



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
Curso de Bacharel em Engenharia de Alimentos

MARYANA MELO FROTA

**Sistemas superhidrofóbicos aplicados à Ciência e Tecnologia de
Alimentos: conceitos, tendências e desafios tecnológicos.**

FORTALEZA-CE

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

MARYANA MELO FROTA

**Sistemas superhidrofóbicos aplicados à Ciência e Tecnologia de
Alimentos: conceitos, tendências e desafios tecnológicos.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado do curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos, sob orientação da Prof^a. Dr^a. Larissa Morais Ribeiro e coorientação da Dr^a. Maria do Socorro Rocha Bastos.

FORTALEZA-CE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F961s Frota, Maryana Melo.
Sistemas superhidrofóbicos aplicados à ciência e tecnologia de alimentos : conceitos, tendências e desafios tecnológicos / Maryana Melo Frota. – 2021.
44 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Curso de Engenharia de Alimentos, Fortaleza, 2021.
Orientação: Profa. Dra. Larissa Morais Ribeiro da Silva.
Coorientação: Profa. Dra. Maria do Socorro Rocha Bastos.

1. Revestimentos superhidrofóbicos. 2. Ciência e tecnologia de alimentos. 3. Desperdícios de alimentos.
I. Título.

CDD 664

MARYANA MELO FROTA

Sistemas superhidrofóbicos aplicados à Ciência e Tecnologia de Alimentos: conceitos principais, tendências e desafios tecnológicos.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos

Aprovado em: ___/___/___

Prof^a. Dr^a. Larissa Morais Ribeiro – Orientadora
Universidade Federal do Ceará

Dr^a. Maria do Socorro Rocha Bastos - Coorientadora
Embrapa Agroindústria Tropical

Prof^a. Dr^a. Lucicléia Barros de Vasconcelos Torres
Universidade Federal do Ceará

Dedico ao meu tão amado pai, Gilberto Frota (*in memoriam*), e à minha mãe, Socorro Melo, por me amarem incondicionalmente e estarem sempre presentes quando eu precisei.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por sempre me guiar, me dar forças nas dificuldades e proporcionar oportunidades com as quais eu nem sonhava.

Aos meus pais, Gilberto e Socorrinha, por sempre acreditarem em mim, até mais do que eu mesma. Nunca palavras ou atos vão conseguir agradecer tudo que já fizeram por nossa família. Obrigada por todo o exemplo de humildade, de garra, honra e honestidade. Vocês que me guiaram a ser quem eu sou. Foi tudo por vocês!

Às minhas irmãs, Jéssyka e Myrian, pela amizade e incentivo para enfrentar meus desafios. Eu sei que sempre estaremos juntas, pois o amor que sentimos é o que nos une.

Aos meus sobrinhos, João Pedro, Joaquim Neto e Júlia, que tanto amo e sinto sempre saudades. Mesmo sem saber me fazem esquecer os estresses e a ansiedade com os infinitos momentos de alegria e amor incondicional.

Ao meu namorado, meu companheiro e maior incentivador, Jefferson. Obrigada pela paciência, apoio e principalmente por todo o amor. Você sempre me encoraja a continuar.

À Dr^a Socorro Bastos, pela orientação, pela confiança, pelos ensinamentos, pelo suporte, pela amizade construída ao longo desses três anos e por ser essa pessoa tão maravilhosa. A sua trajetória me inspira.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Larissa, por todos os ensinamentos em sala de aula que contribuíram fortemente para me tornar a Engenheira de Alimentos que sou, por sempre ser tão amável, gentil e excelente professora.

À Prof.^a Dr.^a Lucicléia, pelo tempo e experiência concedidos para apreciação desse trabalho, mas sobretudo por ter me dado a oportunidade de trabalhar com você e com a Samela, sua doutoranda, por sempre ter esse sorriso no rosto, alegria e entusiasmo que nos contagia. Isso tudo é transmitido no sucesso que você já alcançou.

Às minhas amigas da universidade, Bárbara e Juliana, pela amizade e apoio para enfrentarmos os desafios ao longo desses 5 anos.

Às minhas amigas do laboratório de embalagens, Luana, Rachel, Gabrielle, Joana, Lorena, Nadya, Nyanne, Leônia, Marília e aqueles que se foram para trilhar novos caminhos, obrigada por todo o conhecimento que trocamos, pelas ajudas diárias, pelas

caronas, pelos almoços, pelas conversas sérias e também aquelas cheias de risadas e o mais importante, pela amizade construída com cada um de vocês. Tenho orgulho de todos!

À Embrapa Agroindústria Tropical por ter me dado a oportunidade de estagiar em sua unidade, ampliando meus conhecimentos profissionais.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa, viabilizando meus estudos.

Meu sincero agradecimento, muito obrigada!

“É preciso que eu suporte duas ou três larvas se quiser conhecer as borboletas.”

— Antoine de Saint-Exupéry, **O Pequeno Príncipe**

RESUMO

Nos últimos tempos alguns estudos têm associado suas respostas em materiais disponíveis na natureza e a ciência. Os fenômenos naturais de superhidrofobicidade que ocorrem em plantas, como a folha de lótus, ou em animais, como em asas de borboletas tem sido objeto de estudo para a pesquisa e desenvolvimento, para atividades no meio acadêmico e para aplicações industriais. A superhidrofobicidade é um estado distinto da molhabilidade de superfícies e tem como medida crítica de avaliação o ângulo de contato. Atualmente, sistemas superhidrofóbicos têm feito parte de alguns avanços tecnológicos em muitas áreas da engenharia devido a possibilidade de diversas aplicações. No entanto, ainda é necessária uma compreensão mais complexa acerca do desenvolvimento de tais superfícies, como a morfologia, estrutura química e rugosidade da superfície, que podem influenciar seu desempenho e resistência mecânica. Quando se limita a aplicação ao setor de alimentos, o conhecimento ainda está na fase preliminar, mesmo apresentando diversas vantagens, autolimpante, anti-incrustante, antibacteriano, redução de arrasto de fluidos, anticorrosivo, dentre muitas outras. Resumidamente, superfícies superhidrofóbicas podem desempenhar um papel promissor no processamento, segurança e preservação dos alimentos. Neste trabalho, é apresentada uma revisão sobre os fenômenos de superhidrofobicidade, os parâmetros a serem avaliados para sua fabricação e os principais fatores de impacto. O status atual da pesquisa na área de ciência e tecnologia de alimentos, direcionando a aplicação de superfícies superhidrofóbicas em embalagens, a fim de reduzir o desperdício. Conclusões, tendências futuras, direcionamento para o desenvolvimento e os principais problemas e desafios tecnológicos foram apresentados neste trabalho.

Palavras-chave: Revestimentos superhidrofóbicos; Ciência e Tecnologia de Alimentos; Desperdícios de alimentos.

ABSTRACT

In recent times, some studies have linked their responses to materials available in nature and science. The natural phenomena of superhydrophobicity that occur in plants, such as the lotus leaf, or in animals, such as butterfly wings, has been the object of study for research and development, for activities in academia and for industrial applications. Superhydrophobicity is a distinct state of surface wettability and its critical evaluation measure is the contact angle. Currently, superhydrophobic systems have been part of some technological advances in many areas of engineering due to the possibility of diverse applications. However, a more complex understanding of the development of such surfaces is still needed, such as their morphology, chemical structure and surface roughness, which can influence their performance and mechanical strength. When the application is limited to the food sector, the knowledge is still in the preliminary phase, even with several advantages, self-cleaning, anti-fouling, antibacterial, reducing fluid drag, anticorrosive, among many others. In summary, superhydrophobic surfaces can play a promising role in food processing, safety and preservation. In this work, a review of the phenomena of superhydrophobicity, the parameters to be evaluated for its manufacture and the main impact factors is presented. The current status of research in the area of food science and technology, directing the application of superhydrophobic surfaces on packaging in order to reduce waste. Conclusions, future trends, direction for development and the main problems and technological challenges were presented in this work.

Keywords: Superhydrophobic coatings; Food Science and Technology; Food waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas naturais unitária e hierárquica, respectivamente	18
Figura 2 – (a) Folha de Lótus: comportamento autolimpante; (b) microestrutura; (c) protusões; (d) ceras tubulares sobre as protusões.....	19
Figura 3 - Esquema que representa uma superfície hidrofóbica com deslizamento de água. (a) Deslizamento de água sem carregar consigo resíduos da superfície; (b) Efeito autolimpante sobre uma superfície super-hidrofóbica	20
Figura 4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga de magnésio AZ31, superfície lixada (A); após procedimento de eletrodeposição (B).	21
Figura 5 - Interpretação da tensão superficial de um líquido e das forças internas de ligação entre as moléculas que formam uma energia de superfície baixa.....	22
Figura 6: Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida	23
Figura 7 – Padrões distintos de molhamento de uma superfície: estado homogêneo (a) e o estado heterogêneo (b).....	25
Figura 8 – Correlação entre o ângulo de contato de Wenzel (θ_W) e a natureza da superfície em função do fator de rugosidade (Rs).....	26
Figura 9 - Folha de Salvinia molesta flutuando na água e com uma gota d'água esférica em sua superfície superhidrofóbica (a); nanopelos hidrofóbicos complexos em formato de “batedor de ovos” (b).....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - O comportamento da molhabilidade de uma superfície de acordo com o valor do ângulo de contato.....	23
Tabela 2 – Relação de alguns estudos mais atuais sobre a aplicação de revestimentos superhidrofóbicos em superfícies para fins alimentícios.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Θ - Ângulo de contato;

Θ_w - Ângulo de contato de Wenzel;

Θ_{CB} - Ângulo de contato de Cassie-Baxter;

A – Área aparente

A_r – Área real

M - Concentração molar;

EUA – Estados Unidos da América

r – Fator de rugosidade;

f - Fração total de interação entre a gota e a superfície;

FDA - Food and Drug Administration

° - Graus (ângulo)

N/m – Newton por metro

γ_{sv} - Tensão superficial do sólido;

