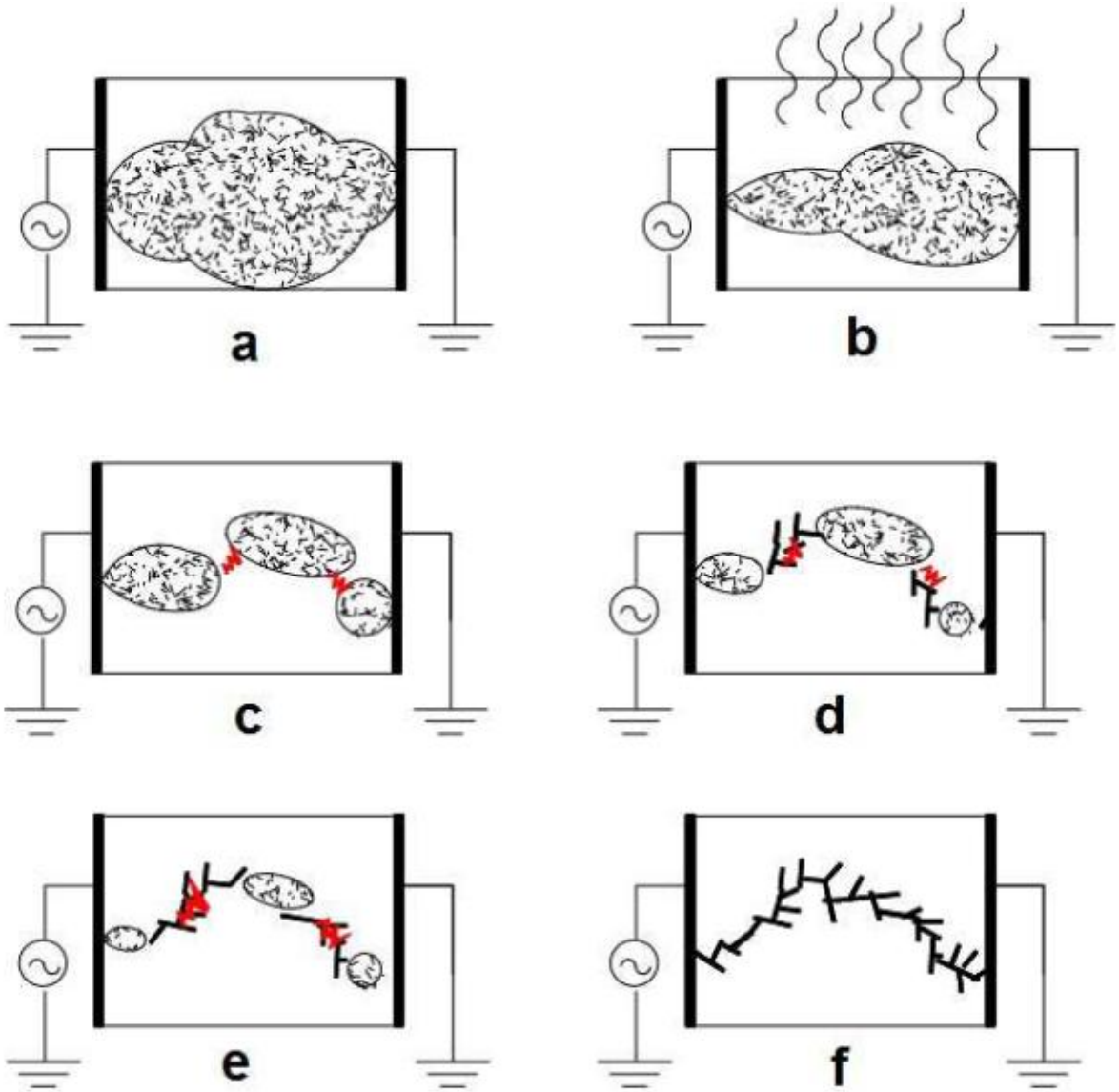
As imagens da superfície por Microscopia de Força Atômica e seus parâmetros de rugosidade obtidos, portanto, corroboraram os resultados acerca dos diferentes aspectos de rugosidade encontrados previamente por Microscopia Eletrônica de Varredura. Em ambas as análises, a relação do ângulo de contato com o aumento de rugosidade da amostra ficou bem evidente.

5.8.3 Resistência ao trilhamento e à erosão

O trilhamento elétrico é a formação de um caminho condutivo na superfície de materiais isolantes poliméricos a base de carbono devido à ocorrência de descargas elétricas superficiais. Como consequência desse fenômeno, o material, anteriormente isolante, perde sua capacidade dielétrica, podendo, além disso, ocorrer a erosão de sua superfície. Portanto, o ensaio de resistência ao trilhamento elétrico e à erosão é uma importante caracterização feita para avaliar o desempenho elétrico de revestimentos ou materiais isolantes poliméricos, principalmente, quando estes são submetidos a regiões altamente contaminadas (ALICE, 2011).

O desenvolvimento de um caminho condutivo na superfície do material ensaiado segue um mecanismo de etapas conforme apresentado na figura 53. A solução contaminante, que simula o efeito de uma contaminação no campo, é gotejada na superfície do material. Essa solução possui uma baixa resistividade elétrica, possibilitando que uma corrente elétrica se desenvolva entre pontos com potenciais elétricos diferentes. Entretanto, uma vez que depende da distribuição da contaminação, a densidade de corrente não é uniforme ao longo da superfície, o que causa a evaporação do filme previamente formado na superfície de forma não homogênea e gera regiões secas, em que se interrompe a passagem de corrente superficial local. Assim, uma vez que as regiões secas são concentradoras de tensão devido a sua alta resistência elétrica, ocorre diferença de tensão elétrica entre as bandas úmidas, na qual é suficiente para ocorrer descargas elétricas, resultando em sobreaquecimento da amostra e, dependendo da temperatura local alcançada, gerando degradação do material (resíduos de carbono). Conforme esse processo se repete, mais resíduo vai sendo gerado até que um caminho condutivo completo se forme entre os eletrodos e, no limite, ocorra a ruputura dielétrica do material ensaiado (CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA, 2011; SILVA, 2014).

Figura 53 – Mecanismo de formação do trilhamento elétrico: (a) formação de filme condutivo, (b) aquecimento do filme condutivo, (c) formação de bandas secas gerando descargas superficiais, (d) formação de caminho de carbono condutivo, (e) propagação do caminho condutivo e (f) ruptura completa do dielétrico.



Fonte: Silva (2014).

Os ensaios de resistência ao trilhamento e à erosão foram realizados conforme descritos na seção 4.4.5. Todas as amostras sintetizadas com aplicação via *spray* foram submetidas ao ensaio, que teve duração de 360 minutos com as condições operacionais descritas na tabela 7. Os níveis da tensão de ensaio suportados levando-se em consideração o critério A (figura 54), o espectro da evolução de corrente de fuga na superfície de cada amostra durante o ensaio (figura 55) e sua

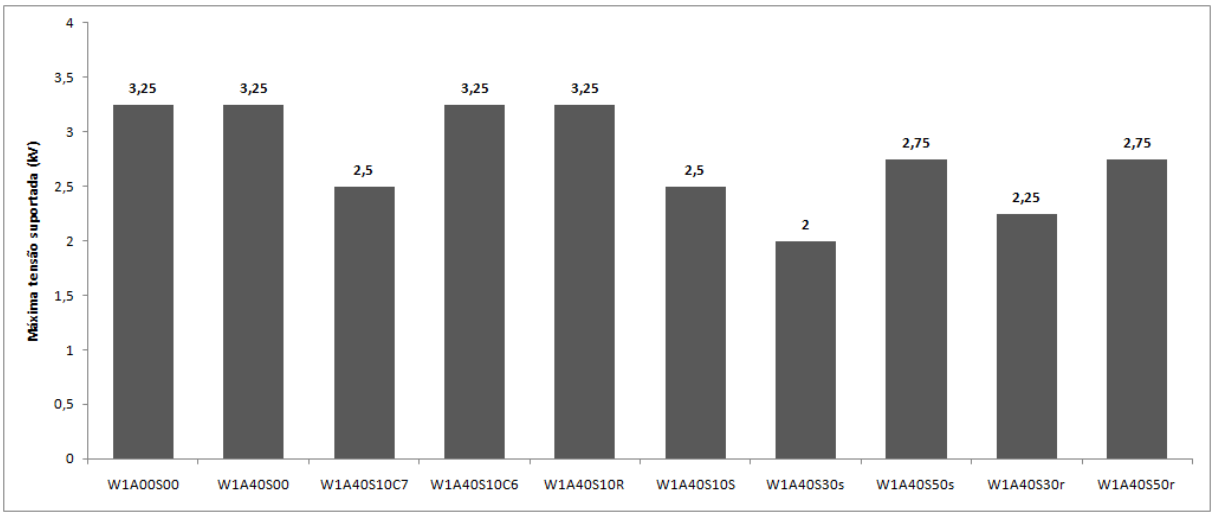
respectiva carga acumulada oriunda da integração da corrente no tempo (figura 56) são apresentados a seguir.

