

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

**Preparação de superfícies poliméricas superhidrofóbicas via
recobrimento com nanopartículas funcionalizadas**

Gabriela Ramos Chagas

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, 2014

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

**Preparação de superfícies poliméricas superhidrofóbicas via
recobrimento com nanopartículas funcionalizadas**

Gabriela Ramos Chagas

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, 2014

AGRADECIMENTOS

À UFRGS por me proporcionar, mais uma vez, a oportunidade de estudar e por todas as oportunidades oferecidas;

Ao meu orientador, Prof^o Dr. Daniel Eduardo Weibel, por sua dedicação, atenção, paciência e ensino. Agradeço por ter me recebido tão bem em seu laboratório e por todas as oportunidades que me proporcionou durante os dois anos de mestrado;

Aos amigos e colegas do LAFOS por toda amizade, todo auxílio e tornarem o laboratório um ambiente muito agradável para se trabalhar. Em especial, ao Felipe Kessler, por tudo me ensinou... pelas aulas, pelos gráficos que eu não sabia como começar, pelas ligações desesperadas, pelas implicâncias diárias, pela parceria e por ter se tornado um grande amigo;

À pós-doutoranda Alessandra Baldissera pela ajuda e auxílio nos ensaios de adesão;

Ao Prof^o Dr. Frédéric Guittard e seus alunos, da Universidade de Nice Sophia-Antipolis, por toda receptividade e carinho durante minha rápida estadia pela Missão Científica;

Às amigas do LINDIM, Andresa, Daia e Yasmine, pela grande amizade, pelas manhãs e tardes de conversa e por todas as palavras de conforto quando tudo parecia desandar;

À minha amiga e fiel escudeira de sempre, Maria, por toda sua amizade e carinho, sempre muito presente e atenciosa, pronta a me ouvir e ajudar quando fosse preciso. Nos bons e maus momentos me estendeu a mão e o ombro, vibrando comigo a cada vitória e chorando a cada derrota;

À minha melhor parceira de estudo, Dê, por todas as noites viradas estudando, por todas as aulas na companhia de muitas balas, por toda a parceria na hora de escolher as disciplinas e montar horários e por ser a única pessoa que, assim como eu, vê o “Jô dançando” em alguns arranjos moleculares;

À minha amadinha Mila, minha amiga mais parecida comigo, que me entende tão bem, que sabe absolutamente tudo o que sinto e como eu sinto, estando sempre disposta a me ajudar e me ouvir... obrigada por todos esses anos de amizade;

Aos amigos Ana, Clo, Gui, Lílian e Thomaz pela sua amizade e por dividirem comigo os melhores e os piores momentos que o mestrado nos proporcionou;

Aos amigos Gustavo, Joana, Liege e Nathy, grandes amigos que a UFRGS me deu e que a “vida adulta” afastou. Que mesmo com poucos momentos juntos, as risadas e a amizade continue sempre a mesma nos proporcionando bons momentos;

Aos amigos de longa data, Brunno, Camila, Cí, Kari, Ju, Lika, Nado e Rafa, pela amizade de muitos anos e que hoje eu pouco vejo, mas quando a gente se encontra, parece que nunca ficamos longe;

Ao meu melhor amigo, meu namorado, meu colega, Mauro, por simplesmente toda a felicidade que me proporciona durante esses anos de namoro. Por todos os conselhos, as ajudas, as aventuras, por me ouvir e fingir que acredita nas minhas ideias mirabolantes, por me fazer muito, mais muito feliz. Mas, mais ainda, por ter sido o melhor presente que a UFRGS tenha me dado;

À toda minha família por acreditarem em mim, sempre torcendo pelo meu sucesso;

À minha irmã, Júlia, pelo companheirismo de uma vida toda, por dividir comigo toda e qualquer alegria ou tristeza, estando perto ou longe... estamos sempre juntas;

À minha Vó Estela, minha grande amiga e minha conselheira. Te agradeço por tudo que fez por mim durante toda minha vida, por sempre acreditar no meu potencial, por me incentivar em todos meus planos e sonhos, sempre dando um jeitinho pra me dizer que tudo vai dar certo... Te amo!

À avó que a vida me deu, Ia, minha terceira avó, que me mima desde pequena. Agradeço por todo amor e carinho, por todos os mimos e implicâncias, por estar sempre presente na minha vida;

Aos meus pais, Cristina e Francisco, por tudo o que fizeram até hoje acreditando em mim. Agradeço por toda fé depositada, por toda coragem que me passam nos momentos difíceis, por todo e qualquer esforço que fizeram para eu realizar meus sonhos, pelo carinho e amor que me é dado quando estamos juntos e por tornarem tão difícil colocar em poucas palavras uma vida toda de agradecimentos... Amo vocês, meus gordinhos amados!

E finalmente, aos meus anjinhos da guarda, Vô Nando e Zizira, por toda proteção e bênção, por me ouvirem toda noite (e muitas manhãs e tardes também), me iluminando e guiando onde quer que eu esteja. À vocês que dedico este trabalho.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS

- Artigos:

- **CHAGAS, G. R.**; WEIBEL, D. E.; Development of polypropylene superhydrophobic surfaces by functionalized TiO₂ nanoparticles: effect of solvent and dipping times. *Macromolecular Symposia*, **2014** (Aceito, aguardando publicação).

- CONTRERAS, C. B.; **CHAGAS, G. R.**; STRUMIA, M. C.; WEIBEL, D. E.; Permanent superhydrophobic polypropylene nanocomposite coatings by a simple one-step dipping process. *Applied Surface Science*. **2014**, 307(0), 234-240.

- Apresentações em Congressos:

- **CHAGAS, G. R.**, WEIBEL, D. E.; *Reversible Wetting Transition in Polypropylene between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity with Improve Coating Adhesion Properties*. The 2nd International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry and Materials, Outubro/2014, Nice, França;

- **CHAGAS, G. R.**, WEIBEL, D. E.; *Photochemistry treatment on superhydrophobic polypropylene surfaces to improve wettability and adhesion properties*. XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros, Outubro/2014, Porto de Galinhas, RE, Brasil;

- BELMONTE, G. K., **CHAGAS, G. R.**, KESSLER, F., SCHEFFER, F. R., SINGH, V., SATYANARAYANA, V. S. V., GONSALVES, K., WEIBEL, D. E.; *Extreme Ultraviolet Fragmentation Studies of Radiation-Sensitive Novel Polymeric Resist Materials*. XIV Simpósio Latino Americano de Polímeros, Outubro/2014, Porto de Galinhas, RE, Brasil;

- **CHAGAS, G. R.**, WEIBEL, D. E.; *Reversible wettability of functionalized-TiO₂ coatings on polypropylene surfaces*, XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Setembro-Outubro/2013, Campos do Jordão, SP, Brasil (Poster);

- **CHAGAS, G. R.**, WEIBEL, D. E.; *Obtenção de superfícies superhidrofóbicas de polipropileno através de recobrimento com nanopartículas funcionalizadas*, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Setembro/2013, Florianópolis, SC, Brasil (Apresentação oral);

- **CHAGAS, G. R.**, WEIBEL, D. E.; *Obtenção de superfícies poliméricas superhidrofóbicas através de recobrimentos com nanocompósitos funcionalizados*, Mini-workshop super-hidro-oleofobicidade, Dezembro/2012, Porto Alegre, RS, Brasil (Apresentação oral).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 POLÍMEROS	5
2.1.1 Polipropileno.....	5
2.1.2 Polietileno	6
2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO	7
2.3 MOLHABILIDADE	8
2.4 SUPERHIDROFOBICIDADE	10
2.4.1 Superfícies Naturais	11
2.4.2 Superfícies Artificiais e seus Métodos de Produção	14
2.4.3 Uso de NPs na produção de superfícies superhidrofóbicas.....	16
2.5 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO	18
2.5.1 Radiação Eletromagnética.....	18
2.5.2 Uso de Radiação UV em Superfícies Poliméricas	19
2.5.3 Superfícies Reversíveis	20
3. OBJETIVOS	23
3.1 OBJETIVO GERAL	23
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
4. METODOLOGIA	24
4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	24
4.1.1 Amostras de Polipropileno.....	24
4.1.2 Amostras de Polipropileno para análise de XPS no LNLS	25
4.1.3 Amostras de Polietileno	25
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
4.3 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO	27
4.4 ENSAIOS DE ADESÃO	28

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 OBTENÇÃO DA SUPERFÍCIE SUPERHIDROFÓBICA	30
5.1.1 Solvente e temperatura de imersão	30
5.1.2 Tempo de imersão.....	39
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE SUPERHIDROFÓBICA	42
5.2.1 Composição Química.....	43
5.2.2 Cristalinidade	46
5.2.3 Superhidrofobicidade Estática e Dinâmica	47
5.2.4 Avaliação dos Componentes	52
5.3 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO	53
5.3.1 Superfícies Reversíveis	55
5.1.2 Adesão.....	62
5.4 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO POLIETILENO.....	65
5.5 POLIPROPILENO x POLIETILENO	74
6. CONCLUSÕES	76
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
8. ANEXOS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações usando a palavra-chave “ <i>superhydrophobic</i> ” desde 2000 até os dias atuais. Fonte: ISI <i>Web of Science</i> , 01/08/2014.....	1
Figura 2: Estrutura polimérica do PP.	6
Figura 3: Estrutura polimérica do PE.	6
Figura 4: (a) Ilustração da Teoria de Young, mostrando as forças respectivas às três fases de contato da gota de líquido ⁵ . (b) Representação dos ângulos de deslizamento (θ_D), avanço (θ_A) e recuo (θ_R) para uma gota de um líquido quando a superfície é inclinada para a medida do CA dinâmico ²	9
Figura 5: Gota de um líquido depositada sobre uma superfície rugosa pelo modelo de (a) Wenzel e (b) Cassie-Baxter ⁷	10
Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das estruturas hierárquicas observadas para as folhas de (a) lótus, (b) de samambaia <i>Salvinia molesta</i> e (c) de taro. Adaptado de ^{7, 43}	12
Figura 7: Imagens de MEV, onde em (a) superfície da pétala de rosa e em (b) a aproximação da imagem (a) focando uma micropapila rugosa. (c) A gota de água aderida na superfície mesma quando virada de cabeça para baixo. Adaptado de Feng e colaboradores ⁴⁴	12
Figura 8: Ilustração esquemática do contato entre a gota de água e as duas superfícies. Em (a) para a pétala de rosa, estado de Cassie-impregnado e em (b) para a flor de lótus, estado de Cassie-Baxter. Adaptação de Feng <i>et al</i> ⁴⁴	13
Figura 9: Imagens de MEV das estruturas de (a) asas da borboleta <i>Morpho didius</i> vista de uma seção transversal ³ e (b) as cerdas dos pés do <i>gecko</i> ⁴⁹	14
Figura 10: Imagens de MEV das superfícies artificiais com (a) microesferas de TiO ₂ e poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida) desenvolvida por Chen <i>et al.</i> ⁶⁹ e com (b) as microhastes de TiO ₂ desenvolvida por Guo <i>et al.</i> ⁷⁰	18
Figura 11: Ilustração adaptada das variações de WCA obtidas quando compostos orgânicos e inorgânicos foram utilizados como recobrimento de superfície. Em (a) reversão da superfície com azobenzenos ⁷⁹ e em (b) reversão da superfície com TiO ₂ ²⁴	21

Figura 12: Imagens do reator fotoquímico utilizado no trabalho. Em (a) reator desligado e em (b) com as 5 lâmpadas germicidas ligadas para uso.....	27
Figura 13: (a) Foto de uma amostra com o pino de tração colado e com a fita adesiva para melhor fixação do pino. (b) Foto de uma das amostras após o ensaio de adesão.....	29
Figura 14: Imagens das gotas de água e seus respectivos WCA com a superfície de PP depois de 5 segundos de imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ em (a) água, (b) etanol e (c) xileno.	30
Figura 15: Imagens de MEV das amostras de (a) PP puro, (b) PP-Aq, (c) PP-Et e (d) PP-Xi. Imersão da suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ em solvente/TMPSi por 5 segundos.....	31
Figura 16: Imagens de perfilometria das amostras (a) PP puro, (b) PP imerso em suspensão com água, (c) com etanol e (d) com xileno. Medidas de RMS correspondentes às imagens estão apresentadas na Tabela 1 acima.....	32
Figura 17: Imagens de MEV das amostras imersas em xileno à (a) 50 °C e (b) 130 °C e imersas em suspensão de Xi/TMPSi com 1,0% de NPs de TiO ₂ à (c) 50 °C e (d) 130 °C. Tempo de imersão: 5 segundos.	36
Figura 18: Imagens de perfilometria das amostras (a) PP-Xi-130 °C e (b) PP-Xi/TMPSi/NPs-130 °C. Medidas de RMS correspondentes às imagens estão apresentadas na Tabela 2 acima. Tempo de imersão: 5 segundos.....	37
Figura 19: Espectro de FTIR-ATR das amostras de PP puro e de PP imerso em suspensões de água, etanol e xileno com 1,0% NPs de TiO ₂ funcionalizadas com TMPSi. Tempo de imersão: 5 segundos.	37
Figura 20: Espectro de FTIR-ATR ampliado referente a região espectral de 700 a 1350 cm ⁻¹ das amostras de PP imersas em suspensões de água, etanol e xileno com 1,0% NPs de TiO ₂ funcionalizadas com TMPSi. Tempo de imersão: 5 segundos.....	38
Figura 21: Imagens de MEV para as amostras de PP1,0% imersas em suspensão de Xi/TMPSi/NPs por (a) 1 s, (b) 5 s, (c) 10 s e (d) 15 s.	41
Figura 22: (a) e (b) Posições onde foram realizadas as análises de EDS nas amostras de PP1,0% e em (c) e (d) seus respectivos espectros. Substratos de PP imersos em suspensão de Xi/TMPSi/NPs por 5 segundos.....	43

Figura 23: Espectros totais de XPS das amostras de PP puro e PP1,0%. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.	45
Figura 24: Difratoograma das amostras de PP puro e PP1,0%. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos.	46
Figura 25: Imagens da gota de água nas superfícies de PP da série PPX após imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi com diferentes concentrações de NPs de TiO ₂ : (a) 0,15%, (b) 1,5% e (c) 10,0%. Medidas de CAH estão apresentadas no canto superior direito de cada imagem. Tempo de imersão: 2 segundos.	48
Figura 26: Imagens da gota de água nas superfícies de PP da série PPX-PP após imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/PP com diferentes concentrações de NPs de TiO ₂ : (a) 0,15%, (b) 1,5% e (c) 10,0%. Medidas de CAH estão apresentadas no canto superior direito de cada imagem. Tempo de imersão: 2 segundos.....	48
Figura 27: Espectro de XPS para o O1s das amostras de PP para a série PPX com diferentes concentrações de NPs de TiO ₂ : (a) 0,15%, (b) 1,5% e (c) 10,0%. Tempo de imersão: 2 segundos. Equipamento do LASIS utilizado para a análise.	50
Figura 28: Espectro de XPS para o O1s das amostras de PP para a série PPX-PP com diferentes concentrações de NPs de TiO ₂ : (a) 0,15%, (b) 1,5% e (c) 10,0%. Tempo de imersão: 2 segundos. Equipamento do LASIS utilizado para a análise.	50
Figura 29: Espectro de XPS de alta resolução do O1s para a amostra de PP1,0% com respectivas composições e concentrações. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.	51
Figura 30: Fotografias do teste de adesão realizado através do uso de uma fita adesiva na superfície do PP com recobrimento de Xi/TMPSi e diferentes concentrações de NPs de TiO ₂ imersas por 5 segundos. A primeira coluna mostra o substrato antes do teste; a segunda coluna mostra o substrato depois do teste; a terceira coluna mostra como ficou a fita adesiva depois do teste.	54
Figura 31: Medidas de WCA que mostram a transição superhidrofóbica-superhidrofílica nas amostras de PP1,0% imersas por 5 s em suspensão aquecida de Xi/TMPSi com 1,0% de NPs de TiO ₂ . F: tratamento fotoquímico (30 e 60 min); T: tratamento térmico por 1 h a 100 °C.....	55

Figura 32: Imagens das gotas de água na superfície das amostras de PP1,0% pós tratamento fotoquímico (a) e térmico (b). Tempo de tratamento fotoquímico e térmico de 1 h.	56
Figura 33: Espectro de XPS de alta resolução para o O1s para as amostras de PP1,0% antes e depois do tratamento fotoquímico por 1 h. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.	58
Figura 34: Mecanismo esquemático da superhidrofilicidade fotoinduzida para o TiO ₂ . Adaptado de Wardle ⁷⁵	60
Figura 35: Espectro de XPS de alta resolução para o Ti2p para as amostras de PP1,0% antes e depois do tratamento fotoquímico por 1 h. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.	60
Figura 36: Espectros de XPS de alta resolução para o C1s para as amostras de PP1,0% antes e depois do tratamento fotoquímico de 1 h. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.	64
Figura 37: Espectro de FTIR-ATR das amostras PE1,0% imersas em suspensões de Xi/TMPSi com 1,0% NPs de TiO ₂ em diferentes tempos.....	67
Figura 38: Imagens de MEV das amostras de PE puro em (a) e de PE1,0% após imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos em (b). Magnificação de 10000x	68
Figura 39: Difratoograma das amostras de PE puro e PE1,0%. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 10 segundos.	69
Figura 40: Imagens de perfilometria das amostras (a) PE puro e (b) PE1,0%. Medidas de RMS correspondentes às imagens estão apresentadas na Tabela 17 acima. Tempo de imersão: 10 segundos.	70
Figura 41: Espectros de XPS totais das amostras de PE e PE1,0%. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS.	71
Figura 42: Espectros de XPS para o C1s para as amostras de PE1,0%. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS.	72
Figura 43: Espectros de XPS para o O1s para as amostras de PE1,0%. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS.	73

Figura 44: Espectros de XPS para o Ti2p para as amostras de PE1,0%. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Rugosidade das amostras de PP imersas em suspensões com 1,0% de NPs de TiO ₂ funcionalizadas com TMPSi por 5 segundos com uso de diferentes solventes.....	32
Tabela 2: Medidas de WCA e rugosidade das amostras imersas em xileno e na suspensão de Xi/TMPSi/NPs à 50 ° e 130 °C. Tempo de imersão: 5 segundos.	36
Tabela 3: Medidas de WCA das amostras de PP puro e após a imersão em suspensões de Xi/TMPSi com 0,5% e 1,0% de NPs de TiO ₂ . Tempo de imersão: 5 segundos.	40
Tabela 4: Medidas de rugosidade (RMS) para as amostras de PP1,0% imersas em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ com Xi/TMPSi por diferentes tempos.	42
Tabela 5: Porcentagens atômicas dos componentes nas amostras de PP1,0% referentes às análises de EDS apresentadas na Figura 22. Imersão em suspensão de Xi/TMPSi/NPs por 5 segundos.	43
Tabela 6: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP e PP1,0% referentes à Figura 23. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos.	46
Tabela 7: Resultados obtidos para as amostras de PP puro e PP1,0% de integração da parte cristalina e amorfa e a cristalinidade das amostras em porcentagem. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos.	47
Tabela 8: Medidas de WCA, rugosidade e força de adesão das amostras quando submetidas à imersão em suspensão aquecida à 130 °C avaliando a influência dos diferentes componentes utilizados no preparo das amostras. Tempo de imersão: 5 segundos.	52
Tabela 9: Medidas de rugosidade média quadrática (RMS) para as amostras de PP1,0% antes e depois dos tratamentos fotoquímico de 1 h (PP1,0%-F1h) e térmico de 1 h (PP1,0%-T1h). Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ com Xi/TMPSi por 5 segundos.	57
Tabela 10: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP1,0% antes e depois do tratamento fotoquímico de 1 h (PP1,0%-F1h). Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ com Xi/TMPSi por 5 segundos.	57
Tabela 11: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP1,0% e PP1,0%-F1h referentes ao espectro da Figura 33. Imersão em suspensão com 1,0% de	

NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Tempo de tratamento fotoquímico: 1 h. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.	58
Tabela 12: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP1,0% e PP1,0%-F1h referentes ao espectro da Figura 35. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Tempo de tratamento fotoquímico: 1 h. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.	61
Tabela 13: Medidas de força de adesão para as amostras de PP1,0% tratadas à diferentes tempos com radiação UV. Amostras imersas em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos.	62
Tabela 14: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP1,0% e PP1,0%-F1h referentes ao espectro da Figura 36. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Tempo de tratamento fotoquímico: 1 h. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.	65
Tabela 15: Medidas de WCA das amostras de PE puro e após a imersão em suspensões de Xi/TMPSi com 0,5% e 1,0% de NPs de TiO ₂ em diferentes tempos de imersão.....	66
Tabela 16: Resultados obtidos para as amostras de PE puro e PE1,0% de integração da parte cristalina e amorfa e a cristalinidade das amostras em porcentagem. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO ₂ em Xi/TMPSi por 10 segundos.	69
Tabela 17: Medidas de WCA e rugosidade das amostras de PE antes e depois da imersão em 1,0% de NPs de TiO ₂ em suspensão de Xi/TMPSi/NPs. Tempo de imersão: 10 segundos.	70
Tabela 18: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PE e PE1,0% referentes à Figura 41. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS.	71
Tabela 19: Resumo dos principais resultados obtidos no trabalho para os dois polímeros. PP1,0% imerso à 130 °C por 5 segundos. PE1,0% imerso à 100 °C por 10 segundos. Imersões em suspensão de Xi/TMPSi com 1,0% de NPs de TiO ₂	74

RESUMO

Materiais superhidrofóbicos vêm sendo cada vez mais utilizados devido às inúmeras propriedades que acarretam na superfície, como de serem auto-limpantes, anti-corrosivos, anti-aderentes, dentre outras. Muitos pesquisadores vêm tentando modificar as superfícies poliméricas para obter tal estado de molhabilidade devido ao seu grande uso em diversas indústrias. O polipropileno (PP) e o polietileno (PE) são polímeros *commodities* com um elevado nível de produção onde muitas aplicações podem ser beneficiadas através do uso de superfícies superhidrofóbicas. Alguns produtos específicos podem se tornar disponíveis comercialmente após modificações superficiais. O objetivo deste trabalho foi modificar a superfície do PP e do PE através da aplicação de um recobrimento com nanopartículas (NPs) de dióxido de titânio (TiO₂) funcionalizadas com compostos de organosilano para a obtenção de polímeros superhidrofóbicos. A metodologia se baseia através do método de imersão em uma única etapa, onde variações nos parâmetros experimentais, como o solvente da suspensão, o tempo de imersão, a concentração de NPs de TiO₂ e a temperatura de imersão, permitiram o controle das propriedades superhidrofóbicas da superfície as quais foram analisadas e caracterizadas através das técnicas de WCA, MEV, FTIR-ATR, XPS, DRX e perfilometria óptica. Após a aplicação do recobrimento, superfícies com $WCA \geq 150^\circ$ foram facilmente obtidas pela imersão do substrato polimérico por poucos segundos em suspensões aquecidas com xileno. Propriedades superhidrofóbicas estática e dinâmica foram controladas com a dependência da concentração de -OH na superfície, onde concentrações maiores que 25% levam à superfícies superhidrofóbicas estáticas perdendo suas propriedades de auto-limpeza. Objetivando aumentar a adesão entre o substrato de PP e o recobrimento aplicado, tratamento com radiação ultravioleta (UV) foi utilizado para conferir ligações covalentes entre o nanorecobrimento aplicado e o substrato polimérico que até então eram inexistentes. Foi observado um aumento de mais de 80% na adesão para a superfície tratada por 1 h com radiação UV quando comparada com a superfície sem tratamento. Entretanto, após o tratamento com UV as superfícies perdiam suas características superhidrofóbicas. Ao se alternar ciclos de irradiação com UV e tratamento térmico, superfícies inteligentes de PP com nanorecobrimento são produzidas e a reversibilidade entre superhidrofilicidade e superhidrofobicidade pode ser facilmente controlada. Após três ciclos de tratamento, as superfícies atingiram os extremos de WCA, variando de 0° à 155° com tratamento fotoquímico e térmico, respectivamente. A metodologia desenvolvida para o preparo de superfícies superhidrofóbicas de PP e PE é simples e de baixo custo para expandir o processo.