γ_{Lv} - Tensão superficial do líquido;

γ_{SL} - Tensão superficial da interação interfacial líquido-sólido;

V - Volts, unidade de elétrica;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo geral	16
2.2. Objetivos específicos.....	16
3. METODOLOGIA	17
4. RESULTADOS.....	18
4.1. Superfícies superhidrofóbicas.....	18
4.2. Ângulo de contato e molhabilidade.....	22
4.2.1. Energia de superfície.....	24
4.2.2. Influência da rugosidade no ângulo de contato	24
4.2.2.1. Modelo de Wenzel.....	25
4.2.2.2. Modelo de Cassie-Baxter.....	26
4.3. Sistemas superhidrofóbicos: inovação na Ciência e Tecnologia de Alimentos ..	28
4.3.1. Revestimentos superhidrofóbicos aplicados em embalagens de alimentos.....	28
4.3.1. Desperdício de alimentos: impactos e prejuízos gerados	31
4.3.2. Desafios da aplicação de superfícies superhidrofóbicas na Ciência e Tecnologia de Alimentos.....	32
4.3.3. Aplicações da tecnologia de sistemas superhidrofóbicos: progressos na indústria de alimentos.....	33
4.3.3.1. Antibacteriano e Anti-incrustante.....	33
4.3.3.2. Redução de arrasto.....	34
4.3.3.3. Antiembaçante	34
4.3.3.4. Separação óleo-água	35
4.3.3.5. Anticorrosivo	35
5. CONCLUSÃO	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

O conceito de superhidrofobicidade é relatado como uma propriedade especial de molhabilidade em superfícies que tem como principal inspiração a natureza (GHASEMI; NIAKOUSARI, 2020). Estudos mostram que a base de superfícies superhidrofóbicas naturais são escalas duplas ou micro/nanoestruturas hierárquicas, como acontece nas folhas de lótus, em asas de borboletas, olhos de mariposa e na córnea humana, por exemplo (LIU, WANG & JIANG, 2017). Nesse aspecto, para serem projetadas artificialmente, a energia superficial das fases e a estrutura geométrica da superfície sólida são fatores eficazes para garantir superfícies com propriedade de repelência a água (Yuan & Lee, 2013).

Por possuírem uma grande variação de aplicações na indústria de alimentos, incluindo antiembaçante (DURÁN; LAROCHE, 2019), antibacteriano (OH et al., 2019), anticongelamento (KREDER et al., 2016), autolimpante (WANG; GUO; LIU, 2019), anticorrosão (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015), dentre muitas outras, sistemas superhidrofóbicos têm atraído muita atenção. Atualmente, os materiais mais utilizados para preparar tais superfícies voltados para outras áreas são compostos derivados do flúor, como os fluorcarbonos, pois possuem a menor energia de superfície dentre os outros solventes. Entretanto, os fluorcarbonos são considerados contaminantes emergentes, pois além de possuírem difícil degradação e bioacumulação, são tóxicos para a saúde humana (ZHANG *et al.*, 2019). Portanto, para a preparação de superfícies superhidrofóbicas visando o uso nos setores alimentícios devem ser utilizados materiais que não prejudiquem o meio ambiente e não tóxicos para os seres humanos, ou seja, devem ser considerados comestíveis.

Estudos recentes mostram as ceras orgânicas como algumas sugestões viáveis para o desenvolvimento de embalagens e revestimentos com propriedade de não molhabilidade para produtos alimentícios, além de serem produtos ecologicamente corretos. As ceras de abelha e de carnaúba, preferencialmente utilizadas, são capazes de reduzir a energia de superfície e, conseqüentemente, promover a característica de superrepelência de líquidos (FREITAS *et al.*, 2019)(LIU *et al.*, 2019)(SAJI, 2020) (WANG; HUANG; GUO, 2020).

A grande quantidade de alimentos que ficam aderidos às paredes das embalagens é preocupante não apenas economicamente, mas do ponto de vista ético e ecológico.

Alimentos complexos em sua composição, como emulsões, são os causadores desse problema. Isso ocorre pelo fato de terem a gordura como componente, mas também hidrocoloides como estabilizadores, que podem aderir às superfícies. A tensão superficial de líquidos desempenha um papel importante no umedecimento. Portanto, quanto menor a tensão superficial do líquido, maior será a sua molhabilidade na superfície (CRAGNELL *et al.*, 2014).

Para isso, estudos recentes resultaram em um maior interesse no uso de superfícies superhidrofóbicas visando reduzir os resíduos de alimentos líquidos (TORUN *et al.*, 2019) (ZHANG *et al.*, 2019). Diante disto, o objetivo deste trabalho consistiu em abordar os conceitos básicos de superhidrofobicidade. Em seguida, descrever como se dá o desenvolvimento desses sistemas voltados para uso alimentício, seus potenciais desafios para essa inovação e suas possíveis aplicações na indústria de alimentos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Realizar uma revisão de literatura acerca de conteúdos relacionados a superfícies superhidrofóbicas em geral e sua aplicação em embalagens alimentícias visando reduzir o desperdício, bem como seu potencial na indústria de alimentos e os desafios que permeiam seu desenvolvimento com produtos seguros para o meio ambiente e para a saúde dos seres humanos.

2.2. Objetivos específicos

- Apresentar a definição de sistemas superhidrofóbicos, ângulo de contato e molhabilidade;
- Relacionar os efeitos de superhidrofobicidade à baixa energia e rugosidade das superfícies;
- Expor os estudos mais recentes relacionados ao uso de sistemas superhidrofóbicos na indústria de alimentos;
- Enfatizar o problema mundial de desperdício de alimentos gerados pela sua retenção no interior das embalagens;
- Descrever os principais desafios dessa inovação tecnológica no setor alimentício;
- Indicar as aplicações em potencial que sistemas superhidrofóbicos proporcionam à indústria de alimentos.

3. METODOLOGIA

Para a composição deste trabalho foi realizada uma pesquisa utilizando, como majoritariamente, as bases de dados SCIENCE DIRECT e GOOGLE SCHOLAR para a coleta de artigos relacionados à sistemas superhidrofóbicos. A pesquisa foi realizada no período de julho a agosto de 2021 e foi constituída de 64 trabalhos científicos, sendo artigos, teses, dissertações e outros trabalhos de conclusão de curso. Para a apresentação de dados mais recentes, foi dada prioridade para artigos mais recentes (2014-2021), no entanto não foram dispensados estudos científicos nos demais anos que tinham relevância em suas informações. Para a pesquisa foram utilizadas palavras-chave principais, sendo *superhydrophobic systems*, *superhydrophobic coatings*, *food*, *food waste*, *carnauba wax*, *beeswax*.

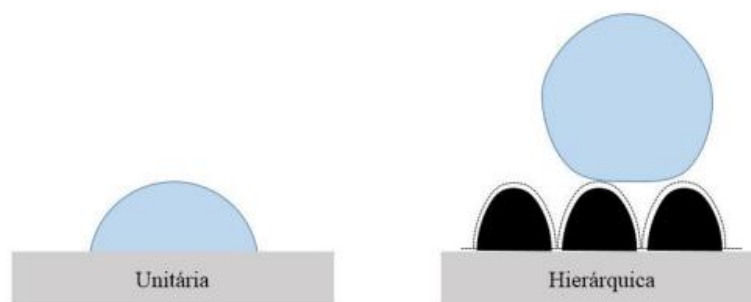
4. RESULTADOS

4.1. Superfícies superhidrofóbicas

As superfícies superhidrofóbicas presentes na natureza sempre despertaram interesse pelas suas propriedades de autolimpeza e baixa molhabilidade com água (LARANJEIRA, 2013). Porém, há pouco tempo, instituições de pesquisa, de ensino e indústrias vêm se dedicando em aprimorar seus conhecimentos acerca desse fenômeno de superhidrofobicidade que acontece em folhas de plantas, pena de patos e asas de insetos, com o intuito de reproduzir estruturas semelhantes de forma artificial (SILVA, 2018). A partir da alteração das características superficiais de alguns substratos se torna possível novas aplicações com propriedades melhoradas como mais resistência a corrosão de metais, o aumento da visibilidade em vidros em condições climáticas adversas, a conservação através de revestimentos em alimentos e em embalagens alimentícias visando o mínimo de desperdício e a obtenção de superfícies autolimpantes, superfícies livres de contaminantes (GLIER; TRINDADE, 2020).

Revestimentos superhidrofóbicos podem ser obtidos a partir de vários materiais e processos de produção (VIECHINESKI, 2015). A característica principal para esse tipo de superfície é ter um ângulo de contato com a água igual ou maior que 150° . Para serem produzidas de forma artificial, as estruturas das superfícies se baseiam em dois tipos de tratamento: são criadas estruturas hierárquicas, sendo micro e nanoestruturas, ou há a modificação química da superfície estruturada hierárquica com solventes de baixa energia de superfície (Figura 1) (LIMA, 2017). Porém, muitos estudos já mostraram a eficiência da combinação dos dois tratamentos. Portanto, para a obtenção de ângulos de contato com valores tão elevados é necessário ter uma rugosidade superficial na escala de micro ou nano e deve haver uma alteração estrutural na superfície com substâncias químicas com baixa energia de superfície (ZHANG; LV, 2015) (ISAKOV *et al.*, 2020).

Figura 1 - Estruturas naturais unitária e hierárquica, respectivamente.