Tabela 7 - Condições operacionais do ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão.

Tempo (min)	Tensão de ensaio (kV)	Velocidade do fluxo do contaminante (ml/min)
0 - 60	2,00	0,15
60 - 120	2,25	0,15
120 - 180	2,50	0,15
180 - 240	2,75	0,15
240 - 300	3,00	0,30
300 - 360	3,25	0,30

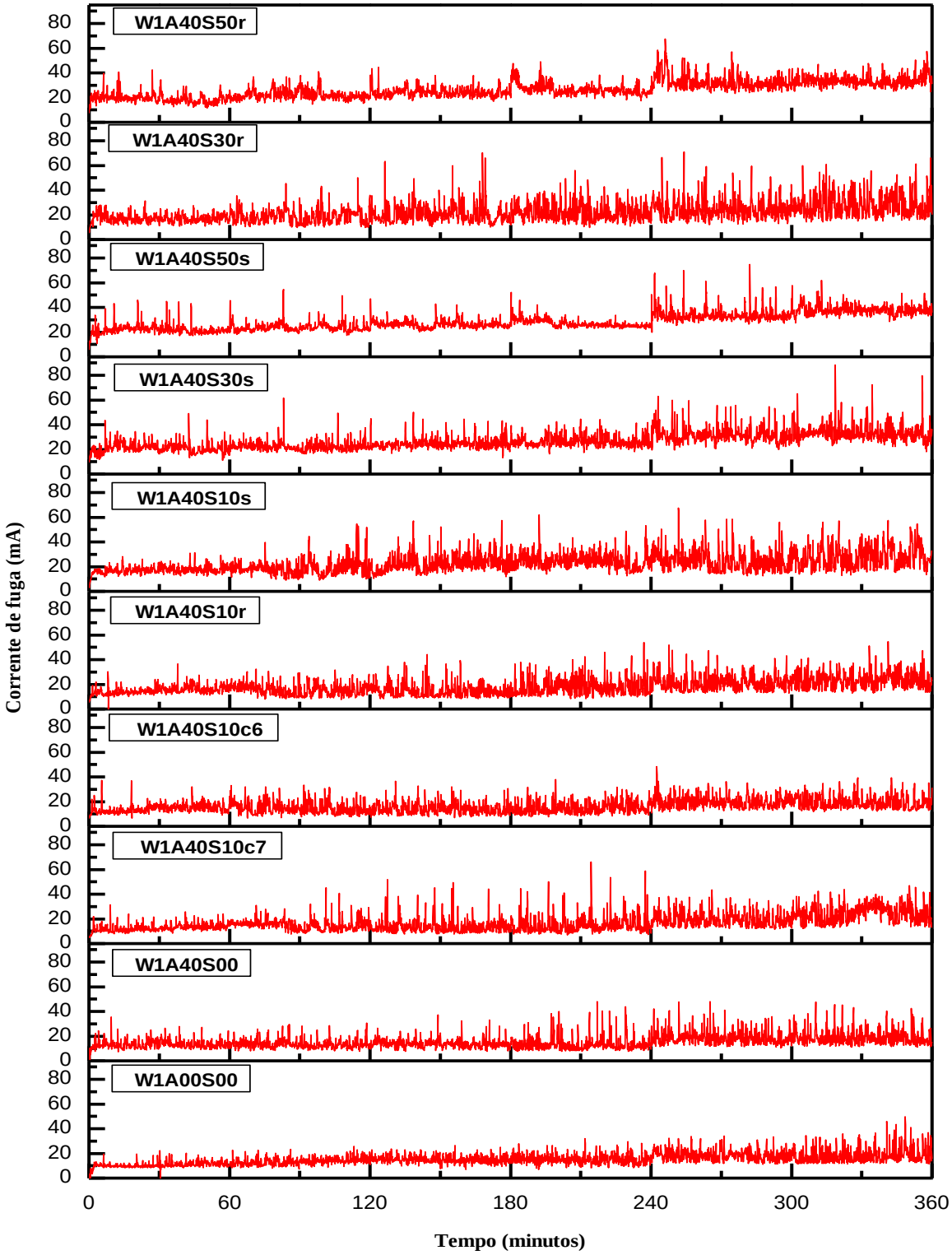
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 54 - Resistência ao trilhamento e à erosão das amostras analisadas.



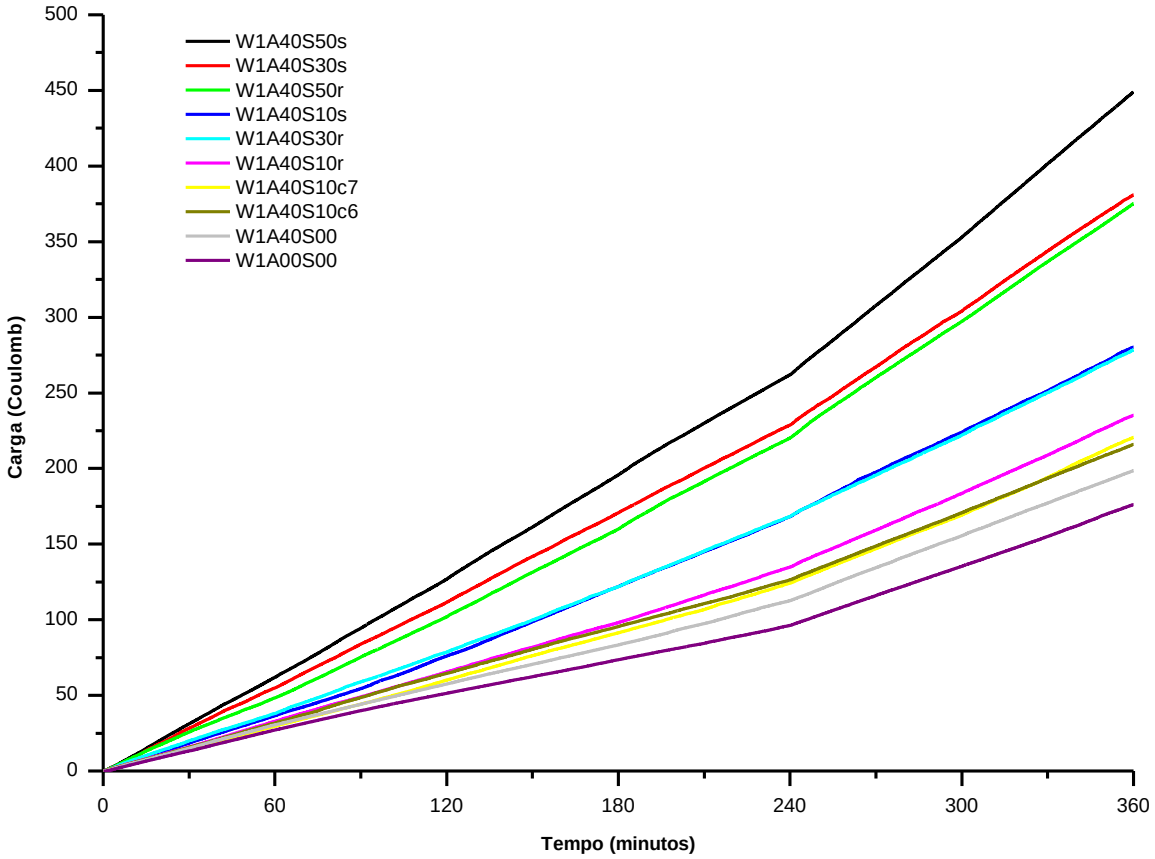
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55 - Evolução da corrente de fuga durante ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56– Carga elétrica acumulada nas amostras durante ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Primeiramente, percebe-se que nem todas as amostras sintetizadas resistiram ao intervalo de tensão aplicado aliado ao fluxo de solução contaminante. Notou-se que as amostras W1A00S00 e W1A40S00 suportaram tensões de até 3,25 kV, ou seja, suportaram todo o ensaio sem apresentar corrente de fuga superiores a 60 mA. Assim, parece que o efeito de adicionar apenas ATH como carga não alterou a resistência ao trilhamento e à erosão do revestimento.