ABSTRACT

Superhydrophobic materials are being increasingly used due to the many properties that cause on the surface, such as to be self-cleaning, anti-corrosive, anti-adherents, among others. Many research groups have been trying to modify polymer surfaces to obtain such state of wettability due to its potential uses in several industries. Polypropylene (PP) and polyethylene (PE) are commodities polymers with a very high production levels where many applications will benefit from non-wetting surfaces. Some specific products may have the potential to become commercially available after such surface modifications. The aim of this study was to modify the surface of PP and PE by coating with titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles (NPs) functionalized with organosilanes compounds to obtain superhydrophobic polymers. The methodology is based in one-step dipping method, where the changes in the experimental parameters, such as suspension solvent, dipping time, TiO₂ NPs concentration and dipping temperature allows the control of the superhydrophobic properties. The polymers surfaces were analyzed and characterized by WCA, SEM, FTIR-ATR, XPS, XRD and optical profilometry techniques. After the coatings, surfaces with WCA $\geq 150^\circ$ were easily obtained by dipping the substrates for a few seconds in hot xylene suspensions. Static and dynamic superhydrophobic properties were controlled depending on the -OH surface concentration, where concentrations higher that 25% led to static superhydrophobic surfaces losing the self-cleaning properties. Aiming to increase the adhesion between the PP substrate and the applied coating, ultraviolet (UV) treatment was carried out to induce covalent bonds between the nanocoating and the substrate that were previously inexistent. An increase of more than 80% in the adhesion of the coating was observed for the PP substrates treated for 1 h with UV radiation when compared with untreated surface. However, after UV treatment, the surfaces lose their superhydrophobic characteristics. By switching between UV light illumination and soft thermal treatment, smart PP nanocomposite surfaces were produced, where the reversibility between superhydrophylicity and superhydrophobicity can be easily controled. After three cycles of photochemical-thermal treatments, surfaces reached the extremes of wettability achieving WCA of 0° and 155° by UV and thermal treatments respectively. The methodology used to prepare PP and PE superhydrophobic surfaces is simple and represents a potential low cost method for scale up the process.

1. INTRODUÇÃO

O estudo de superfícies superhidrofóbicas têm chamado a atenção de pesquisadores nos últimos anos devido às suas propriedades auto-limpantes, anti-contaminantes, anti-corrosivas e anti-aderentes, que têm sido bastante desejáveis para a área de materiais¹⁻⁷. Para um material ser considerado superhidrofóbico, ele deve apresentar ângulo de contato entre a gota de água e a superfície igual ou maior que 150° e sua molhabilidade está diretamente relacionada com duas propriedades: a energia superficial e a rugosidade. A energia superficial depende da composição química, onde os materiais que possuem baixa energia superficial são providos de um elevado ângulo de contato e são considerados hidrofóbicos. Superfícies rugosas ou microestruturadas também são utilizadas para aumentar o ângulo de contato da superfície de um material e, conseqüentemente, a sua hidrofobicidade^{1, 2, 8}.

Embora a superhidrofobicidade seja um fenômeno químico existente na natureza há milhares de anos, os pesquisadores somente começaram a entender esse fenômeno recentemente, pois antes de 2004, poucos artigos científicos eram publicados sobre o tema. Em contrapartida, hoje a pesquisa na área da molhabilidade de superfícies está crescendo exponencialmente, como mostra a Figura 1. Este tema tem sido muito estudado devido à grande aplicabilidade e mais de 100 artigos de revisão já foram publicados. Dentre eles, os mais citados são aqueles realizados pelo MIT, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, University of Twente, Nottingham Trent University e Tsing Hua University.

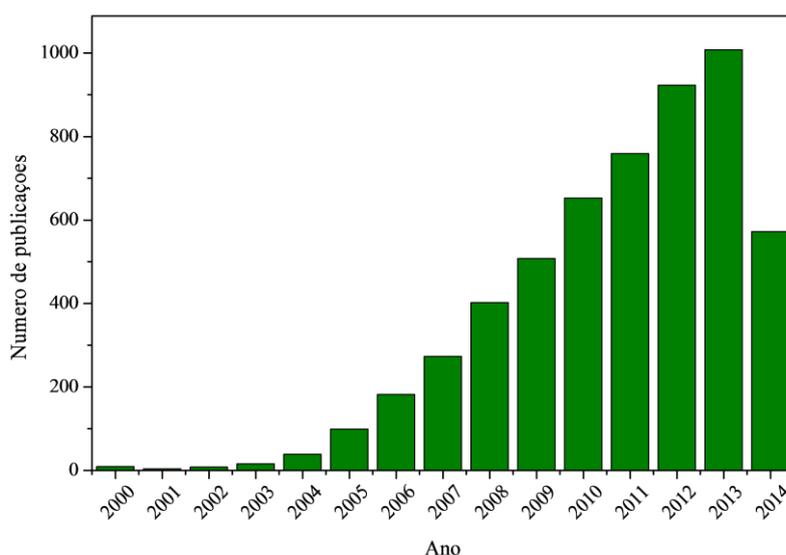


Figura 1: Número de publicações usando a palavra-chave “*superhydrophobic*” desde 2000 até os dias atuais. Fonte: ISI Web of Science, 01/08/2014.

Atualmente, materiais poliméricos têm sido muito utilizados devido as suas diversas vantagens, como leveza, baixo custo, facilidade de processamento, dentre outras. A aplicação industrial de polímeros tem atingido um ramo que antigamente correspondia somente a materiais metálicos ou cerâmicos, como por exemplo, na indústria automobilística e de construção civil, onde artefatos poliméricos têm sido desenvolvidos para substituir peças para automóveis ou para construções civis. Outro exemplo é na área da aeronáutica, onde materiais compósitos constituídos de resina epóxi e fibra de vidro têm substituído gradativamente peças de alumínio na fuselagem. O crescente uso em indústrias alimentícias, plástica e mecânica faz com que a modificação superficial de polímeros seja muito desejada. No nosso grupo de pesquisa, inclusive, já foram desenvolvidos estudos com diferentes polímeros objetivando sua modificação superficial as quais permitiram novas aplicações ao material ⁹⁻¹².

Devido à alta produção e consumo de alguns polímeros, também chamados de *commodities*, neste trabalho buscou-se desenvolver uma estratégia para a modificação superficial desses polímeros a fim de serem obtidos materiais com novas propriedades. O polipropileno (PP) e o polietileno (PE), que estão entre os polímeros com maior produção e consumo no mundo, foram os polímeros escolhidos para a realização da modificação superficial com o objetivo de criar novas aplicações a esses materiais que são amplamente utilizados no desenvolvimento de produtos.

A superfície do material é de suma importância para suas aplicações quando utilizada para fins de interações superficiais, pois é através dela que ocorrem as interações com os demais sistemas. Por conta disso, a modificação superficial tem sido um tema muito abordado em pesquisas científicas nos últimos anos recebendo muitos estudos aprofundados, principalmente quando materiais poliméricos são utilizados. A grande vantagem é o fato de que somente as características da superfície do material são alteradas, não havendo perda das propriedades do *bulk*, deixando-o intacto. Desta forma, é possível se desenvolver materiais que possuam as propriedades desejadas tanto no *bulk* quanto na superfície. Para a indústria aeronáutica, por exemplo, é possível se desenvolver materiais mecanicamente fortes e superfícies com molhabilidade reversível, podendo ser hidrofílica ou hidrofóbica. No caso da indústria de aviação, novos materiais compósitos têm sido utilizados no desenvolvimento de aeronaves leves e mecanicamente resistentes e, que ao mesmo tempo, resistam à nevoa e às baixas temperaturas as quais são submetidas durante o uso ¹³⁻¹⁵. O caso de acúmulo de gelo em superfícies não é prejudicial somente às aeronaves, mas também à outros meios de transporte, como trens, carros, motocicletas e navios, onde em cada caso há uma necessidade de diferentes propriedades mecânica e/ou física. Por conta disso, muitas pesquisas no campo da biotecnologia,

nanotecnologia e bioengenharia têm sido realizadas para fins de desenvolver novos materiais que atendam às propriedades necessárias ao *bulk* e à superfície.

A escolha da metodologia de modificação é de suma importância, pois as limitações impostas pela técnica influenciarão diretamente nas propriedades finais do produto e nos custos para uma possível aplicação industrial. Dentre as inúmeras técnicas de modificação superficial, a aplicação de recobrimento com nanopartículas (NPs) de óxidos inorgânicos têm sido muito utilizada por muitos pesquisadores, devida maior estabilidade química e térmica desses compostos frente à compostos orgânicos. Os óxidos metálicos, como óxido de silício (SiO_2)^{16, 17}, óxido de zinco (ZnO)¹⁸⁻²⁰, pentóxido de vanádio (V_2O_5)²¹ e dióxido de titânio (TiO_2)²²⁻²⁴, têm sido muito utilizados no desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas e superhidrofílicas nos últimos anos. O TiO_2 é um material muito importante e, devido a sua abundância na natureza, é utilizado em muitas aplicações, como dispositivos fotovoltaicos, fotocatalise, pigmentação, dentre outras²⁴.

O uso de radiação ultravioleta (UV) tem se destacado por ser uma técnica de baixo custo e fácil manuseio, não necessitando o uso de uma aparelhagem muito complexa²⁵. Estudos já realizados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa na funcionalização de diferentes superfícies poliméricas¹⁰⁻¹² mostram que é possível realizar facilmente a alteração na molhabilidade da superfície através do tratamento com UV e com gases reativos, conferindo novas propriedades aos polímeros. Por se tratar de um composto fotossensível, inúmeros trabalhos tem sido desenvolvidos com o uso do TiO_2 na obtenção de superfícies de molhabilidade reversível através do uso de irradiação com UV para a obtenção de superfícies que apresentem características superhidrofílicas-superhidrofóbicas dependendo apenas do tipo de tratamento aplicado^{23, 24, 26, 27}. Recentemente, uma grande atenção tem sido dada a produção dessas superfícies inteligentes usando diferentes estratégias de fabricação por aplicação de estímulos externos e troca de contra-íons, por exemplo. Um artigo de revisão foi publicado em 2010 listando as diferentes formas de produção dessas superfícies²⁸.

Tratamentos fotoquímicos com UV também são utilizados com o objetivo de melhorar a aderência entre a camada de recobrimento de NPs aplicado e o substrato utilizado²⁹, devida criação de ligações mais fortes até então não existentes. Novas ligações se formam após aplicação da luz por foto-reticulação com o objetivo de tornar o recobrimento permanente, a qual é uma característica muito importante no desenvolvimento de recobrimentos sobre materiais²⁵.

Por existir uma grande procura em se desenvolver novas aplicações aos materiais, este trabalho objetiva o desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção de superfícies poliméricas superhidrofóbicas através da aplicação de um recobrimento de NPs funcionalizadas com silano. A irradiação com UV foi utilizada com o objetivo de melhorar a aderência entre o

recobrimento aplicado e o substrato polimérico e, também, para converter a molhabilidade da superfície entre ciclos reversíveis de superhidrofóbico-superhidrofílico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados alguns conceitos que foram fundamentais para o desenvolvimento do trabalho, bem como a apresentação de algumas publicações dentro do tema abordado.

2.1 POLÍMEROS

Os materiais poliméricos se distinguem devido a sua estrutura, propriedades, custo, facilidade de processamento, nível consumo, escala de produção, valor agregado, dentre outros. Desta forma, os polímeros podem ser classificados em três grandes grupos:

- Polímeros *commodities*: produzidos em grande escala, de baixo valor agregado e são consumidos em grande quantidade;
- Polímeros de engenharia: produzidos em grande escala, mas com desempenhos diferenciados e com propriedades ideais para determinadas aplicações;
- Polímeros de especialidades: são produtos específicos que apresentam alto desempenho, com propriedades bem definidas e incomuns, possuem alto valor agregado e baixa produção.

Os principais polímeros *commodities* termoplásticos são derivados da classe das poliolefinas, como é o caso do PP e do PE, os polímeros utilizados no trabalho. Esses dois polímeros tem uma produção em grande escala devido a grande demanda de consumo e podem ser considerados uns dos polímeros mais utilizados no mundo. Por conta disso, vê-se uma necessidade de aderir novas propriedades para fins de aumentar as possibilidades de uso em diversas indústrias, como a alimentícia, médica, eletrônica, automotiva, dentre outras.

2.1.1 Polipropileno

O PP foi descoberto na Itália em 1950 com a produção de polímeros estereorregulares a partir de catalisadores desenvolvidos para a polimerização de α -olefinas por Karl Ziegler. Devido ao grande interesse no novo polímero desenvolvido que possuía combinação de inúmeras propriedades desejadas, em 1957 já iniciou sua produção industrial por uma empresa italiana³⁰.

É um polímero muito versátil que apresenta muitas qualidades, como a inércia química, baixo custo de produção, boas propriedades mecânicas e térmicas, dentre outras, o que o torna o polímero de escolha para muitas aplicações³⁰. É um termoplástico de cadeia linear, com pouca ou

nenhuma insaturação, produzido pela polimerização de monômeros de propileno. O PP pertence à classe das poliolefinas e pode ser utilizado em uma ampla faixa de temperatura devido à baixa T_g (-18 °C). Sua temperatura de fusão é bastante variável entre 120 ° e 220 °C³¹, dependendo da taticidade da cadeia, o qual pode ser isotático, atático e sindiotático. Sua forma comercial não é completamente estereorregular e conta com o grau de isotaticidade variando entre 88 e 97%, onde quanto maior teor de polímero isotático, maior a cristalinidade, maior o ponto de fusão e maiores resistências à tração e a dureza³⁰. É um polímero de natureza apolar, hidrofóbico e de baixa rugosidade, sendo utilizado em diversas aplicações, como na indústria têxtil³², alimentícia³³, automobilística³⁴, médica³⁵, dentre outras. Suas possíveis configurações de disposição dos grupos metila estão apresentadas na Figura 2.



Figura 2: Estrutura polimérica do PP.

Devido a todas as suas propriedades, o PP é um dos termoplásticos mais importantes do mercado atual e, por conta disso, a extensão de suas aplicações vai desde polímeros especiais ao uso como componentes de blendas e compósitos. Entretanto, sua baixa compatibilidade com outros materiais devido à natureza apolar de sua estrutura tem exigido a modificação superficial e/ou estrutural do polímero.

2.1.2 Polietileno

Assim como o PP, o PE é um dos principais polímeros produzidos no mundo devido seu baixo custo, fácil processamento e versatilidade. Desde sua descoberta em 1933 na Inglaterra, é o polímero de maior valor consumido no mundo, o que o torna o mais barato. A estrutura do PE é a mais simples entre os hidrocarbonetos poliméricos, sendo constituída basicamente por monômeros de eteno, como mostra a ilustração na Figura 3.



Figura 3: Estrutura polimérica do PE.

O PE é um polímero termoplástico parcialmente cristalino, flexível, quimicamente inerte, normalmente branco ou opaco e suas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa de fase amorfa e cristalina. São polímeros conhecidos por apresentarem cadeias altamente ramificadas e pouco ramificadas, dando origem aos quatro diferentes tipos de PE: polietileno de alta densidade (PEAD), de baixa densidade (PEBD), linear de baixa densidade (PELBD) e de ultra baixa densidade (PEUBD) ³⁶. Dessa forma, cada tipo de PE possui propriedades físicas e mecânicas diferentes, assim como massa molecular e grau de ramificação.

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Desde sua produção comercial, no início do século XX, o TiO₂ vem sendo muito utilizado em artigos plásticos e produtos cosméticos devido seu alto poder de pigmentação. O TiO₂ é um semicondutor atóxico que apresenta boa dispersibilidade, estabilidade química e térmica e é ativo quando exposto a luz solar. Outros aspectos importantes desse fotocatalisador é a sua alta disponibilidade, não representando um custo muito elevado para a produção e comercialização ³⁷⁻³⁹. O TiO₂ P-25 da Degussa (NPs de TiO₂) é o mais utilizado por grupos de pesquisa, apresentando pureza de 99,5% e diâmetros que variam de 20-30 nm. As NPs de TiO₂ possuem as fases anatase/rutilo na proporção aproximada de 70/30 com área superficial de aproximadamente $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ³⁸.

Por apresentar elevado índice de refração e brilho, as nanopartículas de TiO₂ são atualmente não apenas o principal pigmento branco utilizado mundialmente, mas também dominam esse mercado, com uma utilização correspondente à cerca de 70% do consumo total de pigmentos. Além disso, está entre as cinco NPs mais empregadas industrialmente, sendo utilizadas em tintas, recobrimentos, produtos cosméticos, na área médica, dentre outros.

Com relação às propriedades químicas, as NPs de TiO₂ tem sido empregadas em muitos sistemas catalíticos para reações químicas, como fotocatalisadores em processos oxidativos avançados para o tratamento de água e remoção de poluentes atmosféricos, como meio fotoativo em células solares e como sensibilizadores para geração de oxigênio singlete em terapia fotodinâmica.

O controle das propriedades físico-químicas das NPs é de grande importância para uma determinada aplicação. Parâmetros como tamanho, formato, características superficiais e internas e proporção entre fases rutilo e anatase devem ser previamente estabelecidos antes de serem empregadas em processos mais específicos. Propriedades como energia superficial e distribuição

eletrônica estão diretamente relacionadas ao tamanho e forma das NPs, assim como a reatividade e inércia químicas estão vinculadas a um maior teor de fases anatase e rutilo, respectivamente ³⁹.

2.3 MOLHABILIDADE

O espalhamento de líquidos sobre superfícies sólidas e sua molhabilidade vem sendo muito estudados desde o século 19. Em 1805, o pioneiro na teoria de molhabilidade Thomas Young desenvolveu uma equação onde relacionava o ângulo formado entre as interfaces sólida, líquida e gasosa com suas tensões interfaciais quando uma gota de um líquido era adicionada a uma superfície. Na Equação 1 está apresentada a Equação de Young:

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

onde θ é o ângulo de contato aparente na superfície lisa e γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} são tensões interfaciais entre as interfaces sólida-vapor, sólida-líquida e líquida-vapor, respectivamente. Uma ilustração da Teoria de Young está representada na Figura 4-a.