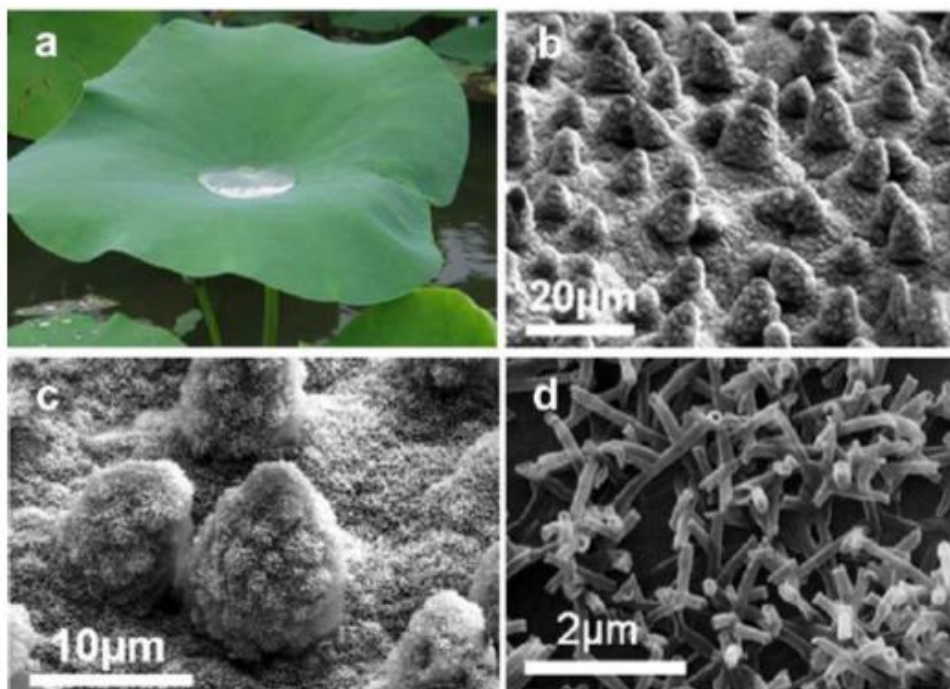


Fonte: (LIMA, 2017)

Em animais e em plantas, superfícies superhidrofóbicas são bem comuns, a baixa molhabilidade proporciona repelência a água e o mecanismo de autolimpeza. Esse controle de molhamento nas superfícies pode proporcionar uma variedade de propriedades interessantes para várias aplicações (SOARES, 2014). Embora, sua complexidade demande conhecimento em diversas áreas como física, química, ciência dos materiais e nanotecnologia (LARANJEIRA, 2013).

Um exemplo clássico de superfície superhidrofóbica com o comportamento autolimpante é as folhas da planta de nenúfar (flor de lótus), essa propriedade se deve à união de cristais de cera microscópicos que lhes conferem baixa energia de superfície e uma estrutura rugosa em dupla escala, micrométrica e nanométrica, na sua superfície. Guo, Liu e Su (2011), em sua pesquisa, analisaram e confirmaram que a estrutura hierárquica das folhas de lótus era formada por texturas uniformes de saliências e vales, com presença de ceras hidrofóbicas, como observado na Figura 2.

Figura 2 – (a) Folha de Lótus: comportamento autolimpante; (b) microestrutura; (c) protusões; (d) ceras tubulares sobre as protusões.

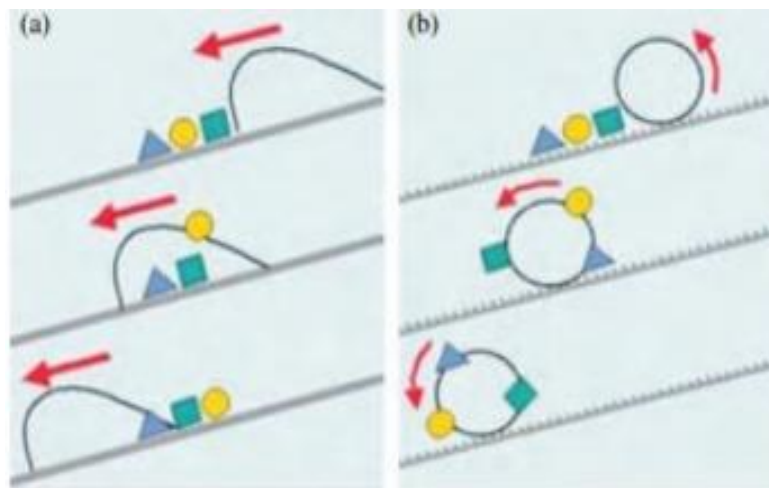


Fonte: (Li et al., 2017)

A capacidade de se manterem limpas mesmo em ambientes de extremas sujidades se deve à capacidade das gotas de água rolaem arrastando partículas existentes na

superfície (Figura 3). Ao entrar em contato com uma pequena área superficial, a gota de água sofre elevação da sua tensão superficial fazendo com que o ângulo de contato com a superfície da folha seja bastante alto. Isso se deve à nano rugosidade presente na folha. Desta forma, a superfície se mantém sempre limpa e seca (FERREIRA, 2013).

Figura 3 - Esquema que representa uma superfície hidrofóbica com deslizamento de água. (a) Deslizamento de água sem carregar consigo resíduos da superfície; (b) Efeito autolimpante sobre uma superfície super-hidrofóbica.



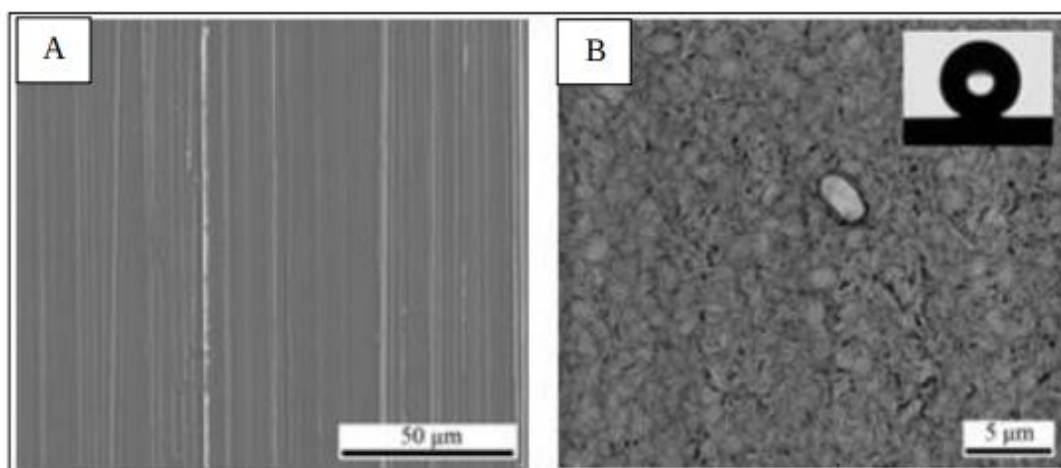
Fonte: (LARANJEIRA, 2013)

Na Figura 3a está representado uma superfície hidrofóbica na qual a gota de água possui maior interação com a superfície do que com os resíduos. Diferentemente do que ocorre com a gota de água rolando na superfície superhidrofóbica, que possui interação com as partículas presentes na superfície, caracterizando o mecanismo de autolimpeza (Figura 3b).

A superhidrofobicidade surge através da combinação da estrutura química da superfície com os seus constituintes aliada à rugosidade das superfícies (LARANJEIRA, 2013). Com os avanços na ciência, cada vez mais se torna possível desvendar e compreender a complexidade dos sistemas de formação de superfícies superhidrofóbicas. Diferentes métodos já foram utilizados para formar superfícies com a capacidade de repelência a água, tais como litografia de superfícies, impressão térmica (LIM *et al.*, 2020), moldes rugosos, eletrodeposição (FOROOSHANI; ALIOFKHAZRAEI; BAGHERI, 2019), eletrofição (ATTIA *et al.*, 2018), deposição química, deposição por sol-gel (JIANG *et al.*, 2016), deposição camada a camada, dentre outros. Muitos destes

métodos são utilizados para produzir superfícies superhidrofóbicas similares as que ocorrem na natureza, tendo como base a química e rugosidade das superfícies. Silva (2018) desenvolveu um revestimento superhidrofóbico em liga de alumínio para aplicações de autolimpeza, anticorrosão e anti-biofouling pelo método de ataque químico ao substrato metálico para obtenção da rugosidade necessária. Após o ataque químico em solução de ácido clorídrico (2M), em tempos distintos, foi constatado que em 10 minutos de ataque ácido, a superfície metálica apresentou melhor uniformidade no tamanho dos diâmetros e sem a presença de zonas de interconecção. Essa afirmação foi confirmada com os valores de ângulos de contato avaliados, onde, neste mesmo tempo, os ângulos apresentados foram em média $161,26^\circ$, apresentando-se como superhidrofóbicos. Kang e Li (2017), em seu estudo sobre a superhidrofobicidade em liga de magnésio AZ31, utilizaram o método de eletrodeposição. Os corpos de prova foram imersos em uma solução etanólica de nitrato de cério (0,05M) com adição de ácido esteárico (0,1M) por 10 minutos e com voltagem de 10 V para a realização do método de eletrodeposição. Os resultados obtidos foram satisfatórios, pois houve a modificação da morfologia, inicialmente uma superfície lixada para a condição de superfície porosa, com ângulos de contato com média de $150,2^\circ$. Conforme mostrado na Figura 4, as superfícies da liga de magnésio, previamente polidas, eram lisas. Após a eletrodeposição por 10 min, pode-se observar o aparecimento de pequenas partículas em grande quantidade, tornando a superfície rugosa (Figura 4).

Figura 4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da liga de magnésio AZ31, superfície lixada (A); após procedimento de eletrodeposição (B).



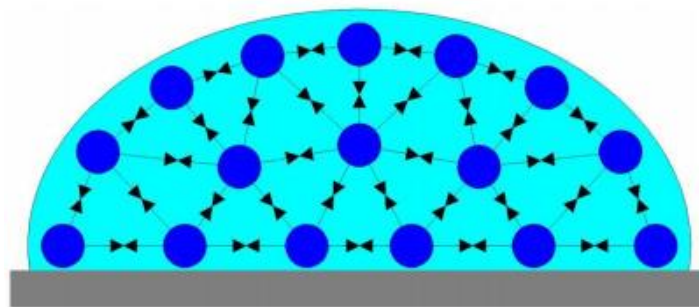
Fonte: KANG; LI, 2017

4.2. Ângulo de contato e molhabilidade

Ângulo de contato é um parâmetro que caracteriza a molhabilidade de uma superfície, ou seja, está relacionada a maneira com que um determinado líquido se espalha quando é depositado, na forma de gotas, sobre uma superfície (CARVALHO *et al.*, 2011). Esta é uma característica importante de superfícies sólidas e revestimentos e que deve ser considerada, pois está intimamente relacionada com estrutura química, a topografia da superfície e das propriedades do fluido que entrará em contato.