Entretanto, a influência da ATH nas propriedades elétricas superficiais do revestimento fica evidente no espectro de corrente de fuga ao longo do ensaio, quando comparado ao silicone puro (figura 55). Notou-se um sensível aumento no número de picos da corrente de fuga (comportamento dinâmico) para a amostra contendo ATH, principalmente, a partir de 180 minutos de ensaio (2,75 kV), chegando a valores de até 48 mA nessa tensão. Conseqüentemente, a carga

acumulada no ensaio foi sensivelmente superior para o revestimento W1A40S00 frente ao revestimento W1A00S00 (figura 56), evidenciando que o efeito prejudicial do aumento da rugosidade induzido pela ATH se sobressaiu frente ao possível beneficio de se resfriar pontos quentes a partir da liberação da água de hidratação (CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA, 2011; MOMEN; FARZANEH, 2011).

A adição de 1 grama de sílica na formulação do revestimento manteve a resistência ao trilhamento e à erosão em 3,25 kV para as amostras W1A40S10c6 e W1A40S10r. Todavia, essa resistência foi prejudicada quando se adicionou sílica tratada com PDMS (W1A40S10c7) e sílica hidrofílica (W1A40S10s), pois a tensão suportada sem ocorrência de corrente de fuga superior a 60 mA foi de 2,5 kV para ambas as amostras.

Ao se analisar a evolução de corrente de fuga nas amostras contendo 1 grama de sílica, vê-se uma nítida diferença entre elas, o que acarretou em acúmulo de cargas diferentes ao longo do tempo de ensaio. A amostra W1A40S10c7 possuiu uma carga acumulada muito próxima da amostra W1A40S10c6, contudo, a partir de 2,25 kV, notou-se a ocorrência frequentes de picos de corrente no espectro da corrente de fuga, que chegaram a valores de até 45 mA nessa tensão e apresentou um valor máximo de 66 kV em 2,75 kV, que foi a tensão de falha. Já para a amostra W1A40S10c6, os picos foram mais suaves, tendo um valor máximo de 48 mA em 3 kV. O revestimento W1A40S10r, por sua vez, apresentou uma carga acumulada superior às da amostras W1A40S10c6 e W1A40S10c7, mas sensivelmente inferior à da amostra W1A40S10s, sendo o maior valor registrado para a corrente de 55 mA na tensão de 3,25 kV. A amostra W1A40S10s, embora fosse a mais hidrofóbica dentre as amostras contendo 1 grama de sílica, foi a que desenvolveu maior carga acumulada durante o ensaio e registrou uma grande quantidade de picos de corrente de fuga, sendo que valores de 62 mA foram registrados em 2,75 kV, o que determinou sua falha.

O aumento da concentração de sílica, por sua vez, impactou sensivelmente os resultados do ensaio. Viu-se, de maneira geral, que o aumento da quantidade de sílica piorou o desempenho elétrico dos revestimentos contendo sílica tratada com

octilsilano (W1A40S10r, W1A40S30r e W1A40S50r) e contendo sílica hidrofílica (W1A40S10s, W1A40S30s e W1A40S50s), a exceção da amostra W1A40S50s, que teve uma resistência ao trilhamento e à erosão melhor. Além disso, percebeu-se que as amostras contendo sílica tratada com octilsilano apresentaram um melhor desempenho que a sílica hidrofílica, indicando que esse tipo de sílica proporciona uma melhor resposta dielétrica ao revestimento.

Os revestimentos W1A40S30r e W1A40S10s possuíram comportamento parecido para a corrente desenvolvida ao longo do ensaio. O aspecto do espectro de corrente de fuga foi quase semelhante para ambos os revestimentos, tendo picos freqüentes, principalmente a partir de 2,25 kV (60 minutos de ensaio). Entretanto, para a amostra W1A40S30r, identificou-se um pico de corrente de 70 mA em 2,5 kV, que determinou sua falha em uma tensão menor que a da amostra W1A40S10s cujo pico de 62 mA foi identificado em 2,75 kV.

Analisando-se a evolução de carga acumulada na superfície das amostras, percebe-se que foi desenvolvida menos corrente de fuga nas amostras super-hidrofóbicas contendo sílica tratada com octilsilano que nas amostras contendo sílica hidrofílica. Além disso, viu-se que um aumento da quantidade de sílica levou a um aumento na carga acumulada, mas isso não acarretou, todavia, em uma resistência ao trilhamento e à erosão menor quando se compara os revestimentos contendo 3 gramas com os de 5 gramas. Na verdade, o aumento da concentração de sílica de 3 para 5 gramas parece ter suavizado a ocorrência de picos de corrente de fuga, uma vez que o espectro de corrente mostrou-se menos ruidoso.

Ambas as amostras W1A40S50s e W1A40S50r apresentaram tensões máximas suportadas de 2,75 kV, que corresponderam a um pico de corrente de fuga de 75 mA em 3 kV e de 67 mA em 3 kV, respectivamente. Já para as amostras W1A40S30r e W1A40S30s, notou-se que elas falharam com pouco tempo de ensaio: 168 e 83 minutos, respectivamente. O revestimento W1A40S30s, apesar de ter apresentado uma carga acumulada levemente superior à da amostra W1A40S50r, falhou devido a uma corrente de 62 mA em 2,25 kV frente a uma falha em 3 kV, respectivamente.

Vale ressaltar que todas as amostras contendo sílica possuíram carga acumulada durante o ensaio maior que a amostra de silicone puro (W1A00S00) e a com apenas ATH (W1A40S00). Pode-se dizer que o tipo de tratamento com revestimento contendo sílica impacta sensivelmente nos resultados de resistência ao trilhamento e à erosão, sendo que, dentre as sílicas analisadas, os tratamentos com dimetildiclorosilano e com octilsilano apresentaram melhores resultados.

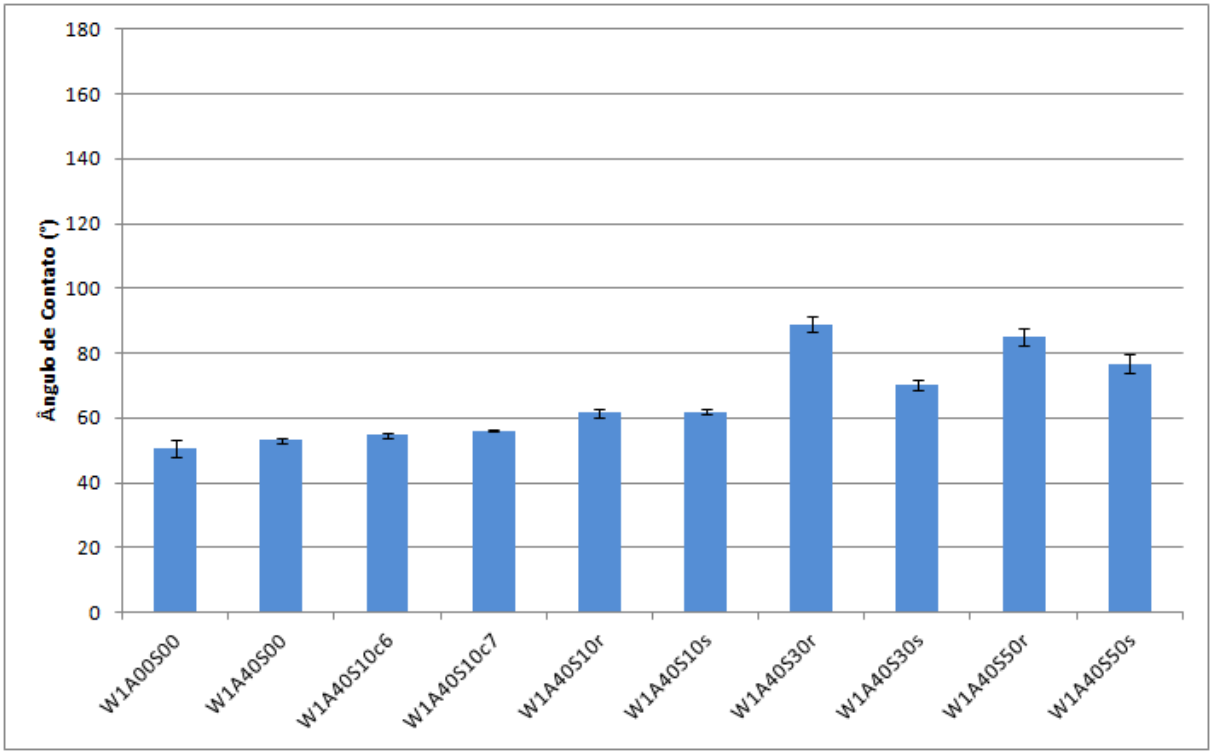
Comparando-se os resultados de ângulo de contato (seções 5.6) com os de resistência ao trilhamento e à erosão para amostras hidrofóbicas, percebe-se que a carga acumulada ao longo do tempo é diretamente proporcional aos valores de ângulo de contato. De maneira geral, excetuando-se apenas o revestimento W1A40S10c7, quanto maior o ângulo de contato, maior foi a carga acumulada durante o ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão. Essa tendência não parece ser válida ao se comparar amostras com ângulos de contato muito elevados (seção 5.7), pois as amostras mais super-hidrofóbicas W1A40S30s e W1A40S30r apresentaram carga acumulada menor que as amostras W1A40S50s e W1A40S50r.