Dependendo das medidas obtidas pelo ângulo de contato (CA), as propriedades da superfície podem ser determinadas como superhidrofílicas ($CA < 10^\circ$), hidrofílicas ($CA < 90^\circ$), hidrofóbicas ($CA > 90^\circ$) e superhidrofóbicas ($CA \geq 150^\circ$). Na prática, existem dois tipos de CAs: o estático e o dinâmico. O CA estático é um ângulo medido pelo método da gota séssil, onde uma gota de um líquido é depositado sobre a superfície da amostra e o valor do ângulo é medido por um goniômetro. Já a medida do CA dinâmico é mais complexa, levando em consideração o ângulo de deslizamento e a histerese. O ângulo de deslizamento (θ_D) é o ângulo de inclinação da superfície da qual a gota de líquido rola. O ângulo de contato de histerese (CAH) é a diferença entre o ângulo de avanço (θ_A , máximo ângulo na frente da gota sem mudança na área interfacial) e o ângulo de recuo (θ_R , mínimo ângulo atrás da gota sem mudança na área interfacial) ¹⁻⁵. A Figura 4-b representa o CA dinâmico.

Entretanto, a Teoria de Young foi proposta para uma superfície ideal: homogênea, plana e inerte. Quando superfícies reais eram analisadas, em muitas vezes, a relação da molhabilidade não podia ser explicada pela Equação de Young ²⁻⁴. Foi então que Wenzel ⁴⁰ e Cassie-Baxter ⁴¹ apresentaram duas equações com as quais tentaram explicar as superfícies reais em função da influência da rugosidade e/ou morfologia da superfície.

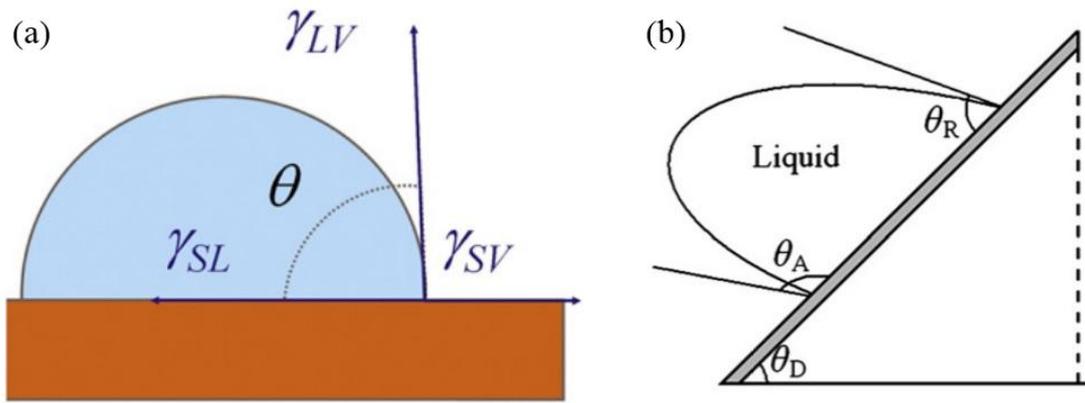


Figura 4: (a) Ilustração da Teoria de Young, mostrando as forças respectivas às três fases de contato da gota de líquido ⁵. (b) Representação dos ângulos de deslizamento (θ_D), avanço (θ_A) e recuo (θ_R) para uma gota de um líquido quando a superfície é inclinada para a medida do CA dinâmico ².

Em 1936, Wenzel criou um novo modelo onde incluía o fator rugosidade na Equação de Young, acarretando em um novo θ^* calculado, como mostra a Equação 2 abaixo:

$$\cos\theta^* = r\cos\theta \quad \text{Equação 2}$$

onde θ^* é o CA de uma gota de um líquido de uma superfície rugosa, θ é o CA de uma gota de líquido para uma superfície lisa, como descrita na Teoria de Young, e r é o fator rugosidade, dado pela área atual (rugosa) dividida pela área projetada (lisa) ^{1-4, 40}. Considerando a rugosidade da superfície, Wenzel propôs um modelo com elevada adesão existente entre a gota do líquido e a cavidades rugosas da superfície, onde a gota penetra nas cavidades e fica em contato direto com a superfície rugosa. Isso dificulta o rolamento da gota de líquido da superfície, acarretando em um maior CAH. O modelo de Wenzel está representado na Figura 5-a.

Diferentemente do modelo proposto por Wenzel, Cassie e Baxter consideraram que gota de um líquido está sobre um substrato rugoso e poroso e, desta forma, o líquido fica suspenso sobre as cavidades rugosas. No modelo de Cassie-Baxter, a área superficial sólido-líquido (ϕ_s) é introduzida na Equação de Young, como mostra a Equação 3:

$$\cos\theta^* = \phi_s(\cos\theta + 1) - 1 \quad \text{Equação 3}$$

No modelo proposto por Cassie-Baxter, o CAH diminui, pois a interface sólido-líquido decresce e a interface líquido-vapor aumenta. Desta forma, a gota depositada na superfície do

substrato não tem boas propriedades adesivas, podendo ser removida facilmente com uma pequena inclinação da superfície ⁴. Na Figura 5-b está representado o modelo teórico proposto por Cassie-Baxter.

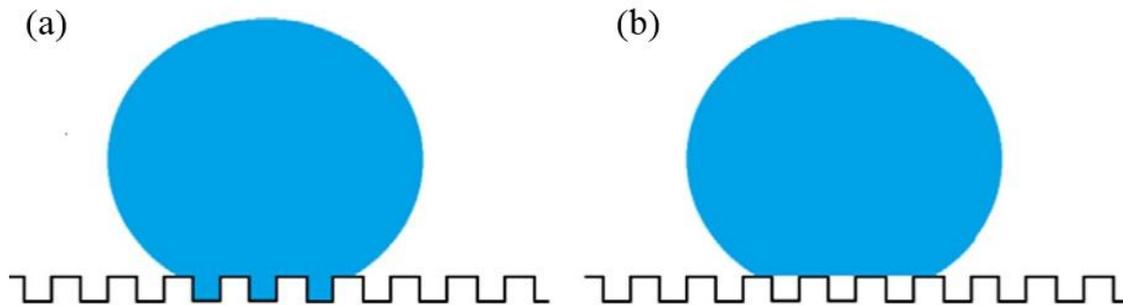


Figura 5: Gota de um líquido depositada sobre uma superfície rugosa pelo modelo de (a) Wenzel e (b) Cassie-Baxter ⁷.

Em ambos os modelos, os CAs obtidos são maiores do que os encontrados para a superfície lisa pela Teoria de Young, dependendo na natureza da superfície ⁴. Os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter formam a base teórica para o estudo da superhidrofobicidade ¹.

2.4 SUPERHIDROFOBICIDADE

Superfícies superhidrofóbicas são aquelas que apresentam ângulo de contato com água (WCA) igual ou maior que 150° . Como já explicado pelas equações de Wenzel e Cassie-Baxter, a rugosidade da superfície tem um papel de extrema importância em promover elevados WCAs com estruturas micro e nanométricas. Outro fator que influencia diretamente a molhabilidade da superfície é a energia superficial, pois materiais que possuem baixa energia superficial apresentam elevados WCAs. Superfícies superhidrofóbicas possuem diversas aplicações, incluindo separação de dispersão água/óleo, propriedades auto-limpantes, anti-bacterianas, anti-congelantes (*anti-icing*), resistência à corrosão, entre outras ¹⁻⁶.

Muitos outros estados de superhidrofobicidade têm sido estudados com base nas equações de Young, Wenzel e Cassie-Baxter. Baseados nas teorias e inspirados pelos exemplos de superfícies superhidrofóbicas existentes na natureza, muitos pesquisadores vem tentando entender e desenvolver esse tipo de material. Abaixo serão apresentados alguns exemplos de superfícies superhidrofóbicas naturais e métodos para se obtê-la artificialmente.

2.4.1 Superfícies Naturais

Em 1997, dois pesquisadores alemães, Neinhuis e Barthlott ⁴², estavam fazendo uma pesquisa na classificação de certas famílias de plantas quando perceberam que as folhas da flor de lótus possuíam uma combinação entre a sua estrutura e uma cera existente na sua superfície que impediam a mesma de se molhar. Depois de muitos estudos em cima da flor de lótus, os pesquisadores observaram que essa combinação de compostos com baixa energia superficial da cera e as microestruturas observadas na superfície propiciavam características auto-limpantes à folha. Ao se perceber a importância da aplicação tecnológica dessas superfícies, as propriedades superhidrofóbicas de auto-limpeza descobertas na folha ficaram conhecidas como “Efeito Lótus”.

A flor de lótus é o exemplo de superhidrofobicidade mais conhecido encontrado na natureza. É o símbolo da pureza em muitas religiões asiáticas, pois sua folha se mantém sempre limpa e livre de qualquer contaminação ou poluição apesar de nascer em regiões pantanosas. A estrutura das suas folhas possui uma combinação de duas escalas: uma em torno de 10 µm (estrutura rugosa) e outra em torno de 100 nm (estrutura fina). Essas superfícies também são chamadas de estruturas hierárquicas micro e nanoestruturadas ¹. A sua microtextura é revestida com nanocristais de uma cera hidrofóbica presente na superfície da sua folha que possui WCA de aproximadamente 110°, o que ajuda na obtenção de WCA final superhidrofóbico. Desta forma, devido à sua micro e nanoestruturação e aos compostos de baixa energia superficial da cera, a fixação da molécula de água na superfície da folha da flor de lótus é dificultada, fazendo com que a gota de água se contraia em gotículas esféricas e deslize pela superfície, levando todos os contaminantes presentes na folha ^{1-3, 6, 7}. Estudos revelam que a superfície da Flor de Lótus possui um WCA de aproximadamente 161° e CAH de 2° ², apresentando, assim, propriedades auto-limpantes.

Diversas outras superfícies superhidrofóbicas podem ser encontradas na natureza nas superfícies de plantas, como nas folhas de arroz, taro (*Colocasia esculenta*), Índia canna (*Canna generalis bailey*), Lupin (*Lupinus*), da samambaia *Salvinia molesta*, dentre outras ^{2, 3, 5, 7}. As folhas da samambaia *Salvinia molesta* são cobertas por cerdas revestidas com cristais de cera nanoscópicos. Nas pontas das cerdas, podem ser vistas estruturas com formato de batedeira de ovos ou “eggbeater”, as quais são formadas pela coalescência de quatro cerdas e apresentam algumas propriedades hidrofílicas. A presença dessas “cabeças” hidrofílicas estabilizam a interface ar-água e reduzem a perda de ar através da formação de pequenas bolhas, melhorando a retenção de ar sobre a água. Todo o restante da superfície é repelente à água e esta morfologia permite que as folhas permaneçam sempre secas ⁷. Estruturas elípticas com diâmetro de

aproximadamente 10 μm formam as estruturas observadas na superfície das folhas de taro juntamente com a combinação de estruturas em forma de pinos nanométricos, similar à folha de lótus. As imagens das estruturas das folhas de lótus, da samambaia e de taro estão apresentadas na Figura 6.

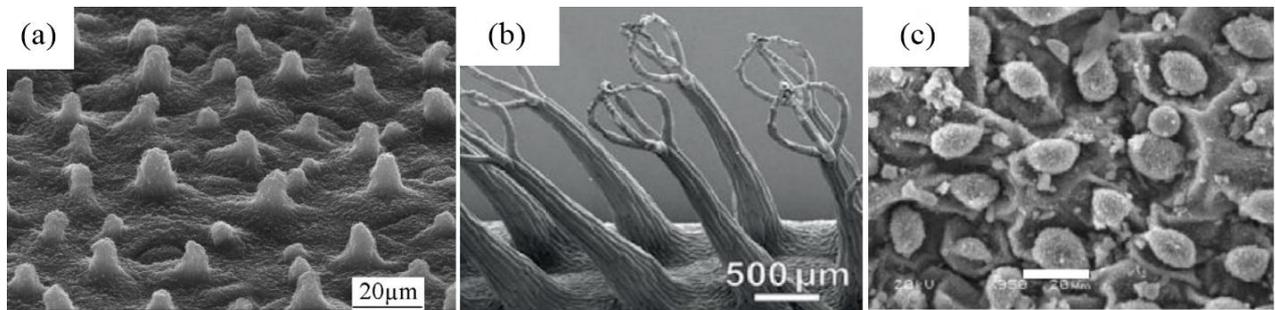


Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das estruturas hierárquicas observadas para as folhas de (a) lótus, (b) de samambaia *Salvinia molesta* e (c) de taro. Adaptado de ^{7,43}.

Outro exemplo que tem sido muito estudado de superhidrofobicidade em folhas é a pétala da rosa (*rosea Rehd*). Quando uma gota de água cai sobre a flor, esta forma uma gotícula esférica, entretanto, não rola pela superfície, assim como na folha da flor de lótus, nem mesmo quando a superfície é virada de cabeça para baixo. Esse fenômeno é chamado de “Efeito Pétala”. A estrutura da pétala de rosa também é hierárquica, fornecendo rugosidade suficiente para se conseguir a superhidrofobicidade, entretanto essa superfície possui uma elevada força adesiva com a água, não permitindo que a gota role pela mesma. Isso ocorre porque a superfície da pétala de rosa é coberta por micropapilas e, em cada papila, existem diversas “rugos” em escala nanométrica, impedindo a gota de água de rolar, como é mostrado na Figura 7 ^{2,44}.

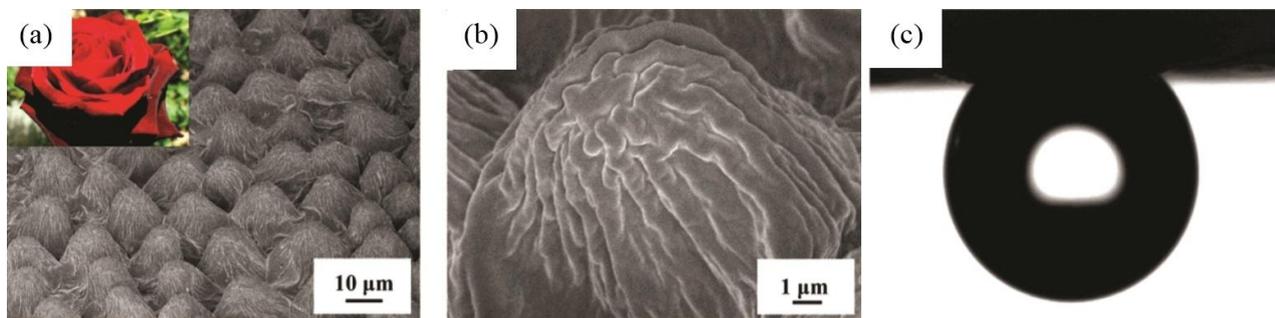


Figura 7: Imagens de MEV, onde em (a) superfície da pétala de rosa e em (b) a aproximação da imagem (a) focando uma micropapila rugosa. (c) A gota de água aderida na superfície mesma quando virada de cabeça para baixo. Adaptado de Feng e colaboradores ⁴⁴.

Essas superfícies que apresentam altas propriedades adesivas são conhecidas por um estado de molhabilidade diferente dos modelos apresentados até então, chamado de Cassie-impregnado. Na Figura 8 está ilustrado os estados de molhabilidade para a pétala de rosa, que segue o modelo de Cassie-impregnado, e para a flor de lótus, que segue Cassie-Baxter.

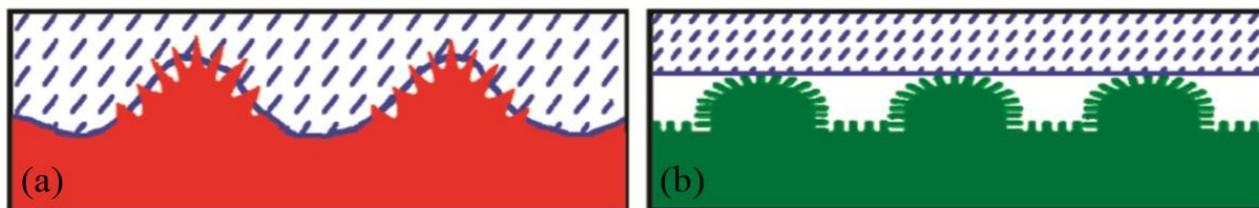


Figura 8: Ilustração esquemática do contato entre a gota de água e as duas superfícies. Em (a) para a pétala de rosa, estado de Cassie-impregnado e em (b) para a flor de lótus, estado de Cassie-Baxter. Adaptação de Feng *et al*⁴⁴.

No caso da pétala de rosa, o líquido fica impregnado apenas nas cavidades macroscópicas, não conseguindo penetrar nas cavidades menores em escala nano. Isso explica o elevado WCA obtido juntamente com o elevado CAH, não permitindo o rolamento da gota de água da superfície da pétala⁴⁴⁻⁴⁶, como foi mostrado na Figura 7-c.

Entretanto não são somente flores e plantas que apresentam superhidrofobicidade na sua superfície, mas também em alguns insetos e animais os quais apresentam padrão estrutural semelhante ao da flor de lótus e da pétala da rosa, onde microestruturas estão associadas a nanoestruturas^{1-3, 6, 7, 47}. Algumas borboletas possuem escamas na superfície das suas asas as quais aparentam telhas sobrepostas, cujo comprimento e profundidade dessas escamas variam de 50-150 μm e 35-70 μm , respectivamente, conferindo propriedades superhidrofóbicas à essas superfícies^{2, 6}. Assim como na pétala da rosa, o *gecko* é uma espécie de lagartixa que também apresenta elevada adesão na superfície do seus pés, podendo escalar superfícies lisas ou rugosas não possuindo nenhum tipo de cola viscoelástica. Essa é uma capacidade única do *gecko* e é devida às milhões de pequenas cerdas que possui em seus pés as quais se adaptam quando entram em contato com uma superfície fornecendo uma área grande de contato, a qual é suficiente para criar uma adesão através de interações de Van der Waals entre seus pés e a superfície⁴⁸⁻⁵⁰. As imagens das estruturas da superfície do pé do *gecko* e das asas da borboleta estão apresentadas na Figura 9.

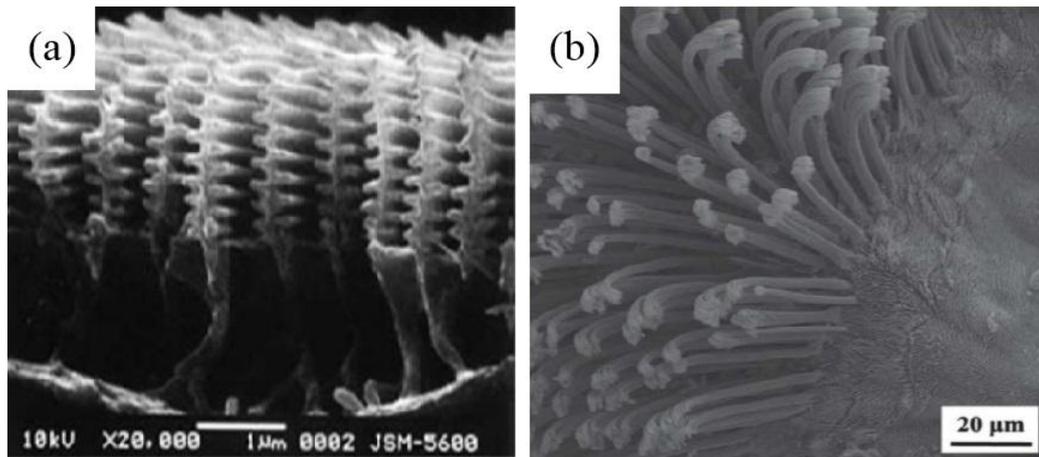


Figura 9: Imagens de MEV das estruturas de (a) asas da borboleta *Morpho didius* vista de uma seção transversal³ e (b) as cerdas dos pés do *gecko*⁴⁹.

Devido a tantos exemplos na natureza de superfícies superhidrofóbicas, inúmeros trabalhos têm sido realizados a fim de obter esse tipo de material artificialmente.

2.4.2 Superfícies Artificiais e seus Métodos de Produção

Superfícies micro e nanoestruturadas e compostos químicos com baixa energia superficial são os parâmetros necessários para a obtenção de superfícies repelentes à água. Algumas superfícies naturais são utilizadas como modelo no desenvolvimento de superfícies artificiais em uma tentativa de “imitar” as propriedades superhidrofóbicas encontradas e, para tanto, diversas técnicas de preparo podem ser utilizadas.

Os métodos de fabricação de superfícies superhidrofóbicas podem ser divididos em duas categorias: *top-down* e *bottom-up*⁵¹. Métodos *top-down* são baseados em padrões de larga escala através de esculpuração, gravação, modelação, dentre outros. Processos de litografia, templete e tratamento com plasma são alguns exemplos. Os métodos *bottom-up* envolvem desenvolvimentos e construções de estruturas mais complexas, através da integração de pequenos “blocos” ou componentes. Alguns exemplos são as técnicas de deposição química, processo sol-gel, *spray* e *dip-coating*, dentre outras.

Abaixo estão listados alguns desses processos:

- **Litografia:** é uma técnica de alto custo que permite o controle da estrutura e da morfologia da superfície e, desta forma, produz estruturas bem definidas, podendo fazer muitas cópias da mesma coisa. Basicamente, neste método a superfície é preparada pela cópia da informação de um modelo mestre com sua transferência para uma réplica na forma oposta.