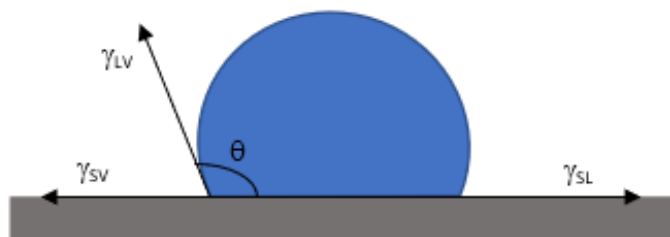
Teoricamente, a tensão superficial do líquido define a forma que uma gota irá assumir quando entrar em contato com uma superfície. Em um líquido puro, cada molécula que se encontra no interior é puxada por todas as suas direções pelas moléculas vizinhas, o que cria uma força líquida igual a zero. Porém, as moléculas que estão na superfície não possuem moléculas vizinhas em todo o seu redor para promover esse equilíbrio. O que ocorre é que essas moléculas são puxadas para o interior de suas vizinhas, dando origem a uma pressão interna que é responsável pela contração da área de superfície, pelo líquido, para manter uma menor energia livre de superfície (FERREIRA, 2013) (YUAN; LEE, 2013). A Figura 5 representa a tensão superficial em um líquido.

Figura 5 - Interpretação da tensão superficial de um líquido e das forças internas de ligação entre as moléculas que formam uma energia de superfície baixa.



Fonte: (GLIER; TRINDADE, 2020)

De acordo com Zancan (2017), o ângulo de contato é definido no ponto em que se encontram as três fases envolvidas no processo (sólido, líquido e vapor), utilizando-se de uma reta tangente à interface líquido-vapor e uma reta sobre a interface sólido-vapor, de modo que o ângulo de contato é a diferença de angulação entre essas retas, representado na Figura 6.

Figura 6: Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida

Fonte: Autor (2021)

O equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida foi estabelecido por Thomas Young, há pelo menos 200 anos atrás, assim como a equação para determinar o ângulo de contato (Equação 1).

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Equação 1}$$

Onde “ γ_{SV} ” é a tensão superficial do sólido, “ γ_{LV} ” a tensão superficial do líquido, “ γ_{SL} ” a tensão superficial da interação interfacial líquido-sólido e “ θ ” o ângulo de contato.

Se a tensão de superfície do sólido em equilíbrio com o vapor for superior a tensão superficial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$), o $\cos \theta$ será positivo e o ângulo de contato será menor que 90° , caracterizando como sendo uma superfície hidrofílica, onde o líquido molha parcialmente a superfície. Inversamente, quando ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$), os valores de $\cos \theta$ são negativos e o ângulo de contato será superior a 90° , caracterizando como uma superfície hidrofóbica, onde o líquido não molha o sólido. No caso de situações muito extremas têm-se as superhidrofílicas, tendo ângulos menores que 10° , e as superfícies superhidrofóbicas, com ângulos superiores a 150° (FERREIRA, 2013).

A tabela 1 mostra a tendência de formato das gotas de acordo com os ângulos formados em cada tipo de superfície.

Tabela 1 - O comportamento da molhabilidade de uma superfície de acordo com o valor do ângulo de contato.

Superfícies	Superhidrofílicas	Hidrofílicas	Hidrofóbicas	Superhidrofóbicas
Formato da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Fonte: Autor (2021)

4.2.1. Energia de superfície

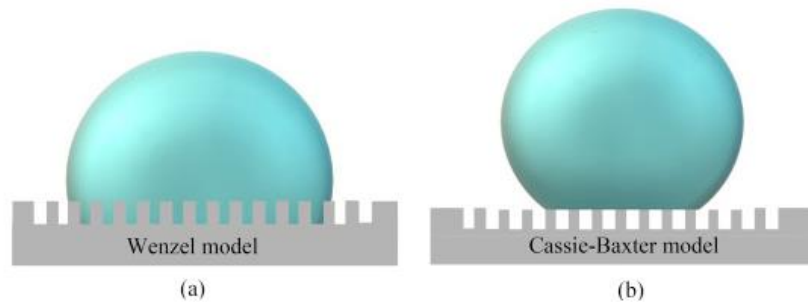
Como citado anteriormente, a definição de tensão superficial, medida em Newton por metro (N/m), de um líquido pode ser explicada quando átomos e moléculas, movendo-se livremente, se posicionam ocupando espaços onde há menor energia potencial. Essa menor energia potencial é gerada quando forças (atrativas e repulsivas) estejam em equilíbrio em todas as direções, entretanto, estes átomos e moléculas superficiais não possuem todas as suas forças estabilizadas, apenas aquelas que são dirigidas para o interior (Figura 2) (BURKARTER, 2010). Esse comportamento em regiões superficiais resulta em um excesso de energia e a somatória delas torna-se uma propriedade termodinâmica denominada como energia livre de superfície. E é a partir dessa propriedade que os fenômenos de molhabilidade e adesão em superfícies ocorrem, pois estão diretamente ligados a energia livre superficial (KEHRWALD, 2009).

Em muitos estudos, tensão superficial e energia livre de superfícies são termos utilizados como sendo os mesmos. Todavia, a tensão superficial é utilizada quando nos referimos para sistemas líquidos e energia livre superficial, para sistemas sólidos (JUSTINO, 2016).

4.2.2. Influência da rugosidade no ângulo de contato

A molhabilidade de uma superfície pode ser configurada em dois padrões estáveis diferentes, as que são quimicamente homogêneas, relacionado com a equação de Wenzel, e as que possuem composição química variável, que se aplica a equação Cassie- Baxter (CARNEIRO, 2017). Sendo a rugosidade da superfície ilustrada como pilares ou saliências (Figura 7), temos que para a aplicação da equação de Wenzel deve-se considerar que a queda do líquido enche as fendas da rugosidade e quando as bolhas de ar ficam presas nas fendas e por baixo do líquido, a equação Cassie-Baxter pode ser então aplicada (YAN; GAO; BARTHLOTT, 2011). A superfície da folha de lótus é um exemplo de superhidrofobicidade no estado de Cassie-Baxter.

Figura 7 – Padrões distintos de molhamento de uma superfície: estado homogêneo (a) e o estado heterogêneo (b).



Fonte: (GHASEMI; NIAKOUSARI, 2020)

4.2.2.1. Modelo de Wenzel

Robert N. Wenzel, em seu estudo, publicado há mais de 80 anos, conseguiu contribuir fortemente no que diz respeito a rugosidade do material e sua influência na molhabilidade das superfícies. Suas observações foram importantes para afirmar que a rugosidade tem uma ação de potencializar as propriedades de molhabilidade, ou seja, com o aumento da rugosidade, superfícies hidrofóbicas são capazes de aumentar sua hidrofobicidade, ocorrendo o mesmo com as superfícies hidrofílicas (WENZEL, 1936) (ZANCAN, 2017).

O modelo de Wenzel somente pode ser aplicado para interfaces sólido-líquido homogêneas e avalia o ângulo de contato, descrito pela equação de Young, sobre uma superfície rugosa considerando um breve espalhamento da gota (MANOHARAN; BHATTACHARYA, 2019). Sabe-se que o líquido pode adentrar nas ranhuras da superfície rugosa (Figura 7), isso torna a área de interação entre líquido e sólido maior do que de uma superfície lisa. O que determina esse acúmulo no molhamento é o fator de rugosidade, que se configura como sendo a razão entre a área real (A_R) da superfície sólida e a área aparente (A), totalmente lisa, demonstrado na equação a seguir:

$$r = \frac{A_r}{A} \geq 1 \quad \text{Equação 2}$$

Para superfícies totalmente lisas, $r = 1$, e para uma superfície rugosa, $r > 1$, pois a área real sempre será maior que a área aparente. Logo, Wenzel estabelece o ângulo de contato de uma superfície rugosa de acordo com a equação 3, uma correção à equação de Young.

$$\cos \theta_W = \frac{r(Y_{SV} - Y_{SL})}{Y_{LV}} \quad \text{Equação 3}$$

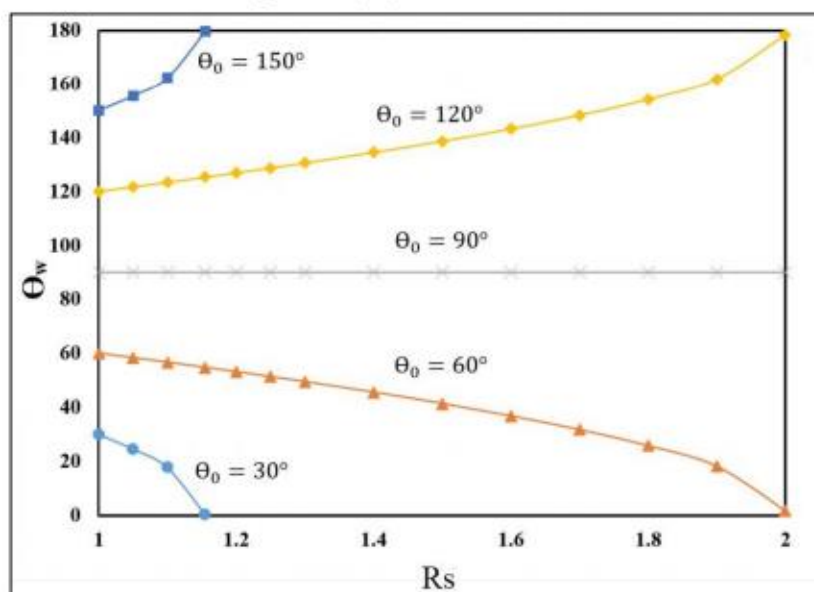
Ou, fazendo a comparação com equação de Young.

$$\cos \theta_W = r \cos \theta \quad \text{Equação 4}$$

Onde θ_W é o ângulo de contato aparente de Wenzel.