Essa relação diretamente proporcional entre o valor do ângulo de contato com a carga acumulada ao longo do tempo no ensaio de trilhamento contraria ao que era esperado devido ao que já foi reportado na literatura. Conforme mencionado na seção 2.3.4, Seyedmehdi, Zhang e Zhu (2012) avaliaram a resistência ao trilhamento de revestimento super-hidrofóbicos contendo ATH e sílica funcionalizada com flúor e encontraram bons resultados para o ensaio, sendo que o revestimento formulado contendo 45% de ATH e 10% de sílica suportou até 4 kV. Entretanto, acredita-se que a presença do flúor na funcionalização da sílica tenha dado uma característica de repelência à solução contaminante, impedindo-a de formar caminhos na superfície.

Assim, para melhor se entender os motivos para os resultados encontrados no ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão, foram feitas análises de ângulo de contato utilizando-se a solução contaminante (solução aquosa de 0,1% NH_4Cl e 0,02% de sabão não iônico Arkopal) para se formar as gotas a serem depositadas. Os resultados encontrados para o ângulo de contato (figura 57) e o ângulo de deslize (figura 58) utilizando-se a solução contaminante como líquido depositado e

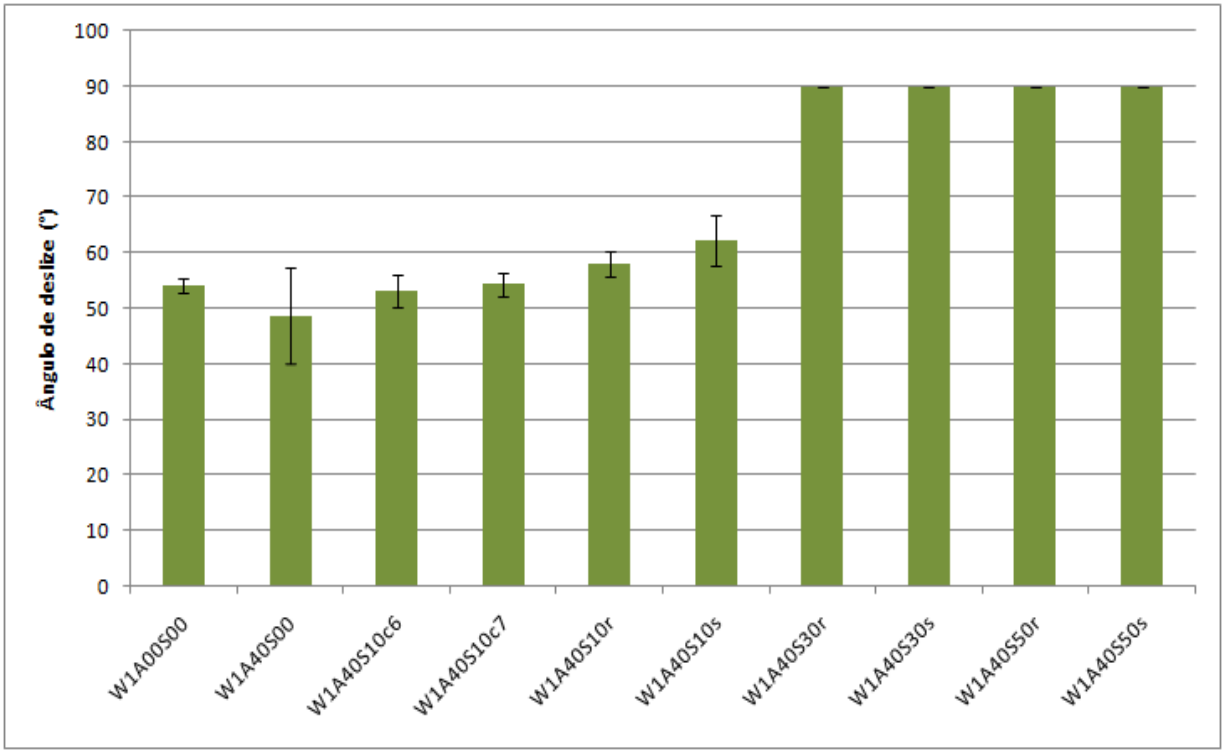
um comparativo desses valores frente aos resultados encontrados para água destilada (tabela 8) são mostrados a seguir.

Figura 57 – Ângulo de contato para as amostras sintetizadas utilizando-se a solução contaminante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 58 – Ângulo de deslize para as amostras sintetizadas utilizando-se a solução contaminante.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Comparativo entre os valores de ângulo de contato (AC) e ângulo de deslize (AD) dos revestimentos gotejando-se água destilada e solução contaminante.

Amostras	Água		Solução contaminante	
	AC	AD	AC	AD
W1A00S00	100 ± 1	90 ± 0	51 ± 3	54 ± 1
W1A40S00	106 ± 1	90 ± 0	53 ± 1	49 ± 9
W1A40S10c6	114 ± 2	90 ± 0	55 ± 1	53 ± 3
W1A40S10c7	107 ± 1	90 ± 1	56 ± 0	54 ± 2
W1A40S10r	117 ± 1	90 ± 0	62 ± 1	58 ± 2
W1A40S10s	142 ± 1	86 ± 11	62 ± 1	62 ± 5
W1A40S30r	160 ± 2	11 ± 5	89 ± 3	90 ± 0
W1A40S30s	160 ± 2	10 ± 6	70 ± 1	90 ± 0
W1A40S50r	156 ± 3	5 ± 4	85 ± 3	90 ± 0
W1A40S50s	157 ± 2	4 ± 1	77 ± 3	90 ± 0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Primeiramente, nota-se uma queda vertiginosa no valor do ângulo de contato para todas as amostras sintetizadas quando se deposita a solução contaminante do ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão. A característica de repelência ao

líquido (ângulo de contato maior que 90°), quando se depositou água sobre a superfície, não foi observada para a solução contaminante, uma vez que todas as amostras apresentaram valor menor que 90° nesse caso. Percebeu-se que os revestimento contendo 1 grama de sílica hidrofílica e tratada com octilsilano apresentaram ângulos de contato para a solução contaminante superiores aos demais revestimento com formulação semelhante. Notou-se, além disso, que os revestimentos super-hidrofóbicos (formulações com 3 e 5 gramas de sílica) tiveram ângulos de contato para solução contaminante superiores aos revestimentos hidrofóbicos (revestimentos sem e com 1 grama de sílica) e que os revestimentos contendo sílica tratada com octilsilano apresentaram ângulos de contato para solução contaminante superiores aos contendo sílica hidrofílica.