É muito utilizada para investigar as teorias de molhabilidade e os modelos de multicamadas. Na litografia, existem vários sub-métodos, como a fotolitografia, litografia nanoimpressa, litografia por feixe de elétron, litografia por raios-X, dentre outras ^{2,5}.

- Templete: nesta técnica, uma réplica com o formato padrão é utilizada onde o material vai ser impresso, pressionado ou irá crescer nos espaços vazios do templete, o qual será removido para a obtenção do material de interesse. Assim como na litografia, no templete a superfície é criada através de um modelo mestre, o qual pode ser desenvolvido por outras técnicas, inclusive a citada anteriormente. A grande vantagem da técnica é que o templete-mestre pode ser reutilizado ⁷. Através do uso da técnica de templete, já foram desenvolvidas superfícies superhidrofóbicas que imitavam as estruturas parecidas com cerdas dos pés do *gecko* ⁵².
- Tratamento com plasma: envolve o plasma com *etching*, a qual é uma técnica de gravação à seco (*dry etch*) com átomos e íons reativos que são acelerados até a camada entre o plasma e o substrato. Esses íons reativos são capazes de criar profundas cavidades com paredes íngremes causando mudanças consideráveis na estrutura da superfície ¹. Barshilia e Gupta ⁵³ utilizaram o tratamento com plasma *etching* para desenvolver superfícies superhidrofóbicas em polímeros com microestruturas semelhantes às encontradas em folha.
- Processo sol-gel: é um tipo de deposição química de solução, onde a solução é utilizada com um precursor no substrato para a formação de uma rede de gel. Normalmente, esses recobrimentos apresentam boa resistência à temperatura e dependem de como a rede de gel é preparada e dos grupos funcionais na superfície final ^{1,2}. Taurino *et al.* ⁵⁴ desenvolveram superfícies com WCA maiores que 150° utilizando recobrimentos híbridos em substratos de vidro através de método sol-gel para obter materiais mais resistentes à ranhuras.
- Electrospinning: é uma técnica que permite a fabricação de fibras com diâmetros menores que poucos nanômetros. Consiste em um processo de extrusão onde uma carga elétrica é utilizada para desenhar fibras finas através um líquido. Este método pode ser aplicado para polímeros naturais e sintéticos, ligas poliméricas e também para polímeros carregados com cromóforos, NPs, agente ativos (metálicos ou cerâmicos), dentre outros ^{1,7}. Para fins de separar uma mistura de água e diesel, Patel e Chase ⁵⁵ desenvolveram fibras de PP com diferentes concentrações do polímero através do método de *electrospinning*.
- Deposição Química: pode ser dividida em vários métodos, como deposição química de vapor (CVD), deposição eletroquímica, deposição camada por camada (*layer-by-layer* ou

LBL), deposição por *spray*, *spin* ou *dip-coating*, dentre outros. O processo de CVD se refere a exposição de um substrato a um gás precursor, o qual forma uma camada de filme. A deposição eletroquímica é um processo usado para depositar filmes com compostos metálicos em substratos condutivos. A deposição LBL é uma maneira de se preparar superfícies superhidrofóbicas com filmes em multicamadas ². As deposições de recobrimento por *spray*, *spin* ou *dip* são os métodos mais rápidos e versáteis para a produção de superfícies superhidrofóbicas e utilizam soluções ou suspensões líquidas. Na deposição por *spray*, o recobrimento é aplicado através de uma solução preparada com os compostos desejáveis e aplicado com um *spray* na superfície do substrato. Na deposição por *spin-coating*, o substrato é fixado em um suporte em rotação e um filme fino é formado pelo gotejamento do líquido no centro do substrato. A rotação permanece até o filme secar. O método de *dip-coating* ocorre através da imersão controlada do substrato em um solvente, solução ou suspensão ⁴. Dependendo dos materiais e das condições de deposição, morfologias diferentes podem ser obtidas.

2.4.3 Uso de NPs na produção de superfícies superhidrofóbicas

O uso de NPs na produção de superfícies superhidrofóbicas tem se tornado mais comum devido aos bons resultados obtidos de WCA e rugosidade. Elevadas medidas de WCA e CAH podem ser obtidas com o uso de diferentes NPs que, em muitas vezes, estão combinadas com compostos de baixa energia superficial. NPs de SiO₂, TiO₂, V₂O₅ e ZnO são alguns exemplos das que podem ser utilizadas no desenvolvimento de superfícies com baixa molhabilidade através de diferentes técnicas, como as citadas no item 2.4.2.

Chao-Hua *et al.* ⁵⁶ depositaram NPs de TiO₂ na superfície de um tecido de algodão através do método sol-gel com posterior aplicação de ácido esteárico e silano fluorado (*1H*, *1H*, *2H*, *2H*-perfluorodeciltriclorosilano). A incorporação das NPs não somente causou o aparecimento de superfícies rugosas de tamanhos variados, a qual aumentou o WCA para até 163°, mas também melhorou as propriedades de blindagem ao UV. NPs de SiO₂ combinadas com argila foram utilizadas para gerar nanorugosidade em tecidos de algodão através da aplicação de LBL por Joshi *et al.* ⁵⁷, obtendo características superhidrofóbicas com estrutura semelhante à encontrada na flor de lótus. Qing *et al.* ¹⁸ também estudaram a superhidrofobicidade em tecidos de algodão com o uso de um recobrimento com poliestireno (PS) e ZnO funcionalizado com silano. Os autores observaram que quando a razão utilizada de NPs de ZnO e PS era de 7:3, a superfície do tecido apresentava um WCA de 158° e boas propriedades para uso em separação de mistura água-óleo.

O uso de NPs de ZnO têm crescido muito no desenvolvimento de superfícies com baixa molhabilidade ⁵⁸⁻⁶¹. Li *et al.* ²⁰ desenvolveram superfícies com adesividade reversível ao se aplicar tratamento com UV e calor em recobrimentos de ZnO. As superfícies preparadas por *spray-coating* apresentaram WCA de 162° e CAH de 2°, com baixa adesividade (5,1 µN). Depois do tratamento fotoquímico com UV com o uso de uma *photomask*, a superfície se tornou altamente adesiva (136,1 µN), sem se mover mesmo virada de cabeça para baixo. Outros autores também desenvolveram superfícies com adesividade reversível com o uso de NPs de ZnO ^{62, 63}.

Senthil *et al.* ⁶⁴ sintetizaram nanofios com diâmetro de 40-200 nm de V₂O₅ sobre recobrimento de ouro utilizando o método de deposição física de vapor com posterior aplicação de uma monocamada de octadeciltriclorosilano. Devido à elevada rugosidade proveniente dos nanofios e à baixa energia superficial do silano depositado, o WCA obtido foi de 157,5°. Tecidos superhidrofóbicos condutivos foram produzidos por Xue e colaboradores ⁶⁵ com o uso de NPs de prata modificadas com hexadeciltrimetóxisilano. Os tecidos funcionalizados obtiveram boas propriedades antibacterianas contra a bactéria *Escherichia coli*. com aplicações em dispositivos eletrônicos para a área médica.

Já Chen e colaboradores ¹⁷ desenvolveram recobrimentos de nanocompósitos de SiO₂/polímeros através do método de *spin-coating*, os quais aumentaram o WCA e a rugosidade, se mostrando estáveis em uma ampla faixa de pH e podendo ser aplicados como anti-corrosivos em diversos substratos metálicos. Também com o uso de NPs de SiO₂, Wang *et al.* ¹⁶ modificaram a superfície da madeira através do método sol-gel com posterior revestimento com *1H, 1H, 2H, 2H*-perfluoroalquiltrietóxisilano, acarretando em uma superfície superhidrofóbica e auto-limpante. Outros trabalhos foram desenvolvidos com NPs de SiO₂ por Zhu ⁶⁶, Liu ⁶⁷ e Zhang ⁶⁸ e seus colaboradores para o preparo de superfícies superhidrofóbicas.

Chen *et al.* ⁶⁹ combinaram os métodos de sol-gel com a polimerização radicalar iniciada por transferência de átomo para preparar microesferas de TiO₂ e poli(*N*-isopropilacrilamida). As superfícies recobertas com as microesferas apresentaram boas respostas térmicas, com WCA hidrofóbico de 90° quando submetidas à 27 °C e superhidrofóbico de 150° quando submetido à 42 °C, atribuído à temperatura crítica inferior de solubilidade da poli(*N*-isopropilacrilamida). Guo *et al.* ⁷⁰ desenvolveram superfícies superhidrofóbicas com TiO₂ através de um método hidrotérmico em superfícies de óxido de estanho dopado com flúor. Com a adição de ácido esteárico, a superhidrofobicidade foi obtida através do uso de compostos de baixa energia superficial e estruturas aglomeradas de microhastes de TiO₂ em formato de cactus. A Figura 10 ilustra a superfície desenvolvida por Guo e Chen juntamente com seus colaboradores. Outros autores também desenvolveram trabalhos com superfícies superhidrofóbicas com NPs de TiO₂ ⁷¹⁻⁷³.

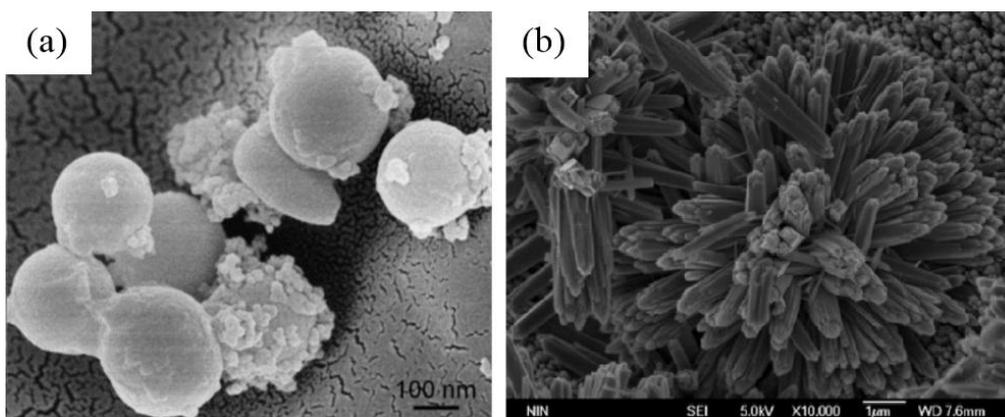


Figura 10: Imagens de MEV das superfícies artificiais com (a) microesferas de TiO_2 e poli(*N*-isopropilacrilamida) desenvolvida por Chen *et al.* ⁶⁹ e com (b) as microhastes de TiO_2 desenvolvida por Guo *et al.* ⁷⁰.

2.5 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

2.5.1 Radiação Eletromagnética

A radiação eletromagnética é a energia emitida através de ondas eletromagnéticas e pode ser definida como a combinação de campos elétricos e campos magnéticos perpendiculares entre si que se propagam simultaneamente. O espectro eletromagnético abrange energias que vão desde as mais energéticas, como os raios gama, até as menos energéticas, como ondas de rádio, compreendendo todos os comprimentos de onda. A radiação UV está situada na região que abrange de 400 a 200 nm e pode ser dividida em três faixas: UV-A, UV-B e UV-C.

Radiações UV-A abrangem regiões que vão desde 400 a 315 nm, sendo a menos energética e a menos perigosa dos três tipos de radiação UV. A conhecida “luz negra” encontra-se neste tipo de UV em comprimentos de onda acima de 350 nm. O segundo tipo é a forma de luz mais destrutiva do UV, com energia suficiente para causar danos biológicos. A UV-B encontra-se na faixa de 315 a 280 nm e é famosa por causar câncer de pele. Abrangendo uma faixa de energia de 280 até 200 nm, o UV-C é o tipo de radiação UV mais energético, sendo completamente absorvida no ar em poucos centímetros. Ao colidir com moléculas de oxigênio, a troca energética causa a formação de ozônio. Uma das suas vantagens é que não forma radiação ionizante residual (radiação gama), entretanto também não penetra tão profundamente, sendo muito aplicado como germicida ⁷⁴.

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode ocorrer a partir de diversos fenômenos, tais como, a absorção, reflexão, espalhamento, entre outros. A absorção é um fenômeno que está diretamente relacionado às transições eletrônicas entre diferentes estados eletrônicos de energia quantizada. A energia acumulada em cada fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação e vai determinar o efeito de um fóton sobre determinada molécula ^{25, 75}. Quando o fóton possui energia correspondente a diferença entre dois estados eletrônicos, sua absorção por uma molécula vai acarretar na excitação de um elétron do seu estado fundamental até um nível mais energético. Uma vez no estado excitado, diferentes processos podem vir a ocorrer de modo a promover a minimização da energia, sejam eles processos fotofísicos ou fotoquímicos.

2.5.2 Uso de Radiação UV em Superfícies Poliméricas

O uso de uma fonte com luz para modificação superficial é basicamente conhecido como tratamento fotoquímico. Segundo Wardle ⁷⁵, a fotoquímica é definida como o estudo de reações químicas e mudanças físicas que resultam de interações entre a matéria e a luz visível ou UV. Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para modificar a superfície com o uso de diferentes fontes de luz, alterando as propriedades físico-químicas das superfícies e promovendo a interações com outros compostos, como tratamento com UV, ultravioleta no vácuo, laser, radiação síncrotron, dentre outras ²⁵.

Os tratamentos com UV fornecem algumas propriedades já conhecidas às superfícies, como hidrofobicidade, alteração da composição química, aumento da adesão, dentre outras. Nas propriedades de adesão, por exemplo, são utilizados para promover interações mais fortes entre os compostos reagentes, pois a deposição física de compostos na superfície do substrato normalmente produz recobrimentos ligados de forma não-covalente. Desta forma, os recobrimentos aplicados são instáveis e fáceis de remover devido às fracas interações físicas formadas ²⁵.

Irradiação com luz UV em superfícies poliméricas leva a uma série de reações, como a foto-reticulação, a foto-oxidação no ar ou as reações fotoquímicas em atmosfera reativa ^{25, 76}. Nessas reações, o uso da irradiação UV permite a ativação do monômero e das cadeias poliméricas nas extremidades das camadas superiores, aumentando o engate mecânico ou o enxerto do monômero nas moléculas da superfície do polímero. O uso de tratamento fotoquímico tem sido muito utilizado para aumentar a interação entre a matriz polimérica e os reforços de compósitos ^{76, 77}.

Nos tratamentos com UV, a graftização de polímeros e uso de gases reativos tem sido muito utilizada nos últimos anos para modificar superfícies poliméricas. Um artigo de revisão foi escrito em 2009 por Deng e colaboradores ⁷⁸ sobre a graftização de polímeros induzida por UV para motivar pesquisadores a estudar essa área. No nosso grupo de pesquisa, já foi estudada a modificação superficial do PU e do PSU através do uso de tratamento fotoquímico em atmosfera reativa. Weibel e colaboradores ¹¹ modificaram superficialmente o PU através de tratamento com UV em presença de vapores reativos de oxigênio e ácido acrílico. Através da incorporação dos grupos COO- e C=O provenientes do vapor do oxigênio e do filme de ácido acrílico formado na superfície do polímero, a hidrofiliabilidade foi alcançada. A técnica se mostrou tão eficaz quanto o plasma na modificação superficial de polímeros, apresentando as vantagens de ser mais simples e com baixo custo. Resultados semelhantes foram obtidos quando a modificação superficial foi realizada no PSU por Kessler e colaboradores ¹⁰.

2.5.3 Superfícies Reversíveis

Superfícies com propriedades reversíveis tem ganhado muito espaço nos últimos anos. Em exemplos acima foram citadas superfícies com adesividade reversível, variando os CAH dependendo do tratamento aplicado no substrato ²⁰. Entretanto, a reversibilidade de molhabilidade na superfície vem sendo cada vez mais estudada por pesquisadores devido a importância nas mais diversas aplicações, como em membranas, sensores, dispositivos microfluídicos, lentes ópticas sintonizáveis, dentre outros ²⁴.

Superfícies inteligentes (*smart surfaces*) são muito versáteis e podem ser desenvolvidas por inúmeras metodologias, como estímulos externos ou troca de contra-íons, os quais podem desencadear dinamicamente a reversão da molhabilidade superficial de um substrato. A reversibilidade obtida através de estímulos externos, como estímulos de calor, pH, luz, campo elétrico, solvente, dentre outros, podem alterar a conformação ou a morfologia da superfície com o uso de compostos sensíveis à esses estímulos, resultando na troca de molhabilidade da superfície. Esses métodos têm sido muito utilizados devido aos bons resultados obtidos de reversibilidade. Entretanto, a troca de contra-íons também tem sido muito utilizada, pois o uso de películas orgânicas carregadas e líquidos iônicos são estratégias bastante viáveis para a obtenção da conversão da molhabilidade das superfícies. Nestes casos, a natureza dos contra-íons tem grande influência no comportamento da superfície ²⁸.

Uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos tem sido utilizada como materiais sensíveis à estímulos para fins de reverter a molhabilidade da superfície. Materiais

orgânicos são mais variados, indo desde compostos foto e termossensíveis à polímeros estimulados por pH. Entretanto, materiais inorgânicos oferecem variações de molhabilidade notavelmente maiores. Quando compostos de azobenzenos ou seus derivados são utilizados como materiais foto-estimuláveis, suas camadas podem sofrer variações na conformação alternando de trans para cis sob irradiação com UV e luz visível, respectivamente. Jiang e colaboradores ⁷⁹ desenvolveram uma monocamada de azobenzeno com propriedades superhidrofóbicas através da introdução de rugosidades em forma de estruturas geométricas no substrato e, desta forma, obtiveram uma variação de 66° no seu WCA quando a superfície foi tratada com UV e luz visível. Segundo os autores, o resultado encontrado foi 33 vezes maior do que o observado em superfícies lisas. Em oposição às superfícies desenvolvidas com uso de compostos orgânicos, quando materiais inorgânicos são utilizados, a variação de WCA obtida pode atingir os extremos da molhabilidade, variando de superhidrofóbico ($WCA \geq 150^\circ$) para superhidrofílico ($WCA \leq 10^\circ$) e vice-versa. Hou e Wang ²⁴ produziram um nanocompósito superhidrofóbico de TiO_2/PS que, ao aplicar tratamento com UV, se tornava superhidrofílico através da mudança na composição da superfície. A Figura 11 ilustra os resultados obtidos de reversão da molhabilidade no trabalho de Jiang, com uso de compostos orgânicos, e no trabalho de Hou e Wang, com compostos inorgânicos.

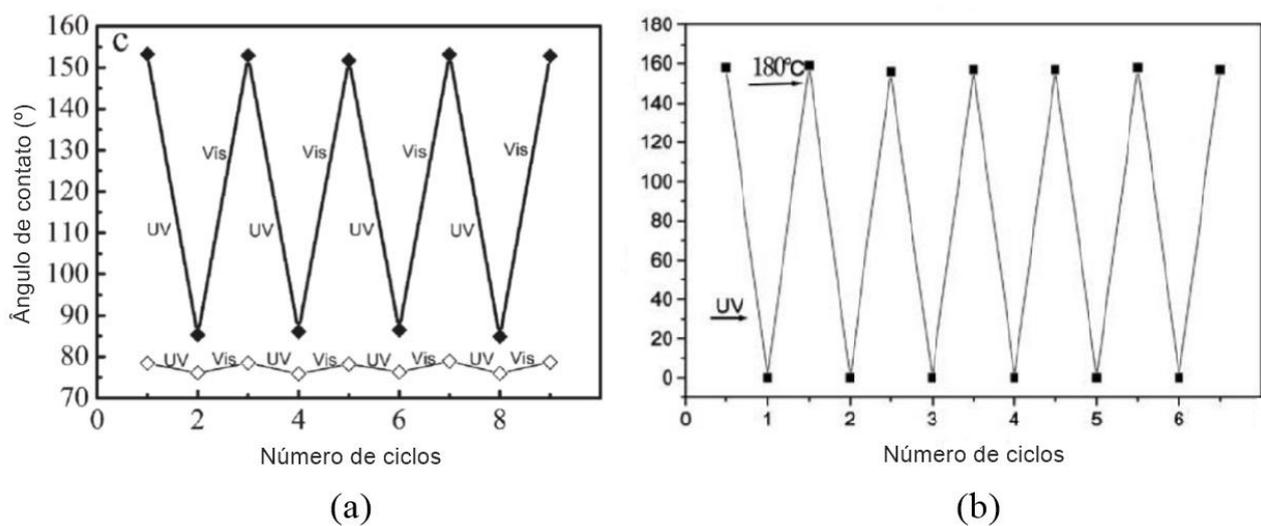


Figura 11: Ilustração adaptada das variações de WCA obtidas quando compostos orgânicos e inorgânicos foram utilizados como recobrimento de superfície. Em (a) reversão da superfície com azobenzenos ⁷⁹ e em (b) reversão da superfície com TiO_2 ²⁴.

Os compostos inorgânicos também oferecem mais vantagens frente às compostos orgânicos devido à sua elevada estabilidade térmica e química, baixa toxicidade e abundância na natureza. O uso de óxidos metálicos, como TiO_2 , ZnO , WO_3 , V_2O_5 , dentre outros, acarretam em superfícies superhidrofóbicas ao se combinar as elevadas rugosidades proporcionadas pelos óxidos com compostos de baixa energia livre superficial. Entretanto, quando expostos à radiação UV, sua molhabilidade aumenta e a superfície se torna hidrofílica, devido à criação de espécies hidroxiladas fotogeradas por irradiação.