Como o fator de rugosidade r tem o efeito de amplificação da química da superfície, isto é, induzir tanto o caráter hidrofílico como o hidrofóbico, podemos observar na figura abaixo essa correlação entre o ângulo de contato de Wenzel e a natureza da superfície rugosa.

Figura 8 – Correlação entre o ângulo de contato de Wenzel (θ_W) e a natureza da superfície em função do fator de rugosidade (Rs).



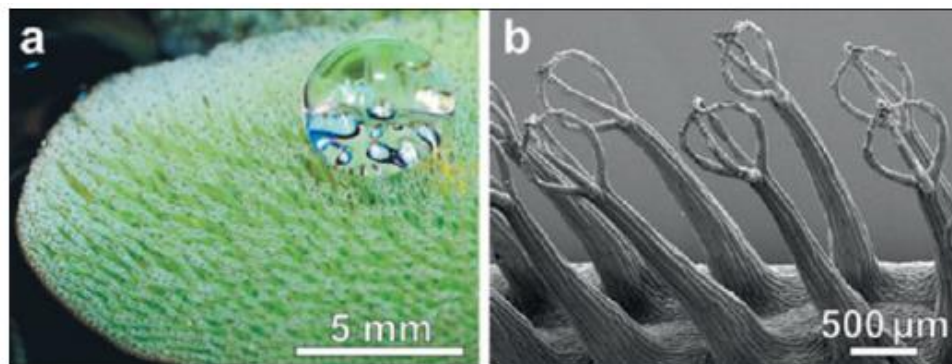
Fonte: MORTAZAVI; KHONSARI, 2017

4.2.2.2. Modelo de Cassie-Baxter

No estado heterogêneo, o modelo de Cassie-Baxter, a gota não contorna toda a superfície, mas se deposita nas extremidades da rugosidade, deixando os vales preenchidos por porções de ar entre a gota e a superfície sólida, como ilustrado na figura 7b (CASSIE; BAXTER, 1944) (HOCHUDT, 2019).

Na natureza, as folhas da samambaia *Salvinia molesta* possuem superhidrofobicidade de acordo com o modelo Cassie-Baxter. Essa propriedade se deve à complexidade de sua estrutura, que é capaz de aprisionar o ar abaixo da gota d'água por dias ou meses. Mesmo apresentando componentes com comportamento hidrofílico em sua superfície, exibe a superhidrofobicidade. Isso ocorre uma vez que essas terminações fixam uma camada ar-líquido em toda a superfície de contato (RAMOS, 2011). Na figura 9, podemos observar a gota d'água suspensa pelos nanopelos, que formam estruturas na parte superior conhecidas como “batedores de ovos”. As células superiores que entram em contato com as gotas possuem caráter hidrofílico. Contudo, o restante do corpo e da superfície da folha são hidrofóbicos, pois são cobertos com ceras em forma de bastonetes perpendiculares à superfície (MAYSER et al., 2014).

Figura 9 - Folha de *Salvinia molesta* flutuando na água e com uma gota d'água esférica em sua superfície superhidrofóbica (a); nanopelos hidrofóbicos complexos em formato de “batedor de ovos” (b).



Fonte: (MAYSER et al., 2014)

Neste caso, o campo de interação entre a superfície com o líquido constitui-se de duas fases, líquido-sólido e líquido-vapor, onde cada uma delas contribui com um ângulo de contato diferente. Dessa forma, o ângulo de contato aparente é formado pela soma das contribuições das duas fases, como demonstrado na equação 5 (FERREIRA, 2013) (SACILOTTO, 2015).

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad \text{Equação 5}$$

Onde θ_{CB} representa o ângulo de contato aparente de Cassie-Baxter, e f_1 e θ_1 e f_2 e θ_2 são as frações de superfície e ângulos de contato da fase 1 e da fase 2, respectivamente. Levando em consideração que a gota do líquido, em uma região

hidrofóbica, entra em contato direto com a superfície e o ar que está concentrado entre as rugosidades, então o ângulo de contato para o ar é igual a 180° . Logo, se f_2 representa a fração de ar com que o líquido interage, a partir da equação 5, temos que:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cdot \cos \theta_1 - f_2 \quad \text{Equação 6}$$

E, sabendo que f_1 e f_2 equivalem as frações que constituem a superfície e que possuem os respectivos ângulos θ_1 e θ_2 , neste caso, $f_1 + f_2 = 1$, então:

$$\cos \theta_{CB} = f(1 + \cos \theta) - 1 \quad \text{Equação 7}$$

Onde f representa fração total da superfície com a qual a gota interage.

Quando o comportamento da gota aponta para o modelo de Cassie-Baxter, ela terá o seu rolamento facilitado por conta da pequena área de contato entre ela e a superfície sólida (SACILOTTO, 2015).

4.3. Sistemas superhidrofóbicos: inovação na Ciência e Tecnologia de Alimentos

4.3.1. Revestimentos superhidrofóbicos aplicados em embalagens de alimentos.

Em busca de inovação, as pesquisas sobre desenvolvimento e formas de aplicação de embalagens mais tecnológicas, e que atinjam as expectativas do mercado e dos consumidores, têm aumentado. Ao desenvolver uma nova embalagem, naturalmente utilizavam-se materiais que tivessem uma interação mínima ou nenhuma com o produto acondicionado a fim de evitar interferências na sua qualidade. No entanto, nessa perspectiva tecnológica, esse conceito de “mínima interação” com o produto vem se transformando e dando abertura à evolução de embalagens que atuem interagindo, de forma desejável, com os alimentos (FREIRE *et al.*, 2020).

A diminuição na molhabilidade de superfícies sólidas é um assunto de interesse, no que diz respeito a funcionalidade e praticidade de embalagens, que vem atraindo cada vez mais atenção (OLIVEIRA; MOTTIN, 2014). A utilização de revestimentos superhidrofóbicos em embalagens alimentícias visa o aumento da sua eficiência e permite que os alimentos escorram livremente, garantindo que não haja a sua retenção e o consumidor utilize totalmente a quantidade contida, evitando o desperdício de alimentos. Além disso, essa modificação facilita os processos de reciclagem, uma vez que não seria necessária a lavagem inicial.

Atualmente, na indústria, as superfícies superhidrofóbicas são produzidas a partir de materiais sintéticos fluorados. Entretanto, com as crescentes preocupações levantadas a partir dos seus impactos negativos no meio ambiente e na saúde humana, os pesquisadores estão buscando novas rotas mais seguras e livres de flúor para a obtenção de micro/nanoestruturas de superfície e diminuição da energia de superfície (MILIONIS *et. al.*, 2015) (GHASEMLOU *et. al.*, 2019).

Para o desenvolvimento de revestimentos não molháveis aplicados nas embalagens alimentícias, deve-se ter como prioridade a segurança, uma vez que entrarão em contato com o alimento (SHEN *et al.*, 2020). Podem ser produzidos a partir de uma mistura de um composto apolar e um solvente que sejam aprovados pela FDA (Food and Drug Administration) dos EUA. Podem ser preparados utilizando diferentes ceras de uso alimentício, como cera de abelha, parafina ou cera de carnaúba, por exemplo. Além disto, acredita-se que os revestimentos com alta hidrofobicidade apresentem uma vasta aplicabilidade, não somente como anti-adesão de alimentos líquidos, mas preservação de frutas e anti-bioadesão (ZHAO; HU; ZHANG, 2018).

Embora, produzir revestimentos superhidrofóbicos para fins alimentícios seja um desafio, pois os materiais necessitam ser atóxicos para o corpo humano, nos últimos anos, o crescimento no número de estudos sobre as aplicações desses revestimentos na vida diária tem chamado atenção. A grande maioria utiliza processos simples, de baixo custo e de etapa única, combinando solventes com baixa energia de superfície e ceras alimentícias para obtenção da propriedade de autolimpeza das embalagens, ou seja, a fácil remoção de líquidos consumidos diariamente, como sucos, refrigerantes, leite, mel, geleia e iogurte (WANG *et. al.*, 2016). Na tabela abaixo estão apresentados alguns estudos atuais realizados e suas principais matérias primas.

Tabela 2 – Relação de alguns estudos mais atuais sobre a aplicação de revestimentos superhidrofóbicos em superfícies para fins alimentícios.

Referências	Descrição
(ZHAO; HU; ZHANG, 2018)	Quatro formulações diferentes de revestimentos superhidrofóbicos, sendo de parafina, cera de abelha, cera de carnaúba e cera microcristalina, utilizando como solvente o etanol.

(WANG; GUO; LIU, 2019)	Revestimentos superhidrofóbicos com eficácia a longo prazo e resistência a abrasão, produzidos através da combinação de ceras de abelha e de carnaúba e lubrificantes comestíveis, óleo de soja e oleato de etila.
(ZHANG <i>et al.</i> , 2019)	Revestimento superhidrofóbico produzido a partir da combinação de lignina, extraída dos grãos de café, e cera de abelha, tendo como solventes a acetona e o n-hexano.
(SHEN <i>et al.</i> , 2020)	Revestimento superhidrofóbico fabricado a partir da cera de soja comestível, tendo como solvente o etanol
(WANG; HUANG; GUO, 2020)	Revestimento superhidrofóbico fabricado através da combinação de revestimento de cera de abelha, pectina e membrana de cutina reciclada de resíduos de tomate, com propriedades melhorada de adesão e a capacidade de bloqueio do vapor de água.
(LI, Juling <i>et al.</i> , 2021)	Nanofilme produzido com lisozima e cisteína para uma melhor adesão às superfícies e revestido com cera de carnaúba para atingir a superhidrofobicidade. A superfície superhidrofóbica foi capaz de repelir a adsorção de água, a aderência de alimentos líquidos e biofluidos altamente viscosos (sangue e urina).
(WANG, Taoran; ZHAO, 2021)	Revestimentos superhidrofóbicos de camada dupla preparados por meio de

um método de fundição em duas etapas e por pulverização. As superfícies foram compostas por revestimento de cera de abelha e cera de candelila e uma camada suporte de zeína e carbonato de cálcio precipitado e nanofibras de celulose como aglutinante.