No caso do ângulo de deslize, os resultados indicaram uma inversão de propriedade quando se depositou a solução contaminante. As amostras em que a gota de água não deslizou (ângulo de deslize igual a 90°), apresentaram deslizamento da gota abaixo de 60°, enquanto que, para as amostras super-hidrofóbicas, não houve deslizamento da gota de solução contaminante.

Portanto, a não repelência à solução contaminante dos revestimentos super-hidrofóbicos prejudicou a resistência ao trilhamento e à erosão dessas amostras. Embora tenham apresentado um ângulo de contato maior que as demais amostras, o ângulo de deslize elevado ocasionou um acúmulo de solução contaminante no corpo de prova durante o ensaio. Esse efeito foi nítido durante o ensaio, pois se percebeu, primeiramente, um tempo maior para que essas amostras passassem pela etapa de pré-molhamento e, também, a ocorrência de caminhos mais largos de solução durante a etapa posterior de aplicação de tensão elétrica, que potencializaram a corrente de fuga.

Logo, a propriedade de autolimpeza da superfície não atuou de forma eficaz para o tipo de contaminação induzido pela solução contaminante do ensaio de trilhamento. Zimmermann e colaboradores (2007) também encontraram resultados semelhantes quanto a capacidade de autolimpeza de uma superfície super-hidrofóbica. Em seu trabalho, os autores alertaram que a capacidade de autolimpeza do revestimento super-hidrofóbico sintetizado por eles era dependente do tipo de contaminação

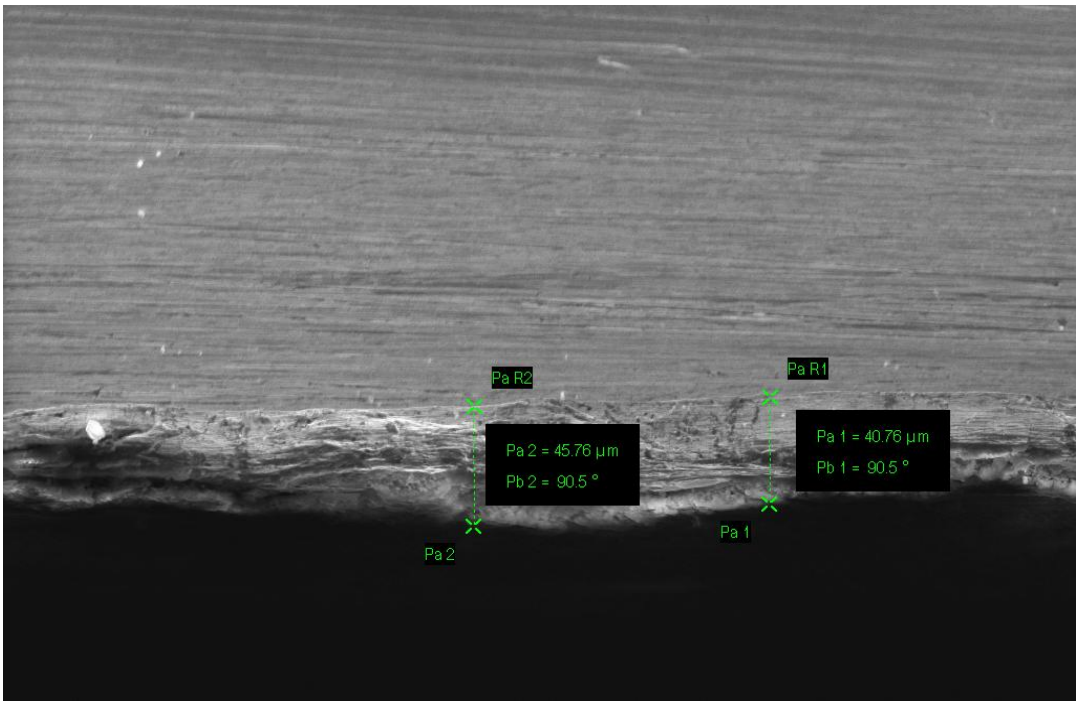
depositada na superfície, não sendo eficiente para determinados contaminantes orgânicos.

Outro parâmetro que se imagina ter impactado nos resultados de resistência ao trilhamento e à erosão foi a espessura do revestimento. Segundo relatório técnico divulgado pelo grupo de trabalho D1.14 do Cigre, a espessura ótima de um revestimento RTV comercial para aplicações em isoladores elétricos de vidro ou porcelana está na faixa de 400 µm (CIGRE, 2011). Caso essa espessura seja excessiva, pode ocorrer a formação de pontos quentes no revestimento devido à sua baixa condutividade térmica, levando à formação de buracos locais, que podem criar rugosidade extra na superfície e intensificar o campo elétrico. No caso de uma espessura muito fina, embora tenha uma resistência térmica menor que revestimentos mais espessos, esse processo pode levar diretamente a uma ruptura dielétrica, além de ser menos resistente ao desgaste físico provocado pelo meio ambiente (CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA, 2011; IEEE, 2008).

No caso de trabalhos envolvendo revestimentos super-hidrofóbicos aplicados a isoladores elétricos, poucos autores mencionam a espessura do revestimento e sua relação com a resistência ao trilhamento e à erosão. No estudo realizado por Seyedmehdi, Zhang e Zhu (2013), demonstrou-se a importância de uma concentração ótima de alumina tri-hidratada na composição de um revestimento super-hidrofóbico contendo nanopartículas de sílica tratadas com flúor. Os autores mencionam que a espessura do revestimento foi fixada em 100 ± 5 µm e chegam à conclusão que a formulação contendo 50% de ATH e 30% de nanopartícula obteve o melhor resultado em termos da evolução da erosão no ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão.

Assim, visando a estimar a espessura dos revestimentos super-hidrofóbicos sintetizados, a formulação W1A40S30s foi aplicada em uma chapa de aço e sua seção transversal foi analisada em um Microscópio Eletrônico de Varredura usando-se uma tensão 20 kV e uma ampliação 670 vezes, após terem suas bordas cuidadosamente lixadas e limpas.

Figura 59 – Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal da amostra W1A40S30s



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de espessura encontrados em dois pontos da amostra (45,76 e 40,76 µm), conforme mostra a figura 59, são, portando, bem inferiores tanto ao valor ótimo de espessura para revestimentos RTVs comerciais, quanto ao valor informado por Seyedmehdi, Zhang e Zhu (2013) em seu trabalho. Podendo ser, portanto, mais um motivo para os resultados encontrados de resistência ao trilhamento e à erosão das amostras nesse presente trabalho, principalmente, no que tange ao acúmulo de carga durante o ensaio.

6 CONCLUSÕES

Baseando-se nos estudos realizados durante essa dissertação, conclui-se que:

- Os resultados de TGA evidenciaram que o silicone utilizado apresenta início de degradação em 320°C, enquanto que a ATH inicia sua liberação de água em 251°C.

- Os resultados de TEM evidenciaram que as cargas utilizadas como nanopartículas apresentaram tamanhos parecidos.

- A aplicação via pistola spray, a utilização de isopropanol como solvente e 48 horas de tempo de cura foi a metodologia mais eficiente.

- O ângulo de contato variou de 107 até 142° com o tipo de sílica, para a razão mássica 6/4/1 (silicone/ATH/sílica), sendo que os maiores ângulos de contato alcançados foram com sílica hidrofílica (142°) e sílica tratada com octilsilano (117°). Aumentando-se a quantidade de sílica hidrofílica e tratada com octilsilano para 3 gramas (razão mássica de 6/4/3), foi possível alcançar ângulos de contato de 160° para ambos os revestimentos e, portanto, atingir-se a super-hidrofobicidade.

- O ângulo de deslize foi próximo de 90° para todas as amostras na razão mássica 6/4/1. Aumentando-se a quantidade de sílica hidrofílica e tratada com octilsilano para 3 gramas (razão mássica de 6/4/3), foi possível alcançar ângulos de deslize de 10° e 11°, respectivamente. Na razão mássica de 6/4/5 alcançou-se ângulos de deslize ainda menores para o revestimento contendo sílica hidrofílica (4°) e sílica tratada com octilsilano (5°).