Dentre todos os óxidos inorgânicos citados, os de TiO_2 e ZnO são os mais utilizados no desenvolvimento de superfícies com molhabilidade reversível. Li *et al.*⁸⁰, Zhou *et al.*⁸¹ e Das *et al.*⁸² são alguns dos autores que publicaram trabalhos com o uso de ZnO no desenvolvimento de superfícies que alternam entre superhidrofobicidade-superhidrofilicidade.

Nishimoto e colaboradores⁸³ desenvolveram superfícies com molhabilidade reversível com nanoestruturas de TiO_2 e monocamadas de ácido octadecilfosfônico. O WCA de $173,6^\circ$ foi revertido à aproximadamente 0° quando tratamento com UV foi aplicado no substrato. O mesmo comportamento foi observado por Lai e colaboradores⁸⁴ com nanotubos de TiO_2 produzidos por litografia. Devido a essas inúmeras propriedades, NPs de TiO_2 tem cada vez mais sido utilizadas no desenvolvimento desse tipo de superfície.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de propriedades superhidrofóbicas permanentes na superfície de polímeros sintéticos através da incorporação de nanopartículas funcionalizadas com organosilanos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Funcionalização eficiente de NPs de TiO_2 via hidrólise de organosilanos;
- Utilização da metodologia de imersão para obtenção de superfícies superhidrofóbicas de PP e PE em suspensões de NPs funcionalizadas de TiO_2 devido a sua simplicidade;
- Otimização das condições experimentais de imersão, tais como, solvente utilizado, tempo de imersão, concentração de NPs e temperatura de imersão;
- Caracterização das superfícies superhidrofóbicas preparadas através de análises da composição superficial e morfologia;
- Estudo do ângulo de contato estático e dinâmico através de análises de XPS nas amostras de PP;
- Melhora da adesão do nanorecobrimento ao substrato de PP aproveitando as conhecidas propriedades fotoquímicas do TiO_2 com o uso de irradiação com UV;
- Estudo da adesão do recobrimento de NPs de TiO_2 na superfície do PP.

4. METODOLOGIA

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Amostras de Polipropileno

As amostras de PP (Braskem-H 301) foram processadas através da técnica de moldagem por injeção ($T_{\text{injeção}} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e após, foram cortadas em placas de 1cm x 1cm. As placas foram previamente limpas através de lavagem com heptano, clorofórmio e isopropanol, na sequência, para remoção de possíveis impurezas e matéria orgânica durante 5 minutos para cada solvente no ultrassom. Estas foram deixadas secando a temperatura ambiente. O trimetóxi-propilsilano (TMPSi) com 97% de pureza foi obtido pela Sigma Aldrich. Os solventes xileno (mistura de isômeros) e etanol foram obtidos pela Merck (Brasil). As NPs de TiO_2 foram obtidas pela Degussa Corporation (AEROXIDE® TiO_2 -P25).

As NPs de TiO_2 foram funcionalizadas com TMPSi em uma suspensão de solvente/silano (95/5) (v/v) com concentrações de 0,5% e 1,0% (m/v) no ultrassom durante 3 h, segundo uma metodologia já conhecida⁹. Três solventes (água, etanol e xileno) foram utilizados para o preparo da suspensão e avaliação da melhor metodologia para a obtenção da superhidrofobicidade. As suspensões foram levadas a aquecimento até a atingir a temperatura desejada para posterior imersão das placas de PP na suspensão durante diferentes tempos: 1, 5, 10 e 15 s. Para as suspensões com os solventes água e etanol, a temperatura da suspensão no momento da imersão foi de 50 °C, devido a suas baixas temperaturas de ebulição de 100 °C e 78 °C, respectivamente. Temperaturas mais elevadas foram utilizadas para a suspensão com xileno devido seu elevado ponto de ebulição (137–140 °C)⁸⁵, desta forma, a suspensão utilizando xileno como solvente foi aquecida até 130 °C. Após a etapa de imersão, os substratos foram secos em uma estufa a 100 °C por 2 h.

Nas amostras preparadas com os diferentes solventes foi adicionado 1,0% de NPs de TiO_2 e as amostras foram denominadas de PP-Aq, PP-Et e PP-Xi quando as suspensões utilizadas foram preparadas com água, etanol e xileno, respectivamente. Na caracterização das amostras, duas concentrações de NPs de TiO_2 foram utilizadas em suspensões com Xi/TMPSi e as amostras foram denominadas de PP0,5% e PP1,0% quando 0,5% e 1,0% de NPs de TiO_2 foram adicionadas.

4.1.2 Amostras de Polipropileno para análise de XPS no LNLS

Para realizar as análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, as amostras de PP foram preparadas através de uma metodologia diferente devido ao possível carregamento das amostras na câmara. Desta forma, substratos de alumínio de 1cm x 1cm foram cortados e lavados com a mesma sequência de solventes para retirar possíveis impurezas. Uma solução com 10^{-4} mol/L de PP em xileno foi preparada e um filme fino foi formado através do método de *spin-coating* nos substratos metálicos. Após, a suspensão com 1,0% (m/v) de NPs de TiO₂ em xileno e TMPSi em proporção 95/5 (v/v) foi aquecida até 130 °C e uma gota de suspensão quente foi gotejada na superfície do filme de PP. Os substratos foram deixados secar à temperatura ambiente por algumas horas.

4.1.3 Amostras de Polietileno

As amostras de PE foram preparadas com metodologia semelhante à descrita acima para as placas de PP com diferenças principalmente nas temperaturas utilizadas. O PEAD (Braskem HF 0150) foi moldado através da técnica de moldagem por injeção ($T_{\text{injeção}} = 160$ °C) e foi cortado em placas de 1cm x 1cm. As placas foram limpas com a sequência de solventes (heptano, clorofórmio e isopropanol) durante 5 min para cada solvente. As suspensões de xileno/TMPSi em proporção de 95/5 (v/v) com 0,5% e 1,0% de NPs de TiO₂ foram preparadas e aquecidas a 100 °C para posterior imersão durante 1, 5, 10 e 15 s. Após, os substratos de PE foram secos em uma estufa por 80 °C por 2 h. Como a caracterização do PP foi realizada previamente, apenas o xileno foi utilizado como solvente devido aos melhores resultados obtidos frente à água e ao etanol.

Assim como para o PP, as amostras foram denominadas de PE0,5% e PE1,0% quando 0,5% e 1,0% de NPs de TiO₂ foram adicionadas à suspensão de Xi/TMPSi.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As diversas análises utilizadas para a caracterização das superfícies estão citadas abaixo. A molhabilidade da superfície foi determinada por medições de WCA utilizando o método de gota sésil onde gotas de 2 μ L de água deionizada são depositadas sobre o substrato utilizando uma microseringa em uma temperatura ambiente média de 25 °C. As imagens foram digitalizadas utilizando um equipamento “Drop Shape Analysis System”, da Kruss DSA 30. Para cada série de amostra, o WCA final apresenta a média das medidas obtidas para 5 amostras.

As medidas de histerese foram realizadas em um microscópio digital Olympus BX-41 acoplado a um goniômetro mecânico utilizando gotas de 4-6 μL para a realização das medidas. Os ângulos de avanço e recuo foram medidos quando a gota estava prestes a rolar da superfície quando esta foi inclinada. A inclinação da superfície, bem como a movimentação das gotas, foram gravadas em vídeo e os *frames* do vídeo foram utilizados para a medida dos ângulos instantes antes da gota se mover através do *software* SurfTens 3.0 ou 4.5.

Medições de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando um equipamento modelo Alpha-P da Bruker. Os espectros foram obtidos com corridas de 24 scans e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . O método de Refletância Total Atenuada (ATR) com prisma de diamante foi empregado com um ângulo de incidência da radiação de 45° .

A morfologia da superfície foi observada através das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foram realizadas no Centro de Nanociência e Nanotecnologia da UFRGS (CNANO) em um equipamento EVO50-Carl Zeiss usando aceleração de elétrons de 10 kv.

As análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME) utilizando um equipamento modelo FEI iInspect F50 com detector de deriva de silício de 80 mm^2 de alta velocidade e sensibilidade.

As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foram realizadas em dois sistemas diferentes. Para as amostras de PP, as análises foram realizadas no LNLS e os dados foram obtidos através de um analisador hemisférico SPECSLAB II de alto desempenho com uma energia de passo de 50 eV e energia de excitação de 850 eV para os espectros totais (*survey*). Para os espectros com sinais específicos, foi utilizada uma energia de passo de 10 eV e energia de excitação de 650 eV para os sinais de O1s e Ti2p e 500 eV para o de C1s. Para as amostras de PE, análises de XPS foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (LASIS), da UFRGS. Foi utilizado um analisador hemisférico de sete *channeltron* (Omicron) com uma fonte de excitação de Mg K α ($h\nu=1253,6\text{ eV}$) com passo de energia de 50 eV para os espectros totais, enquanto os espectros com sinais específicos (C1s, O1s e Ti2p) foram registrados com passo de energia de 10 eV. Em ambos equipamentos a calibração foi realizada através da posição do sinal referente ao C1s (C-C/C-H) em 285 eV. Os sinais de C1s, O1s e Ti2p foram analisados e deconvoluídos usando a forma Gaussiana-Lorenziana obtida pelo *software* CasaXPS[®].

A rugosidade da superfície foi medida com o auxílio de um perfilômetro óptico da CONTOUR GTK 3D OPTICAL PROFILER e os dados foram retirados com o auxílio do *software* "Vision64". Cinco medidas foram realizadas para cada série de amostras e os dados de rugosidade

média quadrática (R_q), também conhecida por RMS, foram obtidos. A média das medidas de RMS foi calculada e apresentada nos dados.

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando um difratômetro Siemens D-500 no modo de reflexão com ângulo incidente de $1,54 \text{ \AA}$, radiação de $\text{Cu K}\alpha$ e ângulo 2θ variando de 0 a 65° . O método de Ruland⁸⁶ foi utilizado para determinar o percentual de cristalinidade das amostras através da Equação 4:

$$\%C = \frac{I_c}{[I_c + (K \times I_a)]} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

onde %C é a fração cristalina, I_c é o resultado da integração dos picos de difração, I_a é o resultado da integração do halo amorfo e K é uma constante de proporcionalidade característica de cada polímero. Segundo a literatura^{87, 88}, a constante K para o PP e o PE é de 0,98 e 1,23, respectivamente. A integração dos picos foi realizada com o uso do *OriginPro 8*.

4.3 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

Com o objetivo de melhorar a adesão entre o recobrimento e o substrato, foi realizado um tratamento nos substratos de PP com o uso de irradiação UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) usando um reator fotoquímico com 5 lâmpadas germicidas de 6 watts e ar atmosférico durante tempos controlados. Na Figura 12 está apresentado o reator desligado e em uso.

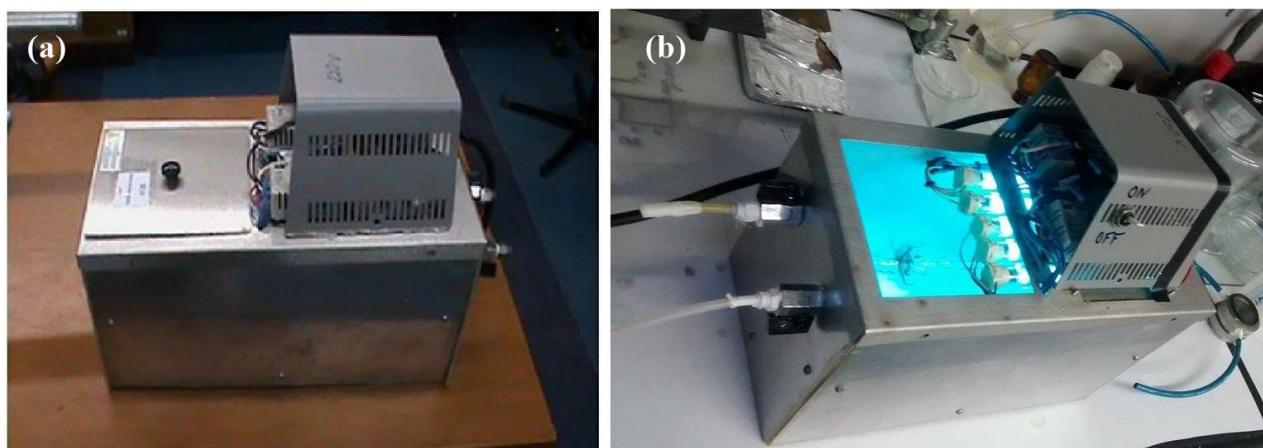


Figura 12: Imagens do reator fotoquímico utilizado no trabalho. Em (a) reator desligado e em (b) com as 5 lâmpadas germicidas ligadas para uso.

Para a avaliação da reversibilidade, tempos 30 e 60 min foram utilizados a fim de avaliar qualquer variação na molhabilidade da superfície. Após as análises de caracterização, os substratos foram submetidos a um tratamento térmico à 100 °C durante 1 h para fins de reverter o WCA. O procedimento foi repetido por 3 ciclos variando entre os tratamentos fotoquímico e térmico.

As amostras preparadas para realizar os ensaios de adesão foram irradiadas com UV por diferentes tempos: 1 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h e 4 h. Algumas horas depois do tratamento fotoquímico, as amostras irradiadas foram levadas para a realização do ensaio. Durante este período, as amostras foram mantidas expostas à luz e com seu estado de alta molhabilidade, isto é, WCA superhidrofílicas.

4.4 ENSAIOS DE ADESÃO

Uma metodologia padrão de ensaios de arranque (*pull-off tests*) foi realizada nas amostras antes e depois dos tratamentos fotoquímicos para medir a adesão existente entre o substrato de PP e o recobrimento através da norma ASTM D4541-09. Amostras de PP1,0% com dimensões de 4cm x 1cm foram utilizadas para a realização do ensaio. Pinos de tração de 10 mm foram colados nas amostras usando duas partes da cola Araldite 2011 (*Huntsman Advanced Materials Americas Inc.*, EUA) e foram deixadas secando por 24 h expostas à luz. Uma fita adesiva foi colada em volta do pino para fixa-lo junto à amostra como mostra a Figura 13-a. Após o período de cura da cola, a fita adesiva foi retirada e uma ranhura com um estilete foi feita no recobrimento em torno do pino de tração para eliminar a falha de revestimento periférico. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios *Positest* modelo AT-A com modo automático. O pino de tração foi fixado na máquina de ensaio e então arrancado da superfície da amostra com uma força de arranque de 10 MPa/s. Na Figura 13-b está apresentada a imagem de umas das amostras após o ensaio de adesão. Seis ensaios foram realizados para cada série de tratamento e a média dos ensaios foi calculada para se obter a medida final.

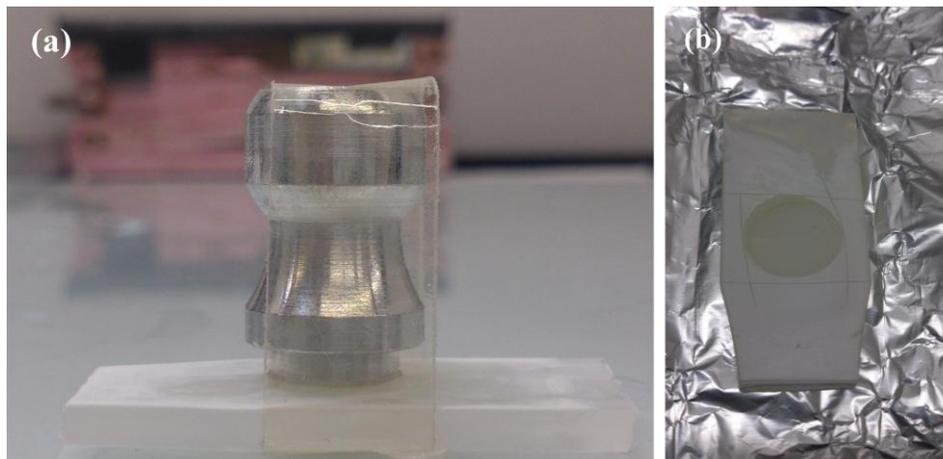


Figura 13: (a) Foto de uma amostra com o pino de tração colado e com a fita adesiva para melhor fixação do pino. (b) Foto de uma das amostras após o ensaio de adesão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 OBTENÇÃO DA SUPERFÍCIE SUPERHIDROFÓBICA

Primeiramente foram realizadas análises a fim de determinar as melhores condições experimentais na obtenção de superfícies superhidrofóbicas de PP, onde foram estudados diversos parâmetros, como o solvente utilizado na suspensão, a temperatura e o tempo de imersão. Cada parâmetro foi estudado separadamente e estes foram avaliados a partir de análises de WCA, MEV, FTIR-ATR e perfilometria.

5.1.1 Solvente e temperatura de imersão

As medidas de WCA das amostras de PP imersas em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ em diferentes solventes estão apresentadas na Figura 14. Os resultados de WCA obtidos para os três solventes (água, etanol e xileno) mostraram uma molhabilidade diferente para cada solvente após a imersão.

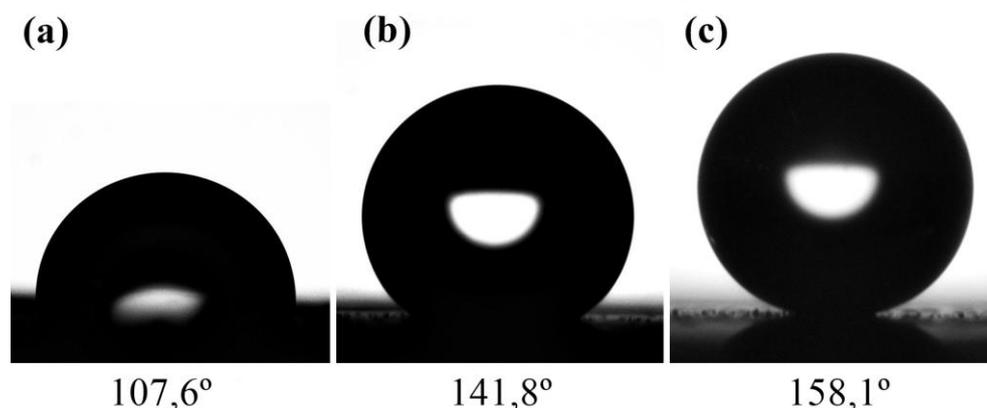


Figura 14: Imagens das gotas de água e seus respectivos WCA com a superfície de PP depois de 5 segundos de imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ em (a) água, (b) etanol e (c) xileno.

Os dados apresentados na Figura 14 mostram uma forte dependência do solvente usado no preparo da suspensão com NPs de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi. É possível se observar que quando as amostras de PP foram imersas em suspensões aquecidas a 50 °C utilizando água (PP-Aq) e etanol (PP-Et) como solvente, seus WCAs não atingem a superhidrofobicidade, alcançando

valores de $107,6^\circ$ e $141,8^\circ$, respectivamente. É possível observar ainda que o WCA medido nas amostras PP-Aq pouco se alterou com relação ao WCA medido para o PP puro (104°).

Quando o xileno foi utilizado como solvente, as amostras de PP-Xi foram imersas na suspensão aquecida à 130°C atingindo a superhidrofobicidade com um WCA de $158,1^\circ$. Porém, quando a suspensão com xileno foi aquecida a 50°C , mesma temperatura de imersão usada para as suspensões de água e etanol, o WCA obtido foi de $123,3^\circ$. Assim, acredita-se que dois fatores foram responsáveis pelo aumento do WCA: o solvente utilizado na suspensão e a temperatura de imersão. Ao se avaliar primeiramente o solvente, a Figura 15 mostra as análises de MEV referentes ao processo dinâmico de imersão realizado utilizando as suspensões com os três solventes estudados no trabalho, enquanto a Tabela 1 e a Figura 16 suas respectivas rugosidades.