Fonte: Autor (2021)

4.3.1. Desperdício de alimentos: impactos e prejuízos gerados

O Brasil é um dos países que mais desperdiçam alimentos no mundo, sendo cerca de 35% da produção desperdiçada anualmente (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2015). Em 2018, a BASF, uma empresa química alemã, publicou um estudo sobre as consequências desastrosas das perdas e dos desperdícios de alimentos no Brasil, e concluíram que o que contribui para essa situação são as falhas nas legislações, hábitos culturais e a falta de consciência da população (SANTOS *et al.*, 2020).

Diferentemente das perdas, que são inerentes a produção, a pós-colheita e ao processamento dos alimentos, o desperdício pode ser descrito como o descarte de produtos alimentícios aptos para o consumo de forma intencional, ou seja, resulta do comportamento do ser humano (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2013). Os brasileiros desperdiçam 20% dos alimentos que compram semanalmente, o equivalente a aproximadamente US\$ 1 bilhão por ano, o suficiente para alimentar 500 mil famílias (OLIVEIRA; MOTTIN, 2014).

O descarte de produtos que ainda estão aptos para o consumo gera prejuízos econômicos para o consumidor, além do desperdício dos recursos naturais utilizados para sua produção. Por exemplo, os resíduos de produtos que ficam dentro das embalagens e, consequentemente, não são consumidos. Estudos mostram que estes casos somam 15% do desperdício (WANG; GUO; LIU, 2019). Desta forma, devem ser consideradas alternativas legais que considerem o melhor planejamento entre criação de produtos e sua utilização, ou incentivem o consumo consciente.

Produtos com alta viscosidade necessitam de mecanismos que facilitem sua evasão, porém, o uso de tampas ou bombas de sucção aumentam significativamente seu valor, uma vez que há o custo com materiais e pelas dimensões maiores, aumentam os custos de transporte e estocagem (OLIVEIRA; MOTTIN, 2014). Diante disso, pensar na

aplicação de revestimentos superhidrofóbicos no interior de embalagens alimentícias é uma alternativa a ser considerada, pois reduziria custos dos produtos, bem como atenderia a expectativa do consumidor em consumir todo o produto que ele investiu seu dinheiro.

Um outro problema vinculado ao desperdício gerado pela retenção do produto é a reciclagem das embalagens. Em grande parte, há uma lavagem incorreta que gera odores característicos, em embalagens de resíduos inflamáveis é necessário o uso de solventes específicos que, muitas vezes, não são de fácil acesso a todos e a ocorrência de vazamentos de óleos e agrotóxicos retidos nas embalagens que prejudicam o meio ambiente.

Diante do exposto, o desperdício de líquidos residuais como leite, mel ou iogurte e outros problemas atrelados a isto tem chamado a atenção de pesquisadores do mundo inteiro (LI *et al.*, 2018). Embora, os estudiosos afirmem que o investimento em pesquisas em busca de amenizar os desperdícios sejam altos, os benefícios e as eficiências serão bem maiores. Logo, visando o bem estar do consumidor e do meio ambiente, o fomento à pesquisas de inovações tecnológicas como o uso de revestimentos superhidrofóbicos alimentícios que inibam e reduzam a possibilidade de aderência de líquidos é fundamental.

4.3.2. Desafios da aplicação de superfícies superhidrofóbicas na Ciência e Tecnologia de Alimentos.

A demanda por revestimentos super-hidrofóbicos está aumentando, e esse assunto pode ser talvez considerado como um dos mais provocadores e difíceis na ciência dos materiais (LATTHE *et al.*, 2014). Quando este conceito e prática são introduzidos no campo da Ciência, Tecnologia e Engenharia de alimentos, há a necessidade do uso de materiais atóxicos e ecologicamente corretos. No entanto, as inovações em materiais repelentes de líquidos, mesmo com sucesso em termos de aplicação, grande parte não pode ser utilizada por serem classificadas como incompatível com alimentos.

Nos últimos anos, estudos sobre desenvolvimento de revestimentos superhidrofóbicos biodegradáveis foram realizados, entretanto, não são apropriados para o uso de alimentos. Por exemplo, Milionis, Ruffilli e Bayer (2014) estudaram os efeitos de revestimentos de nanocompósitos super-hidrofóbicos biodegradáveis formados pela combinação de um termoplástico à base de amido com nano-sílica hidrofóbica e esporos de licopódio. No entanto, o solvente utilizado no meio foi o clorofórmio, que é considerado nocivo à saúde.

Além disso, após alcançar a superhidrofobicidade utilizando materiais permitidos para o uso em alimentos, o desafio maior é a permanência dessa propriedade por longos períodos, quando em contato com meio ácidos ou básicos, a durabilidade mecânica e resistência a arranhões (LATTHE *et al.*, 2014). Além disso, uma grande parte das técnicas são compostas por várias etapas, tornando-se um processo oneroso para a indústria.

Até o momento, o uso de ceras comestíveis é a melhor opção encontrada para a aplicação em alimentos, pois são capazes de modificar os substratos atribuindo-lhes propriedades hidrofóbicas. Entretanto, para garantir a superhidrofobicidade das superfícies, as ceras precisam trabalhar em conjunto com solventes. A cera de abelha, composta principalmente de ésteres de palmitato, palmitoleato e oleato, possui longas cadeias com hidrocarbonetos e grupos metil que a configuram como excelente modificador hidrofóbico. Já a cera de carnaúba é comumente utilizada para estender a vida útil de frutas, pois possui barreira contra a umidade e compatibilidade com alimento. É formada por ésteres de ácidos graxo, álcoois livres, ácidos e hidrocarbonetos (HUTTON-PRAGER *et al.*, 2021)

4.3.3. Aplicações da tecnologia de sistemas superhidrofóbicos: progressos na indústria de alimentos.

Por apresentar inúmeras aplicações práticas quanto a repelência à água, o desenvolvimento de sistemas superhidrofóbicos têm atraído um interesse cada vez mais crescente. No entanto, quanto a aplicação de tais superfícies na área alimentícia, os números de pesquisas ficam para trás. Sendo assim, serão listadas abaixo as possíveis aplicações promissoras de sistemas superhidrofóbicos na indústria de alimentos.

4.3.3.1. Antibacteriano e Anti-incrustante

No setor de alimentos é muito comum haver surtos de doenças transmitidas por alimentos decorrentes da proliferação de microorganismos prejudiciais à saúde humana (OH *et al.*, 2019). Uma das causas destes problemas é a falta de higiene e higienização inadequada dos ambientes, pois limpá-los requer tempo, esforço e muito dinheiro (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015).

Como forma de minimizar esses problemas e proporcionar maior segurança e preservação de alimentos, pesquisadores têm estudado a influência da aplicação de materiais com supermolhabilidade que impeçam ou reduzam a aderência de

microorganismos, a formação de biofilme e as incrustações em superfícies de contato direto com o alimento, como equipamentos ou bancadas, além de eliminar vários alimentos semissólidos, por exemplo, clara de ovo, massa ou iogurte, que levam a proliferação de microorganismos (GHASEMI; NIAKOUSARI, 2020). Oh *et al.* (2019) avaliaram a modificação de superfícies de alumínio por nanotexturização e modificação química com grupos funcionais apolares e mostraram que a superfície teve uma redução de 99,0% na adesão da carga microbiana aplicada quando comparada à superfície controle. Além disso, afirmaram que o método de modificação para superfície superhidrofóbica pode ser aplicado a superfícies metálicas de contato com alimentos.

4.3.3.2. Redução de arrasto

As superfícies superhidrofóbicas podem reduzir a força de atrito exercida de forma contrária ao movimento do fluido no tubo e depende da velocidade, tipo de fluxo e da sua viscosidade. Isso ocorre pela formação de espaços de ar entre o substrato e a interface do líquido (LIRAVI *et al.*, 2020).

Para as indústrias alimentícias, a redução no arrasto dos fluidos é importante, pois facilita o fluxo contínuo dos fluidos, ou seja, uma menor quantidade de energia será requerida pelas bombas para superar o atrito formado pelas paredes do tubo. Dessa forma, dutos de processamento superhidrofóbicos atuam na redução do arrasto e do consumo de combustíveis e, conseqüentemente, na redução significativa de custos.

4.3.3.3. Antiembaçante

O embaçamento gerado pelo vapor de água condensado em pequenas gotas impede a inteira visualização do produto, mas também eleva a proliferação microbiana. Isso dificulta que o consumidor possa avaliar o produto quanto ao seu frescor e estágio de maturação.

Diante disto, há um grande interesse por projetar embalagens de alimentos com propriedades antiembaçantes, pois não se trata apenas de um pequeno inconveniente, mas afeta fortemente seu desempenho óptico, uma vez que reduz a capacidade de transmissão de luz e prejudica a estética da embalagem e suas condições higiênicas e de segurança. A aplicação de sistemas superhidrofóbicos com esse intuito tem sido detalhado por Durán e Laroche (2019). Filmes antiembaçantes produzidos com materiais poliméricos, como

polipropileno, ácido polilático, politetrafluoroetileno e polietileno de baixa densidade já podem ser encontrados em lojas comerciais.

4.3.3.4. Separação óleo-água

Atualmente, com a intensa produção de indústrias de diversos setores, grandes volumes de águas residuais oleosas são produzidos. O tratamento de água residuais é bastante importante pelo efeito prejudicial sobre o meio ambiente e a saúde humana que esses efluentes apresentam. Entretanto, essa etapa de tratamento é ainda desafiadora, portanto, materiais inovadores que possuem essa finalidade têm atraído bastante atenção (LI *et al.*, 2019).