- As análises de SEM e AFM evidenciaram que a morfologia dos revestimentos também foi afetada pelo tipo de tratamento superficial de sílica, sendo que os revestimentos com sílica hidrofílica apresentaram rugosidade mais grosseira que os demais.

- O ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão mostrou diferentes comportamentos para os diferentes tipos de sílica. Para a razão mássica de 6/4/1, as formulações contendo sílica tratada com octilsilano e dimetildiclorosilano resistiram a tensões de até 3,25 kV, enquanto que as formulações de sílica hidrofílica e sílica tratada com PDMS suportaram apenas 2,5 kV. No caso das formulações super-hidrofóbicas, notou-se um melhor comportamento para as amostras contendo sílica tratada com octilsilano frente aos revestimentos contendo sílica hidrofílica. Entretanto, houve um aumento no acúmulo de carga elétrica desses revestimentos se comparados aos revestimentos hidrofóbicos, o que provavelmente foi motivado pela maior afinidade com a solução contaminante do ensaio de resistência ao trilhamento e à erosão.

7 SUGESTÕES

Propõem-se para um trabalho futuro:

- Estudar o efeito da concentração e tamanho de ATH na hidrofobicidade e propriedades dielétricas dos revestimentos super-hidrofóbicos;

- Estudar o efeito de tratamento superficial da ATH nas propriedades de hidrofobicidade e de resistência ao trilhamento e à erosão;

- Estudar a incorporação de nanopartículas de sílica com tratamento superficial a base de fluorsilano e avaliar propriedades hidrofóbicas e de resistência ao trilhamento e à erosão;

- Estudar a resistência ao trilhamento e à erosão de revestimentos mais espessos variando-se a quantidade de solvente na formulação e a quantidade de silicone utilizado;

- Avaliar o impacto das formulações nas propriedades mecânicas do revestimento como resistência ao risco e aderência;

- Avaliar impacto das formulações na durabilidade dos revestimentos;

- Averiguar propriedades dielétricas do revestimento mediante outros ensaios de caracterização típicos de isoladores elétricos como névoa limpa e névoa salina.

REFERÊNCIAS

ALFACONNECTION. Tensão superficial. Disponível em: <http://www.alfaconnection.pro.br/fisica/fisicoquimica/tensao-superficial/conceitos-basicos/>. Acesso em: 1 nov. 2016.

ALICE, G. **Tracking wheel test for dc polymeric insulators**. 2011. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettrica, Facoltà di Ingegneria, Universitas Studii Paduani, Ítalia, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2303:** Standard test methods for liquid-contaminant, inclined-plane tracking and erosion of insulating materials. Pennysylvania, 2013.

ARIANPOUR, F.; FARZANEH, M. On Hydrophobic and Icephobic Properties of TiO2-Doped Silicon Rubber Coatings. **International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology**, [S.I.], v. 1, n. 1, p. 79–85, 2012. Disponível em: <http://ijtan.avestia.com/2012/012.html>. Acesso em: 4 abr. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **IEC/TS 62073:** Guia da medição da hidrofobicidade nas superfícies de isoladores. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10296**: Material isolante elétrico - Avaliação da resistência ao trilhamento e erosão sob condições ambientais severas. Rio de janeiro, 2014.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. 3. ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2006.

BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, [S.I.], v. 202, n. 1, p. 1–8, 30 abr. 1997. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s004250050096>. Acesso em: 20 abr. 2016.

BENGTSSON, E. **Creating super hydrophobic surfaces for moisture protection of biobased composites**. 2013. 42 f. Tese (Doutorado em Química e Nanotecnologia de Materiais) - Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2013.

BHUSHAN, B.; HER, E. K. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with High and Low Adhesion Inspired from Rose Petal. **Langmuir**, [S.I.], v. 26, n. 11, p. 8207–8217, jun. 2010. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la904585j>. Acesso em: 10 mar. 2017.

BHUSHAN, B.; NOSONOVSKY, M. The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [S.I.], v. 368, n. 1929, p. 4713–4728, 28 out. 2010. Disponível em: <http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.2010.0203>. Acesso em: 18 mar. 2016.

BLACKETT, J. Voltshield - anti-pollutant treatment for glass and glazed porcelain insulators. **IET Conference Publications**, [S.I.], n. 1055, p. 1055–1055, 2009. Disponível em: <http://link.aip.org/link/IEECPS/v2009/iCP550/p1055/s1&Agg=doi>. Acesso em: 16 mar. 2016.

BLUNT, L.; JIANG, X. **Advanced techniques for the assessment of surface topography, Development of a basis for 3D surface texture standards**. [S.l.]: Kogan Page Science, 2003.

BRAINI, S. M. **Coatings for Outdoor High Voltage Insulators**. 2013. 182 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - School of Engineering, Cardiff University, Cardiff, 2013.

BRAINI, S. M.; HADDAD, A.; HARID, N. The Performance of Nano-Coating for High Voltage Insulators. In: 46TH INTERNATIONAL UNIVERSITIES POWER ENGINEERING CONFERENCE, 2011, Berlin. **Anais...** Berlin: IEEE, 2011. p. 7–10. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?tp=&arnumber=6125497>. Acesso em: 18 jan. 2016.

CAO, H.; YAN, D.; HAN, J.; REN, H.; LU, M.; LV, Z.; GUO, H. Investigation and corroboration of a novel method to estimate the hydrophobicity of composite insulators. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, [S.I.], v. 19, n. 6, p. 2029–2036, dez. 2012. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6396962>. Acesso em: 18 mar. 2016.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, [S.I.], v. 40, n. 5, p. 546–551, 1944. Disponível em:

<http://xlink.rsc.org/?DOI=tf9444000546>. Acesso em: 20 jan. 2016.

CENTRO DE PESQUISAS DE ENERGIA ELÉTRICA. **Relatório Técnico DTE 38064**. Nanocompósitos e nanofluidos dielétricos para aplicações no setor elétrico. Rio de Janeiro, 2011.

CIGRE. **Technical Brochure WG D1.14.** Important Material Properties of RTV Silicone Rubber Insulator Coatings, 2011.

CLARSON, S. J.; FITZGERALD, J. J.; OWEN, M. J.; SMITH, S. D.; DYKE, M. E. **Synthesis and Properties of Silicones and Silicone-Modified Materials**. Washington, DC, 2003.

CUI, Y. H.; PAXSON, A. T.; SMYTH, K. M.; VARANASI, K. K. Superhydrophobic polymer surface via solvent-induced crystallization. In: 13TH INTERSOCIETY CONFERENCE ON THERMAL AND THERMOMECHANICAL PHENOMENA IN ELECTRONIC SYSTEMS, 2012, Massachusetts. **Anais...** Massachusetts: IEEE, 2012. p. 951–956. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6231528>. Acesso em: 18 jan. 2016.

EBERT, D.; BHUSHAN, B. Durable Lotus-effect surfaces with hierarchical structure using micro- and nanosized hydrophobic silica particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 368, n. 1, p. 584–591, fev. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.049>. Acesso em: 15 mar. 2017.

ENNACERI, H.; EL ALAMI, H.; BRIK, H.; MOKSSIT, O.; KHALDOUN, A. Lotus effect and super-hydrophobic coatings for concentrated solar power systems (CSP). In: 2014 INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS & RENEWABLE ENERGY APPLICATIONS (ICCMREA), 2014, Ifrane. **Anais...** Ifrane: IEEE, 2014. p. 1–4. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6843785>. Acesso em: 13 maio 2015.

FENG, L.; ZHANG, Y.; XI, J.; ZHU, Y.; WANG, N.; XIA, F.; JIANG, L. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. **Langmuir**, [S.I.], v. 24, n. 8, p. 4114–4119, abr. 2008. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la703821h>. Acesso em: 25 out. 2016.

GAO, N.; YAN, Y. Y. Y.; CHEN, X. Y. Y.; ZHENG, X. F. F.; KARAPANAGIOTIS, I.;

GROSU, D.; ASLANIDOU, D.; AIFANTIS, K. E.; SIDERAKIS, K.; AGORIS, D.; GUBANSKI, S. M.; WU, J.; CORNELISSEN, C.; SCHNETTLER, A. Superhydrophobic composite films based on THS and nanoparticles. **Journal of Bionic Engineering**, [S.I.], v. 7, n. SUPPL., p. S59–S66, set. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S1672-6529(09)60218-3>. Acesso em: 8 jan. 2016.