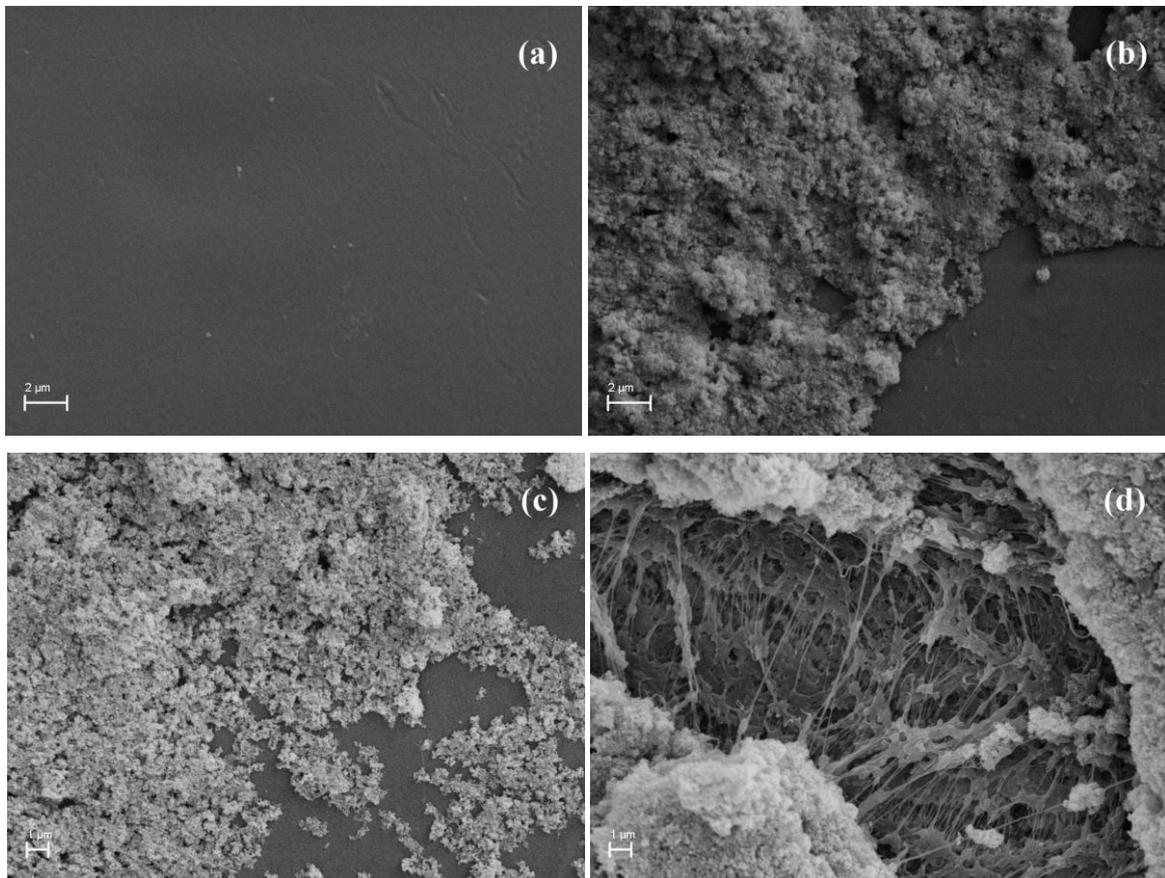


Figura 15: Imagens de MEV das amostras de (a) PP puro, (b) PP-Aq, (c) PP-Et e (d) PP-Xi. Imersão da suspensão com 1,0% de NPs de TiO_2 em solvente/TMPSi por 5 segundos.

Tabela 1: Rugosidade das amostras de PP imersas em suspensões com 1,0% de NPs de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi por 5 segundos com uso de diferentes solventes.

Amostra	RMS (μm)
PP puro	$0,2 \pm 0,1$
PP-Aq	$0,8 \pm 0,2$
PP-Et	$0,6 \pm 0,05$
PP-Xi	$2,4 \pm 0,4$

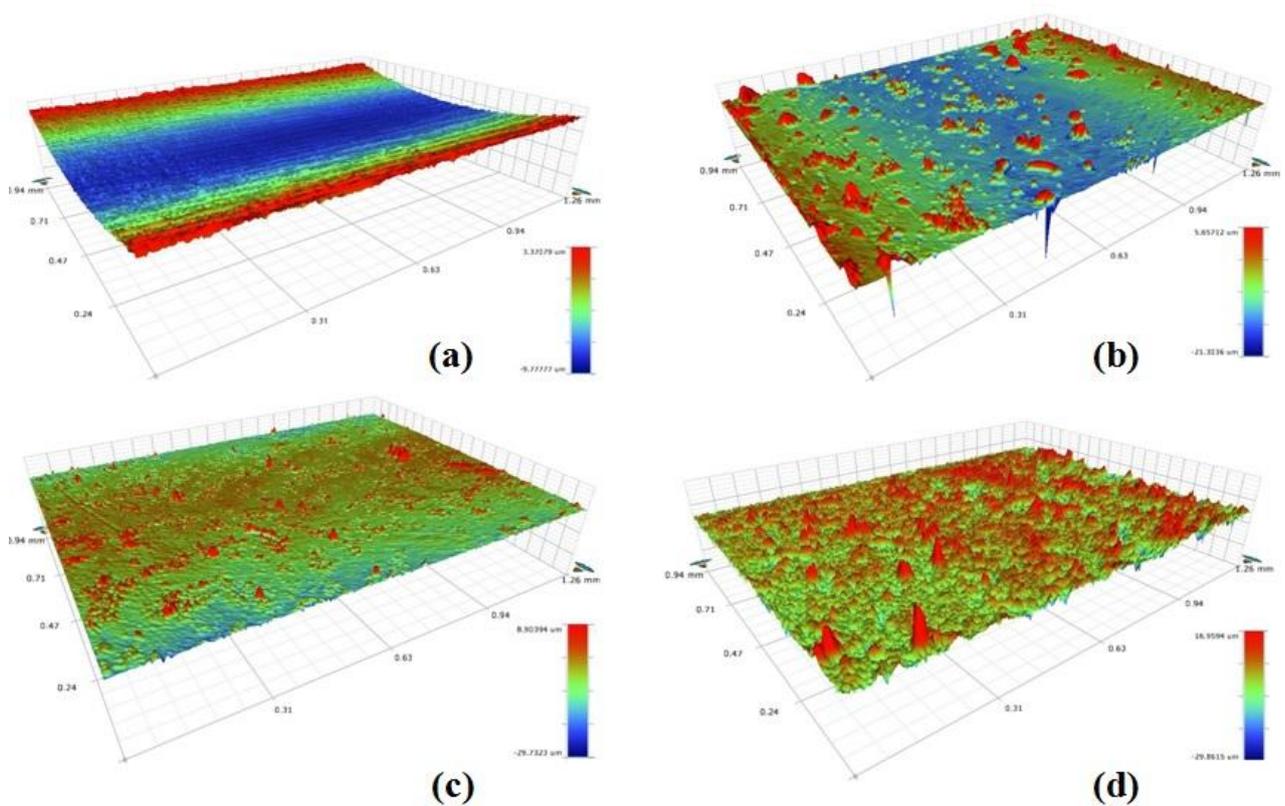


Figura 16: Imagens de perfilometria das amostras (a) PP puro, (b) PP imerso em suspensão com água, (c) com etanol e (d) com xileno. Medidas de RMS correspondentes às imagens estão apresentadas na Tabela 1 acima.

O substrato de PP sem recobrimento com NPs de TiO₂ apresenta uma superfície lisa e sem qualquer aglomerado, como pode ser observado nas Figura 15-a e Figura 16-a. Entretanto, quando os substratos de PP são imersos em suspensões de água e etanol é possível se observar a formação de aglomerados na superfície do polímero e, conseqüentemente, aumentando sua rugosidade como pode ser observado os dados da Tabela 1. Quando as suspensões de água e etanol são utilizadas no preparo das amostras, é possível se observar muitas regiões das amostras sem recobrimento,

deixando uma grande área de polímero “livre” na superfície como mostram as Figura 15-b e Figura 16-c, acarretando em uma menor hidrofobicidade das amostras, como mostraram os dados de WCA.

Na Tabela 1 também é possível se observar que a rugosidade das amostras de PP-Aq e PP-Et aumentaram em relação ao PP puro. Além disso, quando a água foi usada como solvente, seu RMS foi superior que a amostra de PP-Et. Essa diferença entre os RMSs das amostras de PP-Aq e PP-Et e entre seus WCAs pode ser explicado através das imagens de MEV apresentadas na Figura 15 e as topografais na Figura 16.

Nas Figura 15-b e Figura 16-b, após imersão em suspensão de água, a superfície do PP apresentou aglomerados de NPs de TiO_2 grandes e bem agrupados, o que aumentou a rugosidade da amostra quando comparada com a do PP puro. Entretanto, uma grande região do substrato ficou completamente sem recobrimento acarretando em um WCA baixo para a amostra de PP-Aq e muito próximo do valor obtido para o PP puro. Com relação às amostras de PP-Et (Figura 15-c e Figura 16-c), diferentemente do ocorrido na suspensão aquosa, pode ser observado a formação de pequenos aglomerados de NPs de TiO_2 ao longo de toda a superfície. Essa maior homogeneidade na aplicação do recobrimento justifica o maior WCA para as amostras PP-Et quando comparado ao PP-Aq, uma vez que a probabilidade de a gota de água estar em contato com o recobrimento, durante a medida, e não com a superfície polimérica, é maior. Além disso, o menor valor de rugosidade também justifica-se pelo tamanho reduzido dos aglomerados de NPs. Já nas amostras PP-Aq, a gota de água estava em contato, em grande parte, com o polímero e uma pequena parcela com o recobrimento. Isso ocorre devido a sua microestrutura possibilitar que a gota do líquido, quando depositada na superfície, se espalhe mais facilmente em regiões onde o recobrimento não foi depositado, reduzindo seu WCA.

Mesmo não alcançando a superhidrofobicidade, é possível observar que as NPs de TiO_2 formam aglomerados na superfície do PP quando as suspensões de água e etanol são usadas. Estudos anteriores realizados pelo grupo mostraram resultados similares quando vidro e silício foram utilizados como substrato^{89,90}.

Em contraste, uma morfologia bem diferente é observada quando o xileno é usado como solvente para a suspensão. As Figura 15-d e Figura 16-d apresentam os resultados para as amostras de PP-Xi, a qual mostra a formação de aglomerados, conforme já havia sido observado nas amostras de PP-Et e PP-Aq, juntamente com a dissolução de camadas superficiais do polímero. Devido à elevada temperatura utilizada para a imersão em suspensão de xileno ser muito próxima da temperatura de amolecimento do PP (152,5 °C), ocorreu um amolecimento das camadas superficiais do polímero com a formação de largas crateras. Isso permitiu que as NPs de

TiO₂ conseguissem se aglomerar não somente na superfície do polímero, mas também em regiões internas próximas à superfície, através de um mecanismo de ancoragem. Desta forma, a imersão utilizando o xileno como solvente provocou uma grande mudança morfológica na superfície do polímero, levando tanto ao aumento da sua rugosidade, em mais de 200% quando comparada com as medidas nas amostras de PP-Aq, quanto ao aumento dos valores de WCA. O rápido resfriamento e taxa de evaporação do xileno também contribuem deixando a superfície da amostra com maior grau de modificação do que as amostras preparadas usando as suspensões de água e etanol, o que ajudou na formação da superfície superhidrofóbica.

Uma morfologia semelhante não foi encontrada nas amostras de PP-Aq e PP-Et possivelmente devido à baixa temperatura de imersão às quais as amostras foram submetidas. Desta forma, os aglomerados fixaram-se somente na superfície do PP, não atingindo regiões mais internas das camadas superficiais do polímero.

Como foi mencionado anteriormente, o PP faz parte da classe das poliolefinas, muitas das quais, relativamente solúveis em xileno, dependendo da temperatura utilizada. Por conta disso, foi realizado um estudo da relação xileno/temperatura de imersão na superhidrofobicidade das amostras de PP-Xi. Para isso, foram realizados ensaios de imersão das amostras em xileno puro e em suspensão de Xi/TMPSi/NPs nas temperaturas de 50 ° e 130 °C, cujas imagens de MEV são apresentadas na Figura 17. A Tabela 2 mostra os WCAs e RMSs das amostras apresentadas na Figura 17, enquanto a Figura 18 às imagens de perfilometria correspondentes aos valores de RMS apresentados na Tabela 2.

Na Figura 17 é possível se observar a diferença de morfologia nas amostras de PP imersas somente em xileno a 50 °C (Figura 17-a) e 130 °C (Figura 17-b). Como relatado anteriormente, largas crateras são formadas na superfície do polímero após a imersão em xileno à 130 °C devido ao solvente estar a uma temperatura próxima da temperatura de amolecimento do PP, como apresentado na Figura 18. É possível se observar que ocorreu uma leve dissolução das camadas superficiais do PP quando este é imerso no solvente aquecido a alta temperatura, o que ajuda na obtenção de um elevado WCA para a metodologia proposta. O WCA obtido para a amostra imersa somente em xileno aquecido a uma temperatura de 130 °C foi igual a 146,5°, não atingindo a superhidrofobicidade, mas aumentando o seu WCA em 41% com relação ao PP sem tratamento (104°). Entretanto, para as amostras imersas em xileno a 50 °C (mesma temperatura utilizada na imersão das suspensões de água e etanol), a morfologia da superfície não apresentou alteração semelhante à morfologia observada para 130 °C. Por conta disso, as morfologias das amostras imersas na suspensão de Xi/TMPSi/NPs apresentaram bastante diferença quando usadas à 50 ° e 130 °C.

As amostras de PP imersas a 50 °C em suspensão de Xi/TMPSi/NPs (Figura 17-c) mostraram morfologia semelhante as amostras de PP-Et apresentadas na Figura 15-c, apresentando pequenos aglomerados espalhados pela superfície da amostra. Entretanto, diferentemente do observado nas amostras de PP-Et, alguns aglomerados grandes, com aproximadamente 6 µm de diâmetro, também podem ser observados na amostra. Porém, uma grande região da amostra é observada sem o recobrimento com NPs de TiO₂ funcionalizadas, deixando uma parte da superfície do PP livre. Essa região sem recobrimento é responsável pela diferença de WCA encontrada entre a amostra imersa em suspensão de Xi/TMPSi/NPs a 50 °C e as amostras de PP-Et, onde o recobrimento foi mais eficaz. Em comparação com as amostras imersas na suspensão de Xi/TMPSi/NPs a 50 ° e 130 °C, é possível se observar que a dissolução das camadas superficiais do PP a alta temperatura modifica completamente a morfologia da amostra e, deste modo, se mostra essencial para a obtenção das superfícies superhidrofóbicas através da metodologia empregada.

Na Tabela 2 pode ser observada uma diferença nos valores de RMS para as amostras imersas no solvente puro e na suspensão. Para as amostras imersas a 130 °C, a adição de 1,0% de NPs de TiO₂ aumentou o WCA da amostra, atingindo a superhidrofobicidade, embora a rugosidade tenha diminuído consideravelmente como é possível se observar nas topografias na Figura 18. Comparando-se as Figura 18-a e b, é possível observar que com a adição das NPs de TiO₂, as largas crateras formadas foram parcialmente preenchidas, diminuindo a rugosidade da amostra em 75% em relação as amostras de PP imersas em xileno a 130 °C. Em oposição, ambas amostras imersas a 50 °C apresentaram baixos WCAs. A Tabela 2 mostra que a imersão em xileno a 50 °C não altera nenhuma propriedade do PP, pois tanto o WCA quanto o RMS apresentaram valores semelhantes aos obtidos para o PP puro (WCA=104°, RMS=0,2 µm). Além disso, apesar de haver um aumento no WCA das amostras imersas na suspensão de NPs de TiO₂ a 50 °C, não foi alcançada a superhidrofobicidade. Por conta disso, a temperatura de imersão para a suspensão de Xi/TMPSi/NPs escolhida para a continuação do trabalho foi de 130 °C.

A temperatura de imersão mostrou-se ser um fator muito importante na obtenção de uma superfície superhidrofóbica através das condições experimentais estudadas na metodologia proposta. Para as amostras de PP-Xi, a temperatura que a suspensão foi utilizada foi bem mais elevada que para as suspensões de água e etanol, com um valor mais próximo da temperatura de amolecimento do PP, a qual permitiu uma leve abertura das cadeias poliméricas do polímero ocasionando uma melhor interação entre as NPs de TiO₂ com a superfície do polímero, como foi observado nas Figura 15-d e Figura 16-d. Quando água ou etanol são utilizados como solvente, a morfologia difere das amostras de PP-Xi, pois não há dissolução da superfície do polímero. Essa

diferença é causada pela mudança na temperatura utilizada para cada suspensão e devido ao efeito do solvente. Pelo fato do xileno dissolver parcialmente o PP, isto ajuda no preparo de superfícies com elevados valores de WCA com o uso deste solvente. Entretanto, o mesmo não acontece quando água ou etanol são utilizados.

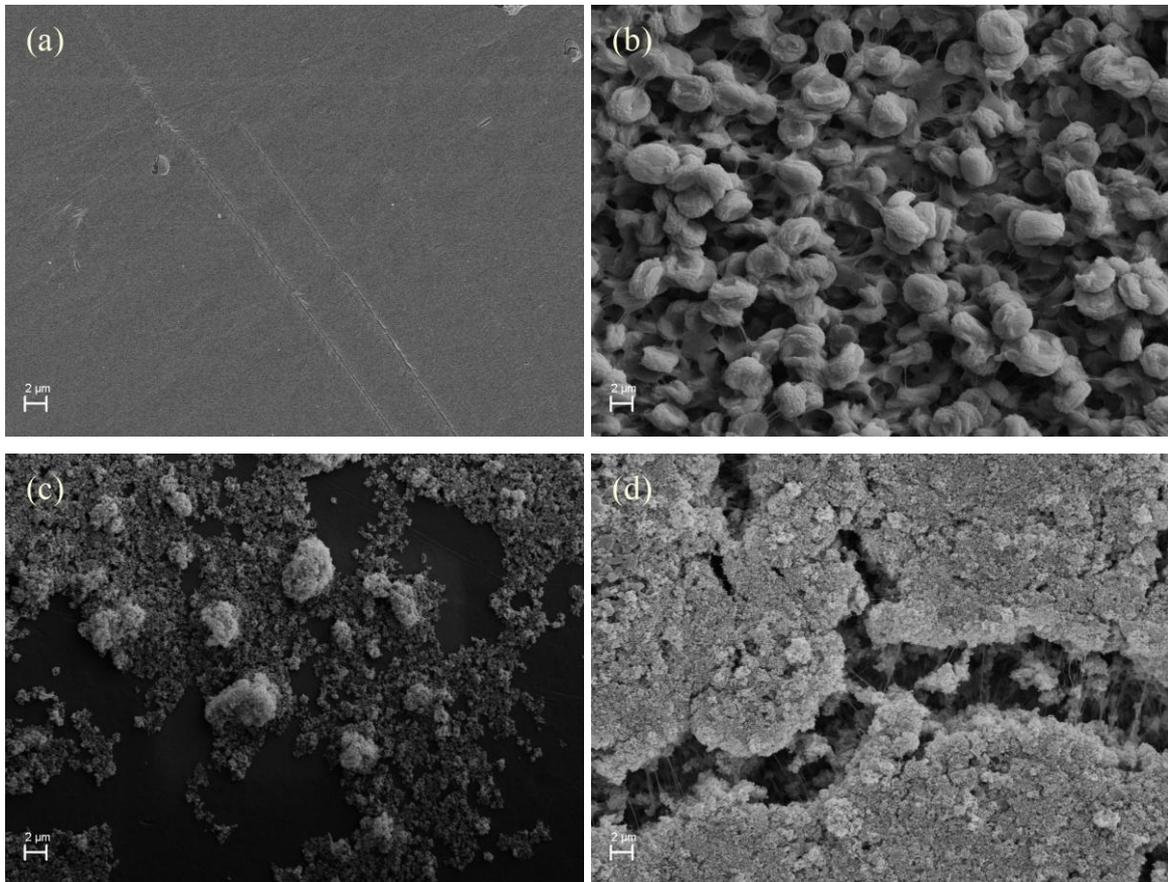


Figura 17: Imagens de MEV das amostras imersas em xileno à (a) 50 °C e (b) 130 °C e imersas em suspensão de Xi/TMPSi com 1,0% de NPs de TiO₂ à (c) 50 °C e (d) 130 °C. Tempo de imersão: 5 segundos.

Tabela 2: Medidas de WCA e rugosidade das amostras imersas em xileno e na suspensão de Xi/TMPSi/NPs à 50 ° e 130 °C. Tempo de imersão: 5 segundos.

Amostra	WCA (°)	RMS (μm)
PP-Xi-50 °C	105 ± 1	0,3 ± 0,03
PP-Xi-130 °C	146,5 ± 1	9,9 ± 1
PP-Xi/TMPSi/NPs-50 °C	123 ± 3	0,8 ± 0,5
PP-Xi/TMPSi/NPs-130 °C	153 ± 1	2,4 ± 0,5

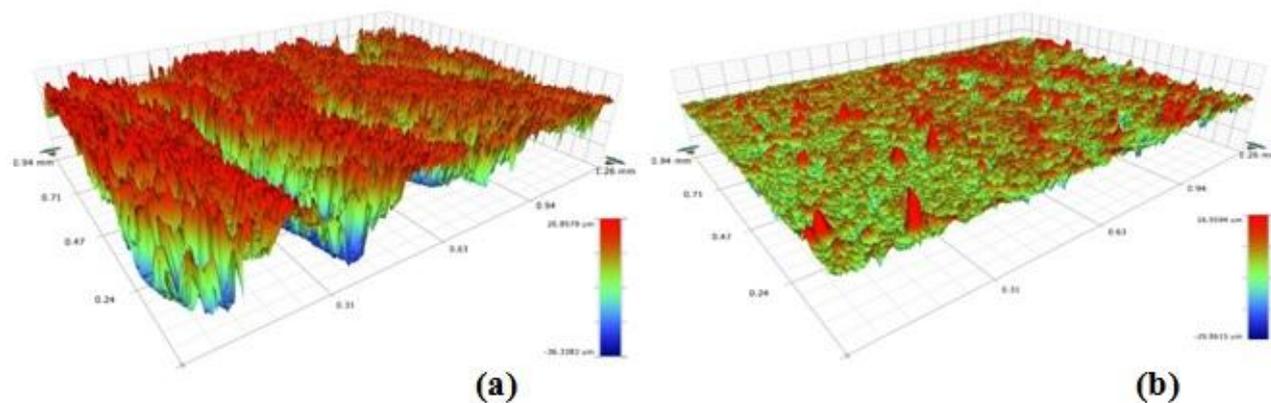


Figura 18: Imagens de perfilometria das amostras (a) PP-Xi-130 °C e (b) PP-Xi/TMPSi/NPs-130 °C. Medidas de RMS correspondentes às imagens estão apresentadas na Tabela 2 acima. Tempo de imersão: 5 segundos.