Por se tratar de um grande poluente, a solução para efluentes oleosos necessita da utilização de materiais biodegradáveis ou ecológicos. No entanto, a grande maioria de revestimentos superhidrofóbicos são produzidos com componentes inorgânicos não degradáveis e reagentes derivados do flúor. Wang *et al.* (2021) avaliaram a ação superhidrofóbica de um revestimento biodegradável formado de nanopartículas de amido e mostraram sua eficiência autolimpante e de separação de óleo e água.

No campo da indústria de alimentos, revestimentos superhidrofóbicos com essa finalidade poderiam ser aplicados em diferentes atividades. Como extração líquido-líquido, purificação de óleos, pervaporação (SILVESTRE; BALDASSO; TESSARO, 2020) e cromatografia.

4.3.3.5. Anticorrosivo

O aprofundamento sobre superfícies capazes de repelir a água cria grandes oportunidades na área de inibição de corrosão de metais e ligas. Dos diversos efeitos que revestimentos superhidrofóbicos possuem quando aplicado em superfícies, um deles é o anticorrosivo. A sua aplicação permite o retardo da quebra da camada de óxido dos metais e, assim, evita que a superfície do metal por baixo sofra corrosão (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015).

Contudo, existe uma demanda maior por estudos que relacionem a capacidade anticorrosiva quando aplicada em materiais amplamente utilizados na indústria de alimentos, como o aço inoxidável, cobre, ferro e alumínio, visto que a maior parte de estudos avaliam os efeitos superhidrofóbicos anticorrosivos utilizando como tratamento

materiais impossibilitados de entrar em contato com alimentos (GHASEMI; NIAKOUSARI, 2020)

5. CONCLUSÃO

Nesta revisão, foi apresentado o progresso alcançado no desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas. Basicamente, para se produzir artificialmente superfícies com alta repelência à água é necessário criar rugosidade a partir de estruturas hierárquicas, sendo micro e nanoestruturas, e haver a modificação química da superfície com solventes de baixa energia de superfície. Uma ampla gama de aplicações em diversas áreas é possível devido as diversas propriedades das superfícies superhidrofóbicas, como antiaderência, autolimpante, antiembaçante, dentre muitas outras.

Como abordado, o problema do desperdício de alimentos retidos nas embalagens gera um acúmulo de consequências enormes em vários âmbitos, social quando se refere ao desperdício em si, ambiental pela dificuldade gerada para reciclar uma embalagem com uma certa quantidade de produto contido, além de possíveis contaminações, e o econômico quando se joga fora um produto sem consumi-lo inteiramente vai também o dinheiro que foi investido nele pelo consumidor e em toda a sua cadeia de produção. Para isso, pesquisadores e cientistas consideram a aplicação de revestimentos com propriedade superhidrofóbica nas embalagens de alimentos uma das vertentes para amenizar os impactos deste problema. Porém, é um desafio pelo fato de ser indispensável a utilização de produtos químicos que não sejam perigosos para o meio ambiente e para os seres humanos.

Pesquisas recentes mostram a eficácia de repelência de líquidos em revestimentos superhidrofóbicos produzidos com materiais ecologicamente corretos e comestíveis, principalmente as ceras comestíveis. Além disso, inspira a busca por inovações tecnológicas em outras áreas da Engenharia de Alimentos, possibilitando seu uso como antibacteriano, anti-incrustante, antiarrasto, antiembaçante, anticorrosivo e separador de óleo e água. Entretanto, o sucesso alcançado se limita à escala laboratorial e sua aplicação em grande escala pode ser ineficaz por vários motivos, levando a baixa durabilidade mecânica e resistência a arranhões. Desta forma, nas próximas pesquisas questões como estas precisam ser abordadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATTIA, Hadi; JOHNSON, Daniel J.; WRIGHT, Chris J.; HILAL, Nidal. Robust superhydrophobic electrospun membrane fabricated by combination of electrospinning and electrospraying techniques for air gap membrane distillation. **Desalination**, vol. 446, p. 70–82, 15 Nov. 2018.
- BURKARTER, Ezequiel. **Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno**. 2010. 138 f. Tese – Universidade Federal do Paraná, 2010.
- CARNEIRO, ANDREIA ROCHA CANELLA. **Desenvolvimento De Superfícies Super-Hidrofóbicas E Oleofóbicas Em Liga De Alumínio Através Da Deposição De Recobrimentos Sol-Gel**. 2017. 84 f. Dissertação – Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- CARVALHO, Giorge França Gomes de; BICALHO, ; Elton da Silva; FERREIRA, Marcelo da Costa; GUIMARÃES, João Emmanuel Ribeiro. DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DE GOTAS EM DIFERENTES SUPERFÍCIES FOLIARES. 2011. **Congresso Brasileiro de Fitossanidade [...]**. Jaboticabal: [s. n.], 2011. p. 816–819.
- CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Trans. Faraday Soc.**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 546–551, 1944.
- CRAGNELL, Carolina; HANSSON, Kristina; ANDERSSON, Thorbjörn; JÖNSSON, Bengt; SKEPÖ, Marie. Underlying mechanisms behind adhesion of fermented milk to packaging surfaces. **Journal of Food Engineering**, vol. 130, p. 52–59, 2014.
- DURÁN, Iván Rodríguez; LAROCHE, Gaétan. Current trends, challenges, and perspectives of anti-fogging technology: Surface and material design, fabrication strategies, and beyond. **Progress in Materials Science**, vol. 99, no. August 2018, p. 106–186, 2019.
- FERREIRA, Lúcia Marisa Vieira. **Revestimentos Hidrofóbicos**. 2013. 77 f. Dissertação – Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO. (2013). Food wastage footprint: Impacts on natural resources. Rome. Recuperado em 12 de junho de 2016, de <http://www.fao.org/docrep/018/i3347e/i3347e.pdf>

Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO. (2015). Food wastage footprint & climate change. Rome. Recuperado em 15 de maio de 2018, de <http://www.fao.org/3/a-bb144e.pdf>

FOROOSHANI, H. Mojiri; ALIOFKHAZRAEI, M.; BAGHERI, H. Fabrication of hierarchical dual structured (HDS) nickel surfaces and their corrosion behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 784, p. 556–573, 5 May 2019.

FREIRE, Bárbara Camila Firmino; RABELO, José Lucas Girão; MACÊDO, Renata Cristina Borges da Silva; SOARES, Karoline Mikaelle de Paiva. Inovações e atualidades em tecnologia de embalagens para alimentos: uma revisão. 2020. Produção científica e alternativas para o Meio Ambiente – Diálogos... Campina Grande: Realize Editora, 2020. p. 715-729.

FREITAS, Claisa Andréa Silva de; SOUSA, Paulo Henrique Machado de; SOARES, Denise Josino; SILVA, José Ytalo Gomes da; BENJAMIN, Stephen Rathinaraj; GUEDES, Maria Izabel Florindo. Carnauba wax uses in food – A review. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 291, p. 38-48, set. 2019.

GHASEMLOU, Mehran; DAVER, Fugen; IVANOVA, Elena P.; ADHIKARI, Benu. Bio-inspired sustainable and durable superhydrophobic materials: from nature to market. **Journal Of Materials Chemistry A**, [S.L.], v. 7, n. 28, p. 16643-16670, 2019.

GHASEMI, Abouzar; NIAKOUSARI, Mehrdad. Superwettability-based systems: Basic concepts, recent trends and future prospects for innovation in food engineering. **Trends in Food Science and Technology**, vol. 104, no. July, p. 27–36, 2020.

GLIER, Alex; TRINDADE, Rafael Sheer. O emprego de polímeros em revestimentos hidrofóbicos, super-hidrofóbicos e autolimpantes: uma revisão da literatura. **Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas**, vol. 21, no. 2, p. 59–74, 2020.

GUO, Zhiguang; LIU, Weimin; SU, Bao-lian. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 353, n. 2, p.335-355, jan. 2011.

HOCHUDT, MARCELO LAERT. **ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DAS MUDANÇAS TOPOGRÁFICAS E MOLHABILIDADES DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS SUBMETIDAS À DESGASTE ABRASIVO**. 2019. 117

f. Dissertação – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2019.

HUTTON-PRAGER, Brenda; ADENEKAN, Kolawole; SYPNEWSKI, Mitchell; SMITH, Andrew; MEADOWS, Mason; CALICDAN, Clarie. Hydrophobic development and mechanical properties of cellulose substrates supercritically impregnated with food-grade waxes. **Cellulose**, [S.L.], v. 28, n. 3, p. 1633-1646, 6 jan. 2021.

ISAKOV, Kirill; KAUPPINEN, Christoffer; FRANSSILA, Sami; LIPSANEN, Harri. Superhydrophobic Antireflection Coating on Glass Using Grass-like Alumina and Fluoropolymer. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 12, no. 44, p. 49957–49962, 2020.

JIANG, Zhenlin; FANG, Shuying; WANG, Chaosheng; WANG, Huaping; JI, Chengchang. Durable polyorganosiloxane superhydrophobic films with a hierarchical structure by sol-gel and heat treatment method. **Applied Surface Science**, vol. 390, p. 993–1001, 2016.

JUSTINO, Marco Antônio. **Desenvolvimento de superhidrofobicidade permanente em tecido têxtil utilizando nanopartículas de TiO₂ silanizadas**. 2016. 42 f. Monografia – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2016.

KANG, Z.; LI, W. Facile and fast fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy by one-step electrodeposition method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 50, p.50-56, 2017.

KEHRWALD, André Michel. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ENERGIA LIVRE SUPERFICIAL NA MOLHABILIDADE E ADESÃO DE REVESTIMENTOS À BASE DE FLUORSILANOS**. 2009. 91 f. Dissertação – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2009.

KREDER, Michael J.; ALVARENGA, Jack; KIM, Philseok; AIZENBERG, Joanna. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery?. **Nature Reviews Materials**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-15, jan. 2016.