GAO, Z.; ZHAI, X.; LIU, F.; ZHANG, M.; ZANG, D.; WANG, C. Fabrication of TiO2/EP super-hydrophobic thin film on filter paper surface. **Carbohydrate Polymers**, [S.I.], v. 128, p. 24–31, set. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.014>. Acesso em: 18 jan. 2016.

GUO, Z.; LIU, W.; SU, B. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 353, n. 2, p. 335–355, jan. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.047>. Acesso em: 18 jan. 2016.

HAN, J.; WANG, X.; WANG, H. Superhydrophobic surface fabricated by bulk photografting of acrylic acid onto high-density polyethylene. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 326, n. 2, p. 360–365, out. 2008. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979708007637>. Acesso em: 18 jan. 2016.

HERB, H.; GERDES, A.; BRENNER-WEIS, G. Characterization of silane-based hydrophobic admixtures in concrete using TOF-MS. **Cement and Concrete Research**, [S.I.], v. 70, p. 77–82, abr. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.008>. Acesso em: 12 abr. 2017.

HOLTZHAUSEN, J. Inclined Plane Tests on RTV-Silicone Rubber Coated Porcelain and Cyclo-Aliphatic Epoxy Resin Samples. Disponível em: <http://research.ee.sun.ac.za/hvlab/download/papers/saupec05_jph01.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2016

HU, J.; LAN, B.; WU, Y.; JIANG, X.; ZHANG, Z.; HU, Q.; XU, K. The motion of the water droplets on insulators with superhydrophobic coating and its influences on icing. In: 2014 ICHVE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH VOLTAGE ENGINEERING AND APPLICATION, 2014, Chongqing. **Anais...** Chongqing: IEEE, 2014. p. 1–4. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=7035426>. Acesso em: 18 jan. 2016.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **IEC 60587:** Electrical

insulating materials used under severe ambient conditions - test methods for evaluating resistance to tracking and erosion. Geneva, 2007.

IEEE. **Std 1523:** Guide for the Application, Maintenance, and Evaluation of Room Temperature Vulcanizing (RTV) Silicone Rubber Coatings for Outdoor Ceramic Insulators. Nova Iorque: 2008, 4 p.

JAHROMI, A.; CHERNEY, E.; JAYARAM, S. Aging Characteristics of RTV Silicone Rubber Insulator Coatings. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, [S.I.], v. 15, n. 2, p. 444–452, abr. 2008. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4483463/>. Acesso em: 18 jan. 2016.

JUNIOR, S. V. C. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

KARAPANAGIOTIS, I.; GROSU, D.; ASLANIDOU, D.; AIFANTIS, K. E. Facile Method to Prepare Superhydrophobic and Water Repellent Cellulosic Paper. **Journal of Nanomaterials**, [S.I.], v. 2015, p. 1–9, 2015. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2015/219013/>. Acesso em: 15 jul. 2017.

KARAPANAGIOTIS, I.; MANOUDIS, P. N.; SAVVA, A.; PANAYIOTOU, C. Superhydrophobic polymer-particle composite films produced using various particle sizes. **Surface and Interface Analysis**, [S.I.], v. 44, n. 7, p. 870–875, jul. 2012. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.4930>. Acesso em: 18 mar. 2016.

KOK, M.; YOUNG, T. M. The evaluation of hierarchical structured superhydrophobic coatings for the alleviation of insect residue to aircraft laminar flow surfaces. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 314, p. 1053–1062, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214013105>. Acesso em: 18 mar. 2016.

LAMPAKIS, D.; MANOUDIS, P. N.; KARAPANAGIOTIS, I. Monitoring the polymerization process of Si-based superhydrophobic coatings using Raman spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, [S.I.], v. 76, n. 2–3, p. 488–494, fev. 2013. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944012003025>. Acesso em: 1 maio 2017.

LATTHE, S. S.; GURAV, A. B.; MARUTI, C. S.; VHATKAR, R. S. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. **Journal of Surface**

Engineered Materials and Advanced Technology, [S.I.], v. 2, n. 2, p. 76–94, 2012. Disponível em: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/jsemat.2012.22014>. Acesso em: 18 mar. 2016.

LI, X.; YANG, B.; ZHANG, Y.; GU, G.; LI, M.; MAO, L. A study on superhydrophobic coating in anti-icing of glass/porcelain insulator. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [S.I.], v. 69, n. 2, p. 441–447, 24 fev. 2014. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-013-3243-y>. Acesso em: 18 mar. 2016.

LIU, B.; HUANG, S.; XU, Z.; GAO, F.; ZHU, J. Synthesis and properties of hybrid core–shell poly(alkyltrialkoxysiloxane) latex. **New J. Chem.**, [S.I.], v. 38, n. 10, p. 4996–5002, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4NJ00853G>. Acesso em: 3 mar. 2017.

LIU, S.; LATTHE, S. S.; YANG, H.; LIU, B.; XING, R. Raspberry-like superhydrophobic silica coatings with self-cleaning properties. **Ceramics International**, [S.I.], v. 41, n. 9, p. 11719–11725, nov. 2015. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 17 ago. 2017

LIU, Y.; LIN, Z.; LIN, W.; MOON, K. S.; WONG, C. P. Reversible Superhydrophobic–Superhydrophilic Transition of ZnO Nanorod/Epoxy Composite Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S.I.], v. 4, n. 8, p. 3959–3964, 22 ago. 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am300778d>. Acesso em: 17 ago. 2017.

MANZUR, M. M. **Desenvolvimento de Filmes Hidrofóbicos por Plasma CC Pulsado para Isoladores Elétricos de Porcelana**. 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.

MENDONÇA, P. L. **Diagnóstico de Falhas Elétricas e Mecânicas em Isoladores Compósitos de Classe de Tensão de 69kv Através de Radiografia Computadorizada**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

MIGLIACCIO, C. P.; LAZARUS, N. Fabrication of hierarchically structured superhydrophobic PDMS surfaces by Cu and CuO casting. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 353, p. 269–274, out. 2015. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215014397>. Acesso em: 18 mar. 2016.

MOMEN, G.; FARZANEH, M. A ZnO-based nanocomposite coating with ultra water repellent properties. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 258, n. 15, p. 5723–5728, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.074>. Acesso em: 18 mar. 2016.

MOMEN, G.; FARZANEH, M. Survey of Micro Nano Filler Use To Improve Silicone Rubber for Outdoor Insulators. **Reviews on advanced materials science**, [S.I.], v. 27, n. 1, p. 1–13, 2011.

MOMEN, G.; MADIDI, F.; FARZANEH, M. A one-step process to fabricate superhydrophobic nanocomposite coating. In: PROCEEDINGS OF THE 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOSTRUCTURES, 2012, Kish Island, Iran. **Anais...** Kish Island, Iran: ICNS4, 2012. p. 330–332.

NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. **Annals of Botany**, [S.I.], v. 79, n. 6, p. 667–677, jun. 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0305736497904005>. Acesso em: 18 mar. 2016.

OLIVEIRA, L. R. **Modelagem Bidimensional De Hidrofobicidade E Superhidrofobicidade Em Superfícies De Pilares**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artiliber, 2008.

PELTONEN, J.; JÄRN, M.; AREVA, S.; LINDEN, M.; ROSENHOLM, J. B. Topographical Parameters for Specifying a Three-Dimensional Surface. **Langmuir**, [S.I.], v. 20, n. 22, p. 9428–9431, out. 2004. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0400252>. Acesso em: 30 mar. 2016.

PSARSKI, M.; CELICHOWSKI, G.; MARCZAK, J.; GUMOWSKI, K.; SOBIERAJ, G. B. Superhydrophobic dual-sized filler epoxy composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, [S.I.], v. 225, p. 66–74, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.017>. Acesso em: 18 mar. 2016.

QUAN, Y. Y.; ZHANG, L. Z. Facile fabrication of superhydrophobic films with fractal structures using epoxy resin microspheres. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 292,

p. 44–54, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.060>. Acesso em: 4 abr. 2016.

RAMÉ-HART. Glossary of Surface Science Terms. Disponível em: <http://www.ramehart.com/glossary.htm#Advancing_and_Receding_Contact_Angles>. Acesso em: 21 mar. 2016.

ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Progess in superhydrophobic surface development. **Soft Matter**, [S.I.], v. 4, n. 2, p. 224–240, 2008. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B712575P>. Acesso em: 18 mar. 2016.

ROE, B.; XIANGWU ZHANG. Durable Hydrophobic Textile Fabric Finishing Using Silica Nanoparticles and Mixed Silanes. **Textile Research Journal**, [S.I.], v. 79, n. 12, p. 1115–1122, 17 ago. 2009. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0040517508100184>. Acesso em: 15 jul. 2017.

SEYEDMEHDI, A.; ZHANG, H.; ZHU, J. The role of ATH in Superhydrophobic Silicone Rubber Coatings for High Voltage Insulators. In: 28 TH INTERNATIONAL POWER SYSTEM CONFERENCE, 2013, Tehran. **Anais...** Tehran: psc, 2013. p. 1–6.

SEYEDMEHDI, S. A.; ZHANG, H.; ZHU, J. Influence of production method, silicone type and thickness on silicon rubber superhydrophobic coatings. **Progress in Organic Coatings**, [S.I.], v. 90, p. 291–295, jan. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.024>. Acesso em: 1 jan. 2017.

SEYEDMEHDI, S.; ZHANG, H.; ZHU, J. Superhydrophobic RTV silicone rubber insulator coatings. **Applied Surface Science**, [S.I.], v. 258, n. 7, p. 2972–2976, jan. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.020>. Acesso em: 18 mar. 2016.

SHI, Y.; HUANG, G.; LIU, Y.; QU, Y.; ZHANG, D.; DANG, Y. Synthesis and thermal properties of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber containing POSS units in polysioxane main chains. **Journal of Polymer Research**, [S.I.], v. 20, n. 9, p. 245, 25 set. 2013. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10965-013-0245-y>. Acesso em: 5 mar. 2017.

SHIRTCLIFFE, N. J.; MCHALE, G.; NEWTON, M. i. The superhydrophobicity of polymer surfaces: Recent developments. **Journal of Polymer Science Part B:**

Polymer Physics, [S.I.], v. 49, n. 17, p. 1203–1217, 1 set. 2011. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/polb.22286>. Acesso em: 18 mar. 2016.

SIDERAKIS, K.; AGORIS, D.; GUBANSKI, S. Salt Fog Evaluation of RTV SIR Coatings With Different Fillers. **IEEE Transactions on Power Delivery**, [S.I.], v. 23, n. 4, p. 2270–2277, out. 2008. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4626355/>. Acesso em: 2 mar. 2017.

SILVA, R. F. Da. **Trilhamento elétrico sobre materiais poliméricos pela análise de energia absorvida devido as descargas elétricas superficiais**. 2014. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

SIMOVICH, T.; WU, A. H.; LAMB, R. N. Hierarchically rough, mechanically durable and superhydrophobic epoxy coatings through rapid evaporation spray method. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 589, p. 472–478, ago. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.065>. Acesso em: 4 abr. 2016.

SPORI, D. M. **Structural Influences on Self-Cleaning Surfaces**. 2010. 201 f. Tese (Doutorado em Ciências) - ETH Zurich, Zurique, 2010.

SUPERWATTS. Site da Empresa. Disponível em: <www.superwatts.com.br/produtos.html>. Acesso em: 8 jun. 2016.

THOMAZINI, D. **Classificação da Hidrofobicidade em Isoladores Elétricos Poliméricos de Alta Tensão**. 2009. 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

VALLE, M.; FERRARI, S.; ORLANDI, M.; TURANI, S.; PAGANI, M. Use of polysiloxane resins in friction materials. **Advances in Applied Ceramics**, [S.I.], v. 108, n. 8, p. 461–467, 18 nov. 2009. Disponível em: <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/174367609X456011>. Acesso em: 20 out. 2016.

VERMA, R.; TOMAR, N.; CREAGER, S. E.; SMITH, D. W. Statically non-wetting electrospun perfluorocyclobutyl (PFCB) aryl ether polymer doped with room temperature ionic liquid (RTIL). **Polymer**, [S.I.], v. 53, n. 11, p. 2211–2216, maio 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.033>. Acesso em:

18 mar. 2016.

WANG, C.; XIAO, J.; ZENG, J.; JIANG, D.; YUAN, Z. A novel method to prepare a microflower-like superhydrophobic epoxy resin surface. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v. 135, n. 1, p. 10–15, jul. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.04.049>. Acesso em: 18 mar. 2016.

WANG, F.; LI, C.; LV, Y.; LV, F.; DU, Y. Ice accretion on superhydrophobic aluminum surfaces under low-temperature conditions. **Cold Regions Science and Technology**, [S.I.], v. 62, n. 1, p. 29–33, jun. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coldregions.2010.02.005>. Acesso em: 15 mar. 2017.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, [S.I.], v. 28, n. 8, p. 988–994, ago. 1936. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50320a024>. Acesso em: 10 jan. 2016.

XIU, Y.; LIU, Y.; BALU, B.; HESS, D. W.; WONG, C. Robust Superhydrophobic Surfaces Prepared With Epoxy Resin and Silica Nanoparticles. **IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology**, [S.I.], v. 2, n. 3, p. 395–401, mar. 2012. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6146414>. Acesso em: 18 mar. 2016.

XIU, Y.; ZHU, L.; HESS, D. W.; WONG, C. P. Preparation of Superhydrophobic Silica Thin Films for Antistiction of MEMS Devices Using a Novel Sol-Gel Process. In: 2007 PROCEEDINGS 57TH ELECTRONIC COMPONENTS AND TECHNOLOGY CONFERENCE, 2007, Atlanta. **Anais...** Atlanta: IEEE, 2007. p. 1135–1142. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4250024>. Acesso em: 20 mar. 2016.

YEH, K.-Y.; CHO, K.-H.; YEH, Y.-H.; PROMRAKSA, A.; HUANG, C.-H.; HSU, C.-C.; CHEN, L.-J. Observation of the rose petal effect over single- and dual-scale roughness surfaces. **Nanotechnology**, [S.I.], v. 25, p. 345303, 2014. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25100802>. Acesso em: 23 dez. 2016.

ZHANG, C.; ZHANG, S.; GAO, P.; MA, H.; WEI, Q. Superhydrophobic hybrid films prepared from silica nanoparticles and ionic liquids via layer-by-layer self-assembly. **Thin Solid Films**, [S.I.], v. 570, n. PartA, p. 27–32, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.045>. Acesso em: 4 abr. 2016.

ZHAO, Y.; LI, J.; HU, J.; GRZYBOWSKI, S. Icing performances of super-hydrophobic PDMS/Nano-silica hybrid coating on insulators. In: 2010 INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH VOLTAGE ENGINEERING AND APPLICATION, 2010, Chongqing. **Anais...** Chongqing: IEEE, 2010. p. 489–492. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5640721>. Acesso em: 18 mar. 2016.

ZHENG, Q.; LÜ, C. Size Effects of Surface Roughness to Superhydrophobicity. **Procedia IUTAM**, [S.l.], v. 10, p. 462–475, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.piutam.2014.01.041>. Acesso em: 18 maio 2017.

ZHIPENG YAN; XIDONG LIANG; CHAO WU; WEINING BAO; SHAOHUA LI; YINGYAN LIU. Aging and recovery of superhydrophobic silicone rubber under electrical and non-electrical stresses. In: 2015 IEEE CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA (CEIDP), 2015, **Anais...** [S.l.]: IEEE, 2015. p. 189–192. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7352056/>. Acesso em: 20 maio 2017.

ZIMMERMANN, J.; ARTUS, G. R. J.; SEEGER, S. Long term studies on the chemical stability of a superhydrophobic silicone nanofilament coating. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 253, n. 14, p. 5972–5979, maio 2007. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433207000177>. Acesso em: 18 mar. 2016.

ZIMMERMANN, J.; REIFLER, F. A.; SCHRADE, U.; ARTUS, G. R. J.; SEEGER, S. Long term environmental durability of a superhydrophobic silicone nanofilament coating. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 302, n. 1–3, p. 234–240, jul. 2007. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775707001483>. Acesso em: 18 mar. 2016.