Na Figura 19 está apresentado o espectro de FTIR-ATR para as amostras de PP puro e PP imerso em suspensões de água, etanol e xileno, para fins de comparação.

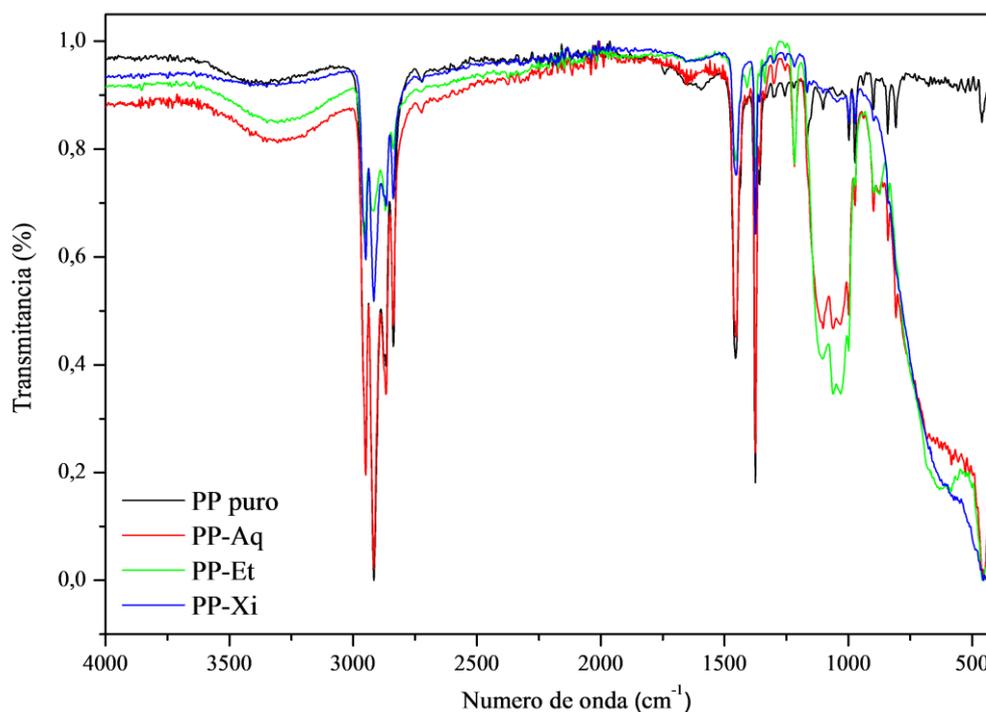


Figura 19: Espectro de FTIR-ATR das amostras de PP puro e de PP imerso em suspensões de água, etanol e xileno com 1,0% NPs de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi. Tempo de imersão: 5 segundos.

A partir da Figura 19, bandas características de grupamentos -OH de 3600 à 3000 cm^{-1} podem ser observados apenas nas amostras PP-Aq e PP-Et. As análises de FTIR-ATR mostram que a superhidrofobicidade não poderá ser alcançada nessas amostras devida a presença de hidroxila na sua superfície. Na sequencia, é possível observar os picos referentes ao polímero em 2948, 2916, 2867 e 2837 cm^{-1} referentes a bandas de absorção do estiramento C-H e em 1455 e 1375 cm^{-1} referentes à deformação angular dos grupos C-H ^{91,92}. O espectro apresentado na Figura 20 é uma ampliação referente a região espectral de 700 a 1350 cm^{-1} para melhor visualização da presença e intensidade dos grupos referentes ao silano.

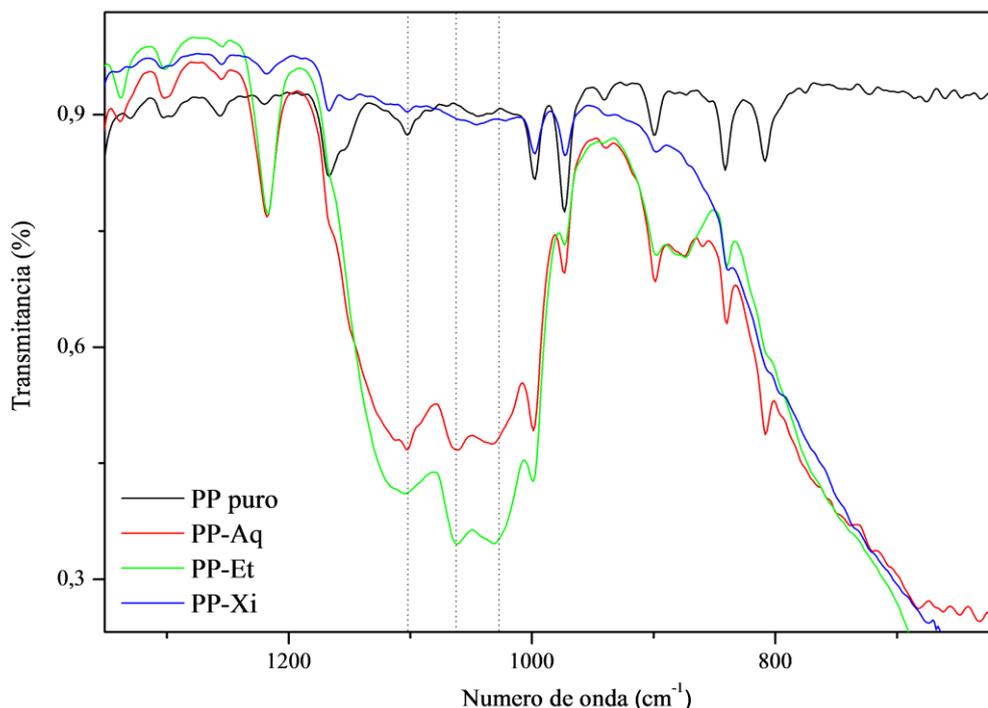


Figura 20: Espectro de FTIR-ATR ampliado referente a região espectral de 700 a 1350 cm^{-1} das amostras de PP imersas em suspensões de água, etanol e xileno com 1,0% NPs de TiO_2 funcionalizadas com TMPSi. Tempo de imersão: 5 segundos.

Os picos destacados na Figura 20 apresentam intensidade bem acentuada para as amostras PP-Et e PP-Aq quando comparadas com as amostras de PP-Xi em 1105, 1062 e 1028 cm^{-1} relativos às ligações Si-O-Si (ligação em gaiola) ⁹³, Si-O-Si (ligações longas) ^{92, 94, 95} e Si-O-Si (ligação em cadeia) ⁹⁰, respectivamente. O espectro também mostra a presença de Si-O-Ti (ou Si-O-metal) e Si-O⁻/Si-OH em 897 e 875 cm^{-1} , respectivamente.

A concentração de siloxanos (Si-O-Si) é bem mais elevada nessas amostras devido as reações de hidrólise e condensação do TMPSi nos solventes polares e ocorre a formação de uma

estrutura com forma predominante de ligação em anel ⁹⁰. O TMPSi, quando misturado com água e etanol para o preparo das suspensões, sofre oligomerização, deixando poucas moléculas de TMPSi ainda livres em suspensão ⁹⁶. Quando as NPs de TiO₂ são adicionadas à suspensão, ocorre a sua funcionalização com os siloxanos oligoméricos. Desta forma, a estrutura que cobre as NPs de TiO₂ será maior para os solventes polares, acarretando em uma visível diferença entre os picos referentes a ligação Ti-O em 455 cm⁻¹ para os três solventes. Devido à formação de siloxanos oligoméricos, a banda de Ti-O para a amostra PP-Aq é menos intensa, pois a funcionalização cobriu as NPs de TiO₂ com estruturas mais complexas deixando menos moléculas de TiO₂ livres ou mais acessíveis na superfície.

Em oposição, não ocorrem reações de hidrólise quando o xileno é utilizado como solvente, acarretando em maior quantidade de moléculas de TMPSi livres e menores bandas características de ligações de siloxanos. Desta forma, as moléculas de organosilano cobriram as NPs de TiO₂ através de ligações com os grupamentos hidroxila presentes na superfície do TiO₂, ocorrendo, posteriormente, reações de policondensação durante o preparo da suspensão ⁹⁰. Por conta disso, as NPs de TiO₂ estão mais livres na superfície da amostra, apresentando uma elevada intensidade da banda referente ao Ti-O.

Devido ao fato das estruturas oligoméricas formadas do TMPSi serem maiores, muitos grupamentos hidroxila permaneceram na superfície das NPs de TiO₂ sem conseguirem se ligar com os siloxanos oligoméricos, acarretando em um WCA menor que para as amostras PP-Xi, onde as moléculas de TMPSi não sofreram oligomerização. Para as amostras de PP-Et, apesar de apresentar um elevada concentração de siloxanos que sofrem oligomerização, a presença de NPs de TiO₂ na superfície da amostra também é elevada. Entretanto, pela presença de grupamentos hidroxila na superfície observada na Figura 19, o WCA não atinge a superhidrofobicidade. Estudos realizados no nosso grupo de pesquisa encontraram resultados semelhantes para NPs de TiO₂ como recobrimento com o uso de solvente aquoso e não-aquoso ⁹⁰.

5.1.2 Tempo de imersão

Outro parâmetro importante para avaliação é o tempo de imersão da amostra na suspensão. De acordo com os resultados anteriores, as demais amostras neste trabalho foram imersas em suspensão de Xi/TMPSi/NPs de TiO₂ a 130 °C e foram analisados diferentes tempos de imersão: 1, 5, 10 e 15 segundos. Os resultados de WCA estão expressos na Tabela 3 para duas concentrações de NPs de TiO₂, 0,5% e 1,0%, para melhor avaliação dos resultados.

A primeira coluna da Tabela 3 mostra as médias de resultados de WCA e seu desvio padrão para substratos de PP com recobrimento de 0,5% de NPs de TiO₂ (PP0,5%). Para baixos tempos de imersão (1 e 5 s), pode ser observado que as amostras de PP0,5% atingem a superhidrofobicidade com resultados de WCA homogêneos devido ao baixo desvio padrão calculado. Entretanto, após 10 e 15 s de imersão em suspensão aquecida as amostras de PP0,5% perdem o estado de superhidrofobicidade e apresentam alta heterogeneidade dos dados medidos de WCA, como mostra os valores calculados de desvio padrão.

Tabela 3: Medidas de WCA das amostras de PP puro e após a imersão em suspensões de Xi/TMPSi com 0,5% e 1,0% de NPs de TiO₂. Tempo de imersão: 5 segundos.

Tempo de imersão	WCA (°)	
	0,5% TiO ₂ NPs	1,0% TiO ₂ NPs
PP puro	104 ± 1	104 ± 1
1 s	151 ± 1	148 ± 7
5 s	152 ± 1	153 ± 1
10 s	146 ± 5	152 ± 3
15 s	148 ± 6	154 ± 5

Em contra partida, quando os substratos de PP são imersos em suspensão aquecida de Xi/TMPSi com 1,0% de NPs de TiO₂ (PP1,0%) estes alcançam a superhidrofobicidade a partir de 5 s de imersão, com exceção apenas do tempo de imersão mais curto. Enquanto os tempos de 1 e 15 s apresentaram alta heterogeneidade das medidas de WCA, o tempo de 5 s mostrou medidas mais homogêneas, assim como nas amostras de PP0,5%. Os tempos mais longos de imersão podem apresentar uma maior taxa de dissolução das camadas superficiais do PP apresentando uma morfologia diferente da mostrada na Figura 15-d e, por conta disso, o estado de superhidrofobicidade não foi alcançado. Em adição, um leve derretimento das bordas das amostras foi observado durante os experimentos quando os tempos de 10 e 15 s foram aplicados; o mesmo não foi observado para as amostras imersas por 1 e 5 s. As imagens de MEV na Figura 21 confirmam os resultados obtidos acima.

Na Figura 21, as imagens mostram que no tempo mais curto de imersão (Figura 21-a) não é claramente observada a dissolução do polímero como mostrado na Figura 15-d, mas ocorre a formação de aglomerados na superfície do PP após a rápida evaporação do xileno. Quando o tempo de imersão aumenta para 5 s, é clara a abertura das camadas superficiais do polímero com a deposição das NPs de TiO₂ na superfície e no *bulk*. Nas Figura 21-c e Figura 21-d, é possível se

observar as imagens para os tempos de 10 e 15 s, os quais apresentam uma morfologia diferente do que a apresentada para tempos mais curtos. Isso ocorre porque com longos tempos de imersão a taxa de dissolução do polímero possivelmente foi maior e, desta forma, acarretou em um amolecimento não somente das camadas mais superficiais, mas também em camadas mais internas. Na Figura 21-c, mostrando o MEV para as amostras imersas por 10 s, não é possível se observar uma grande quantidade de NPs de TiO_2 na superfície da amostra, indicando que com o amolecimento das camadas superficiais algumas NPs de TiO_2 podem ter sido aprisionadas, permanecendo abaixo dessas camadas quando o solvente evaporou após o processo de imersão.

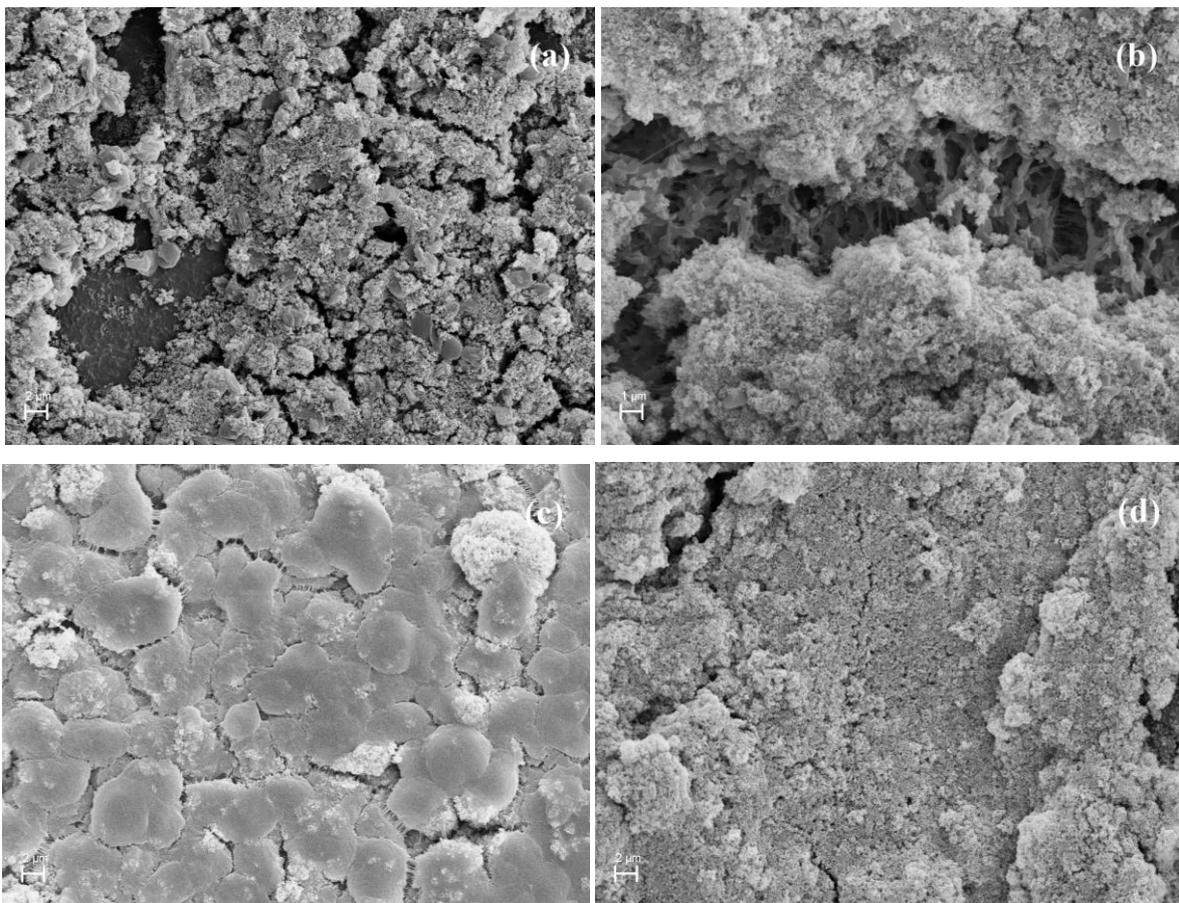


Figura 21: Imagens de MEV para as amostras de PP1,0% imersas em suspensão de Xi/TMPSi/NPs por (a) 1 s, (b) 5 s, (c) 10 s e (d) 15 s.

Com a Tabela 4, podemos observar a grande diferença de rugosidade entre as amostras imersas a 1, 5 e 15 s quando comparadas às amostras imersas a 10 s. É possível se observar que mesmo com o tempo de imersão mais curto, o RMS da amostra teve um aumento bastante significativo quando comparado com o valor do PP puro. Já as amostras imersas por um tempo de 5 s obtiveram o mesmo valor de RMS que as de 15 s, entretanto, quanto maior o tempo de

imersão, maior a heterogeneidade da rugosidade da amostra. Isso já foi observado também para as medidas de WCA na Tabela 3. Desta forma, quanto maior o tempo de imersão da amostra, maior será a dissolução das camadas poliméricas superficiais e mais irregular ficará a superfície da amostra. Por conta disso pode ser explicada a grande diferença encontrada para as amostras de PP1,0% imersas a 10 s que obtiveram um RMS de 8,6 μm . Pelas análises de MEV, apresentadas na Figura 21, já foi possível se observar uma diferença na morfologia da amostra devida a formação de grandes grumos e uma pequena quantidade de NPs de TiO_2 presente na superfície. Entretanto, as medidas de RMS comprovam a irregularidade e heterogeneidade da superfície, cuja rugosidade pode variar desde 6,5 até 10,5 μm .

Mesmo que esses longos tempos de imersão tenham produzido superfícies superhidrofóbicas, as irregularidades e heterogeneidades das superfícies não são desejadas no desenvolvimento desses materiais. Deste modo, estudando todos os resultados apresentados para as análises do tempo para a imersão das amostras, o tempo de 5 s foi o que apresentou os melhores resultados de WCA, MEV e RMS no desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de PP tanto para as concentrações de 0,5% quanto de 1,0% de NPs de TiO_2 .

Tabela 4: Medidas de rugosidade (RMS) para as amostras de PP1,0% imersas em suspensão com 1,0% de NPs de TiO_2 com Xi/TMPSi por diferentes tempos.

Amostra	RMS (μm)
PP puro	0,2 \pm 0,1
1 s	1,5 \pm 0,25
5 s	2,4 \pm 0,5
10 s	8,6 \pm 2
15 s	2,4 \pm 1

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE SUPERHIDROFÓBICA

Após a determinação dos melhores parâmetros experimentais para a continuação do trabalho (solvente, temperatura de imersão e tempo de imersão), a caracterização das amostras de PP com recobrimento de Xi/TMPSi com 1,0% de NPs de TiO_2 , denominadas de PP1,0%, foi realizada através das análises de EDS e XPS, com o objetivo de comprovar a eficácia da aplicação do recobrimento no PP, e análises de DRX para fins de avaliar a cristalinidade das amostras. Para fins de determinar a influência de cada componente na aderência do recobrimento no substrato, medidas de adesão pelo método de arranque (*pull-off test*) também foram realizadas. As medidas

do CAH também foram realizadas para as amostras para fins de avaliar o caráter auto-limpante e diferentes concentrações de NPs de TiO_2 foram utilizadas.

5.2.1 Composição Química

Na Figura 22, estão apresentados os resultados referentes às análises de EDS das amostras PP1,0% e suas respectivas porcentagens atômicas estão expressas na Tabela 5.