LARANJEIRA, R. M. **Revestimentos super-hidrofóbicos anticongelantes e anticalcário**. 2013. 98 f. Dissertação – Universidade de Aveiro, 2013.

LATTHE, Sanjay; TERASHIMA, Chiaki; NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira.

Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf. **Molecules**, [S.L.], v. 19, n. 4, p. 4256-4283, 4 abr. 2014.

LI, Juling; TIAN, Juanhua; GAO, Yingtao; QIN, Rongrong; PI, Hemu; LI, Mengjie; YANG, Peng. All-natural superhydrophobic coating for packaging and blood-repelling materials. **Chemical Engineering Journal**, vol. 410, no. December 2020, p. 128347, 2021.

LI, Xipeng; CAO, Min; SHAN, Huiting; HANDAN TEZEL, F.; LI, Baoan. Facile and scalable fabrication of superhydrophobic and superoleophilic PDMS-co-PMHS coating on porous substrates for highly effective oil/water separation. **Chemical Engineering Journal**, vol. 358, no. June 2018, p. 1101–1113, 2019.

LI, Yao; BI, Jingran; WANG, Siqi; ZHANG, Tan; XU, Xiaomeng; WANG, Haitao; CHENG, Shasha; ZHU, Bei-Wei; TAN, Mingqian. Bio-inspired Edible Superhydrophobic Interface for Reducing Residual Liquid Food. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 66, n. 9, p. 2143-2150, 14 fev. 2018.

LIM, Chang Sheng; KUEH, Tze Cheng; SOH, Ai Kah; HUNG, Yew Mun. Engineered superhydrophilicity and superhydrophobicity of graphene-nanoplatelet coatings via thermal treatment. **Powder Technology**, [S.L.], v. 364, p. 88-97, mar. 2020.

LIMA, ARIANE APARECIDA DE. **ESTUDO DE REVESTIMENTO HIDROFÓBICO SOBRE SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO (AA6061-T6) DAS HÉLICES DOS AEROGERADORES**. 2017. 119 f. Dissertação – Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2017.

LIRAVI, Mohammad; PAKZAD, Hossein; MOOSAVI, Ali; NOURI-BORUJERDI, Ali. A comprehensive review on recent advances in superhydrophobic surfaces and their applications for drag reduction. **Progress in Organic Coatings**, vol. 140, no. November 2019, p. 105537, 2020.

LIU, Bing Ying; XUE, Chao Hua; AN, Qiu Feng; JIA, Shun Tian; XU, Miao Miao. Fabrication of superhydrophobic coatings with edible materials for super-repelling non-Newtonian liquid foods. **Chemical Engineering Journal**, vol. 371, no. February, p. 833–841, 2019.

LIU, Mingjie; WANG, Shutao; JIANG, Lei. Nature-inspired superwettability systems. **Nature Reviews Materials**, [S.L.], v. 2, n. 7, p. 1-17, 27 jun. 2017.

MANOHARAN, Kapil; BHATTACHARYA, Shantanu. Superhydrophobic surfaces review: Functional application, fabrication techniques and limitations. **Journal of Micromanufacturing**, vol. 2, no. 1, p. 59–78, 2019.

MAYSER, Matthias J et al. Measuring air layer volumes retained by submerged floating-ferns *Salvinia* and biomimetic superhydrophobic surfaces. **Beilstein Journal Of Nanotechnology**, [S.L.], v. 5, p. 812-821, 10 jun. 2014.

MILIONIS, A.; DANG, K.; PRATO, M.; LOTH, E.; BAYER, I. S.. Liquid repellent nanocomposites obtained from one-step water-based spray. **Journal Of Materials Chemistry A**, [S.L.], v. 3, n. 24, p. 12880-12889, 2015.

MILIONIS, Athanasios; RUFFILLI, Roberta; BAYER, Ilker S.. Superhydrophobic nanocomposites from biodegradable thermoplastic starch composites (Mater-Bi®), hydrophobic nano-silica and lycopodium spores. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 4, n. 65, p. 34395, 30 jul. 2014.

MOHAMED, Adel M.A.; ABDULLAH, Aboubakr M.; YOUNAN, Nathalie A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 8, no. 6, p. 749–765, 2015.

MORTAZAVI, V.; KHONSARI, M.M. On the degradation of superhydrophobic surfaces: a review. **Wear**, vol. 372-373, p. 145-157, 2017

OH, Jun Kyun; LIU, Shuhao; JONES, Matthew; YEGIN, Yagmur; HAO, Li; TOLEN, Tamra N.; NAGABANDI, Nirup; SCHOLAR, Ethan A.; CASTILLO, Alejandro; TAYLOR, T. Matthew; CISNEROS-ZEVALLOS, Luis; AKBULUT, Mustafa. Modification of aluminum surfaces with superhydrophobic nanotextures for enhanced food safety and hygiene. **Food Control**, vol. 96, no. July 2018, p. 463–469, 2019.

OLIVEIRA, Kamila Rodrigues; MOTTIN, Artur Caron. Design de embalagens: Aplicação de Superfícies Super - hidrofóbicas na Redução de Resíduos. 2014. **Anais do Congresso Brasileiro de Pesquisa e desenvolvimento em Design [...]**. Gramado: [s. n.], 2014. p. 10.

RAMOS, Sandra Cristina. **Controle da Molhabilidade de Nanotubos de Carbono Verticalmente Alinhados**. 2011. 186 f. Tese – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2011.

- SACILOTTO, Daiana Guerra. **Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltriétoxissilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating**. 2015. 115 f. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- SAJI, Viswanathan S. Wax-based artificial superhydrophobic surfaces and coatings. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 602, no. May, 2020.
- SANTOS, Karin Luise dos; PANIZZON, Jenifer; CENCI, Manuela Machado; GRABOWSKI, Gabriel; JAHNO, Vanusca Dalosto. Perdas e desperdícios de alimentos: reflexões sobre o atual cenário brasileiro. **Brazilian Journal of Food Technology**, vol. 23, p. 1–12, 2020. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.13419>.
- SHEN, Tianyu; FAN, Shumin; LI, Yuanchao; XU, Guangri; FAN, Wenxiu. Preparation of Edible Non-wettable Coating with Soybean Wax for Repelling Liquid Foods with Little Residue. **Materials**, vol. 13, no. 15, p. 3308–3323, 2020.
- SILVA, Rafael Gleymir Casanova da. **DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO SUPERHIDROFÓBICO EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 PARA APLICAÇÕES DE AUTOLIMPEZA, RESISTÊNCIA À CORROSÃO E ANTI-BIOFOULIN**. 2018. 91 f. Dissertação - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 2018.
- SILVESTRE, Wendel P.; BALDASSO, Camila; TESSARO, Isabel C. Potential of chitosan-based membranes for the separation of essential oil components by target-organophilic pervaporation. **Carbohydrate Polymers**, vol. 247, no. March, p. 116676, 2020.
- SOARES, Juliana Breda. **Estudo e caracterização de revestimentos superhidrofóbicos para aletas de trocadores de calor de ar condicionado**. 2014. 41 f. Monografia – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2014.
- TORUN, Ilker; RUZI, Mahmut; ER, Fatmanur; ONSSES, M. Serdar. Superhydrophobic coatings made from biocompatible polydimethylsiloxane and natural wax. **Progress in Organic Coatings**, vol. 136, no. July, p. 105279, 2019.
- VIECHINESKI, Flávia Nocera. **Preparação e caracterização de filme transparente**

polimérico hidrofóbico para aplicação em superfícies de vidro. 2015. 45 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2015.

WANG, Daheng; GUO, Zhiguang; LIU, Weimin. Bioinspired Edible Lubricant-Infused Surface with Liquid Residue Reduction Properties. **Research**, vol. 2019, p. 1–12, 2019.

WANG, Daheng; HUANG, Jinxia; GUO, Zhiguang. Tomato-lotus inspired edible superhydrophobic artificial lotus leaf. **Chemical Engineering Journal**, vol. 400, no. June, p. 125883, 2020.

WANG, Fan; CHANG, Ranran; MA, Rongrong; TIAN, Yaoqi. Eco-friendly and superhydrophobic nano-starch based coatings for self-cleaning application and oil-water separation. **Carbohydrate Polymers**, vol. 271, no. July, p. 118410, 2021.

WANG, Wei; LOCKWOOD, Karsten; BOYD, Lewis M.; DAVIDSON, Matthew D.; MOVAFAGHI, Sanli; VAHABI, Hamed; KHETANI, Salman R.; KOTA, Arun K.. Superhydrophobic Coatings with Edible Materials. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 8, n. 29, p. 18664-18668, 14 jul. 2016.

WANG, Taoran; ZHAO, Yanyun. Fabrication of thermally and mechanically stable superhydrophobic coatings for cellulose-based substrates with natural and edible ingredients for food applications. **Food Hydrocolloids**, vol. 120, no. May, p. 106877, 2021.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**. V.28, p.988-994, 1936.

YAN, Y.Y.; GAO, N.; BARTHLOTT, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 169, n. 2, p.80-105, dez. 2011.

YUAN, Yuehua; LEE, T. Randall. Contact Angle and Wetting Properties. **Surface Science Techniques**, [S.L.], p. 3-34, 2013.

ZANCAN, PAULO HENRIQUE. **INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NA MOLHABILIDADE DE FILMES DE a-C:H.** 2017. 73 f.

Dissertação – UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC,

2017.

ZHANG, Yiwen; BI, Jinran; WANG, Siqu; CAO, Qiping; LI, Yao; ZHOU, Jinghui; ZHU, Bei Wei. Functional food packaging for reducing residual liquid food: Thermo-resistant edible super-hydrophobic coating from coffee and beeswax. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 533, p. 742–749, 2019.

ZHAO, Xia; HU, Tao; ZHANG, Junping. Superhydrophobic coatings with high repellency to daily consumed liquid foods based on food grade waxes. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 515, p. 255–263, 2018.

ZHANG, P.; LV, F.Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. *Energy*, vol. 82, p. 1068-1087, 2015.