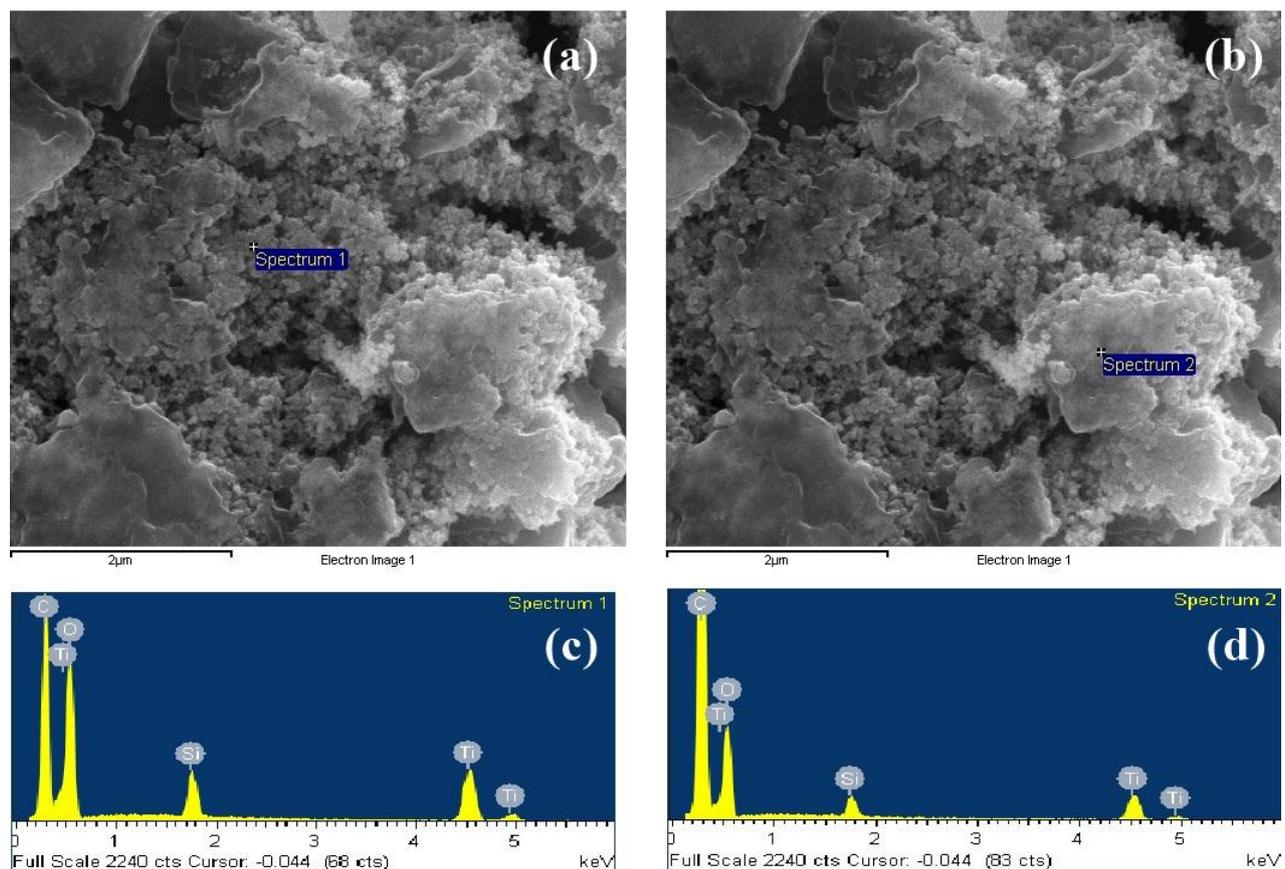


Figura 22: (a) e (b) Posições onde foram realizados as análises de EDS nas amostras de PP1,0% e em (c) e (d) seus respectivos espectros. Substratos de PP imersos em suspensão de Xi/TMPSi/NPs por 5 segundos.

Tabela 5: Porcentagens atômicas dos componentes nas amostras de PP1,0% referentes às análises de EDS apresentadas na Figura 22. Imersão em suspensão de Xi/TMPSi/NPs por 5 segundos.

Espectros	Porcentagem Atômica			
	C	O	Ti	Si
<i>Spectrum 1</i>	46,7	40,4	10,3	2,6
<i>Spectrum 2</i>	73,0	21,5	4,5	1,0

Na imagem de MEV (Figura 22-a) e no seu respectivo espectro de EDS (Figura 22-c) referentes a um ponto localizado na amostra PP1,0% é possível se observar uma região com predominância do recobrimento NPs de TiO₂. Visivelmente, pelo tamanho dos aglomerados na superfície, era possível se concluir que este ponto é referente as NPs de TiO₂ do recobrimento, o que foi comprovado através das porcentagens atômicas na Tabela 5. As Figura 22-a e Figura 22-c são referentes ao ponto denominado de “*Spectrum 1*” o qual apresenta porcentagens atômicas relativamente altas para os elementos O e Ti com valores de 40,4% e 10,3%, respectivamente, e um valor de 46,7% para o C. Devido a adição de 5% de TMPSi na funcionalização da NPs de TiO₂, o Si aparece no espectro com uma porcentagem de 2,6%.

Em comparação, os resultados obtidos para o “*Spectrum 2*”, ponto localizado em região com predominância de PP, pode-se ver que a porcentagem referente ao C é bastante superior à observada no “*Spectrum 1*”, com valor de 73,0%. Entretanto, o recobrimento com NPs de TiO₂ também é observado neste ponto, mas com uma porcentagem atômica dos elementos de O, Ti e Si inferiores às obtidas no “*Spectrum 1*”. Este segundo ponto também mostra uma região com eficaz aplicação do recobrimento, pois, mesmo com predominância dos átomos referentes ao PP, as porcentagens atômicas do O, Ti e Si também foram observadas. Não foi realizada a análise do substrato de PP sem recobrimento, pois somente o C seria detectado com algumas possíveis impurezas da amostra.

Com o auxílio das análises de EDS podemos comprovar os resultados apresentados para o MEV na Figura 15-d. Em suma, o recobrimento aplicado de Xi/TMPSi/NPs foi efetivo em praticamente toda a amostra, não deixando regiões do substrato de PP sem recobrimento o que acarreta no elevado WCA encontrado para a superfície da amostra, como mostrado na Figura 14-c.

Em adição aos resultados de EDS, as análises realizadas de XPS estão apresentadas na Figura 23 e seus respectivos valores de porcentagens atômicas na Tabela 6. A existência dos picos C1s, O1s, Ti2p e Si2p confirmam a presença de NPs de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi nas superfícies de PP.

Na Figura 23 estão apresentados os espectros totais para as amostras de PP e PP1,0%. É possível se observar que para o espectro do PP, apenas o pico do C1s está presente na amostra, conforme já esperado. Pequenas porcentagens de O1s correspondentes a impurezas na amostra podem ser observadas na Tabela 6. Ao se destacar o pico referente ao C1s em 285 eV nos dois espectros, podemos observar que ele sofre um decréscimo de intensidade devida a aplicação do recobrimento, reduzindo seu pico pela metade. A Tabela 6 confirma esse resultado, apresentando uma porcentagem atômica de 99,3% para a amostra de PP puro a qual decai para 51,1% após imersão na suspensão de Xi/TMPSi/NPs.

Com a adição das NPs de TiO_2 funcionalizadas, picos referentes ao O1s, Ti2p e Si2p podem ser vistos no espectro da amostra PP1,0% juntamente com o pico do C1s, confirmando a eficácia da aplicação do recobrimento na superfície do PP. A relação superficial Si/C mostrada na Tabela 6 é maior da previamente publicada ⁹ devido à diferente metodologia utilizada na preparação das amostras. Nas amostras preparadas pela técnica de moldagem por injeção foi realizado uma imersão na suspensão quente; desta forma, para as amostras que foram analisadas no LNLS foi realizado um gotejamento da suspensão aquecida até 130 °C na superfície do filme de PP preparado por revestimento rotacional para logo aguardar a completa evaporação do solvente. O resultado desta última metodologia de preparação da amostra, utilizada para evitar efeitos de carregamento da amostra pela intensa radiação síncrotron, é a pré-concentração das NPs funcionalizadas na região superficial do filme. Em consequência, as relações quantificadas por XPS refletem o tipo de preparação de amostra utilizado, mas em ambos os casos mostram claramente a presença das NPs de TiO_2 funcionalizadas com TMPSi na região superficial.

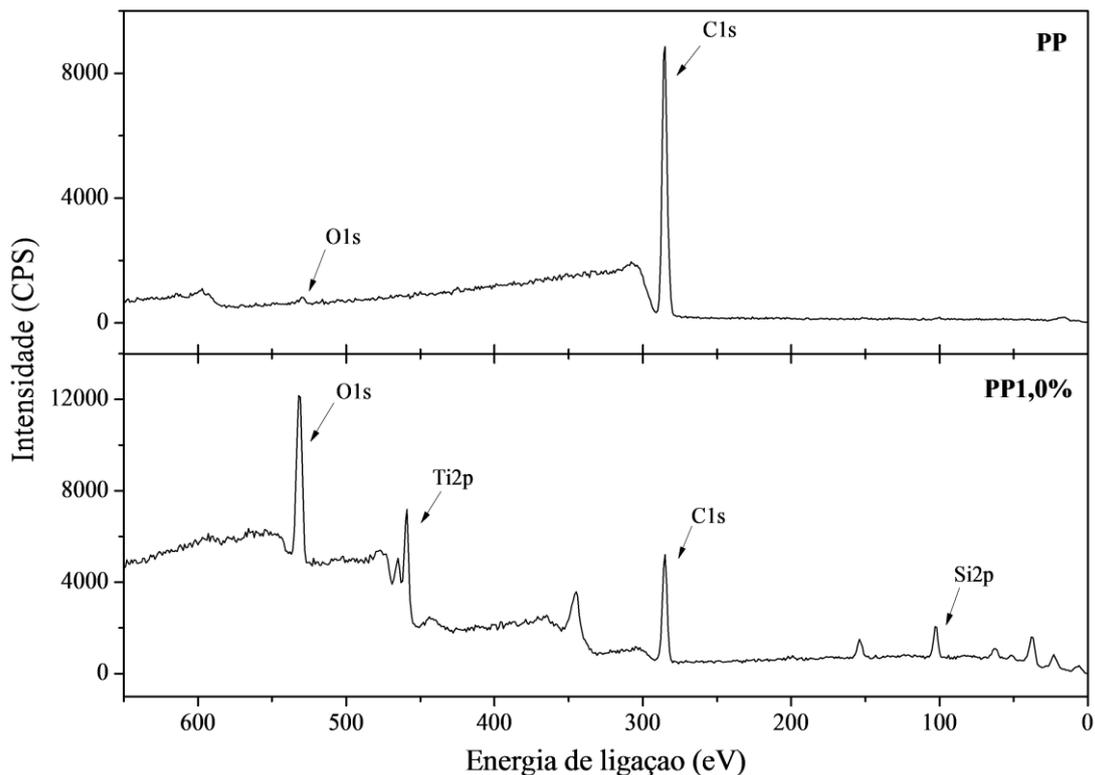


Figura 23: Espectros totais de XPS das amostras de PP puro e PP1,0%. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO_2 em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.

Tabela 6: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP e PP1,0% referentes à Figura 23. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos.

Amostras	Porcentagem Atômica			
	C1s (%)	O1s (%)	Ti2p (%)	Si2p (%)
PP	99,3	0,7	-	-
PP1,0%	51,1	23,2	6,3	19,4

5.2.2 Cristalinidade

A cristalinidade das amostras de PP sem recobrimento (PP puro) e das amostras de PP1,0% foi avaliada através das análises de DRX e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 24 e na Tabela 7.

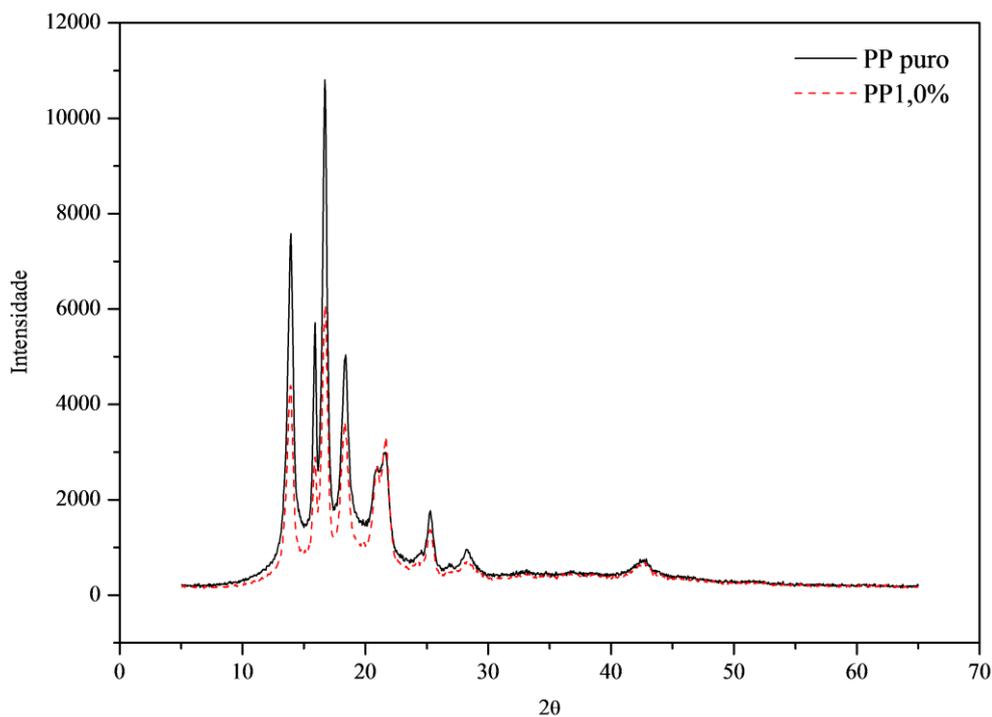


Figura 24: Difratograma das amostras de PP puro e PP1,0%. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos.

Tabela 7: Resultados obtidos para as amostras de PP puro e PP1,0% de integração da parte cristalina e amorfa e a cristalinidade das amostras em porcentagem. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos.

	Área cristalina (u.a.)	Área amorfa (u.a.)	Cristalinidade (%)
PP	14508,4	12217,6	54,8
PP1,0%	10485,8	8429,3	55,9

Os difratogramas apresentados na Figura 24 possui 7 picos principais localizados no ângulo 2θ de 13,95, 15,9, 16,7, 18,4, 20,95, 21,65 e 25,3 nas amostras de PP puro e de PP1,0%. É possível observar uma redução da intensidade dos picos localizados no ângulo 2θ de 13,95, 15,9, 16,7 e 18,4 após a aplicação do recobrimento, porém as amostras analisadas apresentam o mesmo padrão, não sendo observado diferenças significativas entre os dois difratogramas.

Na Tabela 7 estão expressos os valores de área a partir da integração das regiões cristalinas e amorfas para as amostras de PP puro e PP1,0% juntamente com a cristalinidade em porcentagem. É possível analisar que, assim como já observado no difratograma, não foi observada diferença significativa no valor de cristalinidade das amostras de PP antes e depois da aplicação do recobrimento, conforme já era esperado. Desta forma, é possível concluir que a aplicação do recobrimento na superfície do PP não altera a cristalinidade das amostras.

5.2.3 Superhidrofobicidade Estática e Dinâmica

Medidas de histerese foram realizadas nas amostras de PP0,5% e PP1,0% para avaliação do ângulo de contato dinâmico, entretanto, em ambas as amostras, o ângulo de inclinação da superfície ultrapassava 45°, ângulo permitido pelo equipamento. Desta forma, foi concluído que tanto a histerese das amostras de PP0,5% quanto as de PP1,0% eram elevadas, isto é, maiores que 10°. Para entendermos melhor o efeito da histerese nas amostras de PP quando aplicado o recobrimento de NPs de TiO₂ funcionalizadas com organossilanos, foram preparadas amostras com diferentes concentrações de NPs de TiO₂ (0,15%, 1,5% e 10%). Adicionalmente, duas suspensões também foram estudadas para a imersão: Xi/TMPSi/NPs, denominada de série PPX, e Xi/TMPSi/NPs com PP dissolvido, denominada de série PPX-PP. Os resultados de WCA e CAH para esse estudo estão apresentados nas Figura 25 e Figura 26.

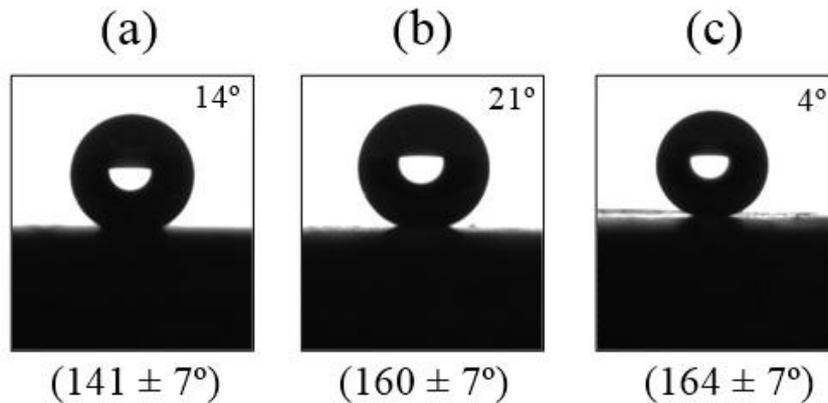


Figura 25: Imagens da gota de água nas superfícies de PP da série PPX após imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi com diferentes concentrações de NPs de TiO_2 : (a) 0,15%, (b) 1,5% e (c) 10,0%. Medidas de CAH estão apresentadas no canto superior direito de cada imagem. Tempo de imersão: 2 segundos.

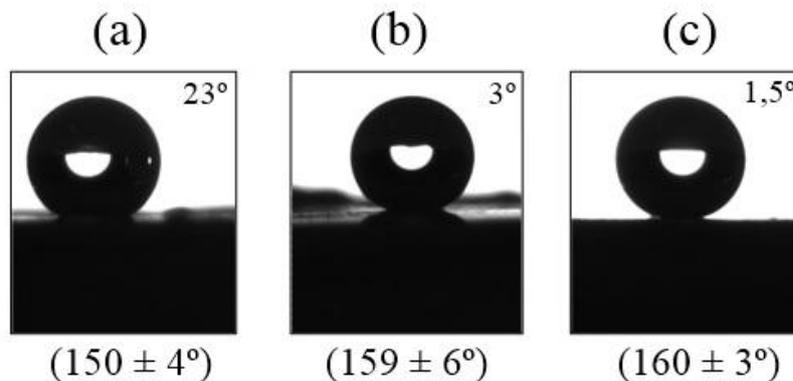


Figura 26: Imagens da gota de água nas superfícies de PP da série PPX-PP após imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/PP com diferentes concentrações de NPs de TiO_2 : (a) 0,15%, (b) 1,5% e (c) 10,0%. Medidas de CAH estão apresentadas no canto superior direito de cada imagem. Tempo de imersão: 2 segundos.

Com exceção da concentração mais baixa da série PPX, todas as amostras atingiram a superhidrofobicidade, alcançando um WCA máximo de 164° para concentrações de NPs de TiO_2 de 10% na série PPX, como é possível se observar nas Figura 25 e Figura 26. Os ângulos apresentados no canto superior direito de cada imagem mostram as medidas de CAH das amostras. É possível observar que para elevadas concentrações de NPs de TiO_2 , baixas medidas de CAH são obtidas para as amostras de ambas as séries estudadas, enquanto que para baixas concentrações de NPs, elevadas medidas de CAH. Para a concentração intermediária de NPs de

TiO₂ (1,5%), diferentes CAH foram obtidos para as suspensões estudadas, com CAH de 21° para amostras preparadas pela série PPX e CAH de 3° para a série PPX-PP.

Trabalhos recentes desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa^{89, 90, 97} mencionam a importância de avaliar a composição química para os resultados de histerese para fins de entender as diferenças observadas na componente dinâmica das superfícies superhidrofóbicas desenvolvidas. A composição superficial das amostras pode ser avaliada através das análises de XPS. Ao se avaliar a razão entre as composições atômicas das duas séries de amostras estudadas, nenhuma diferença significativa foi observada⁹. Para melhor avaliar a diferença de CAH encontrada para a concentração de 1,5% de NPs de TiO₂, as análises de XPS para o O1s foram realizadas e os espectros deconvoluídos estão apresentados nas Figura 27 e Figura 28.

Os espectros de O1s possuem três componentes localizadas em energias de ligação de 530,5, 532,0 e 532,8 eV correspondentes as contribuições de Ti-O-Ti, Ti-OH e Ti-O-Si, respectivamente, os quais estão de acordo com a literatura^{89, 98}. O comportamento característico das amostras que apresentam elevada histerese é o elevado sinal da contribuição Ti-OH localizado em 532,0 eV, como é apresentado nas Figura 27 e Figura 28, que correspondem às séries PPX e PPX-PP, respectivamente. É possível observar que quanto maior a concentração de NPs de TiO₂ for adicionada no recobrimento aplicado, menor é a intensidade da contribuição Ti-OH em ambas as séries, prevalecendo a componente Ti-O-Ti. Quando a intensidade relativa da contribuição Ti-OH é maior que aproximadamente 25%, como nos casos das concentrações de 0,15% e 1,5% para a série PPX e para a concentração 0,15% para a série PPX-PP, as amostras apresentam elevada histerese. O aumento da intensidade da contribuição Ti-OH na superfície das amostras aumenta a adesão com a gota de água e, conseqüentemente, aumentando a histerese medida.

Desta forma, as amostras com 1,5% de NPs de TiO₂ da série PPX-PP apresentam propriedades auto-limpantes com CAH de 3°, enquanto as amostras preparadas pela série PPX apresentam medidas de CAH de 21°. Na série PPX-PP, o polímero é dissolvido juntamente na suspensão com o solvente e as NPs de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi, o que pode ter acarretado um recobrimento extra na superfície do substrato e, assim, reduzindo a concentração de grupos hidroxila na superfície da amostra.

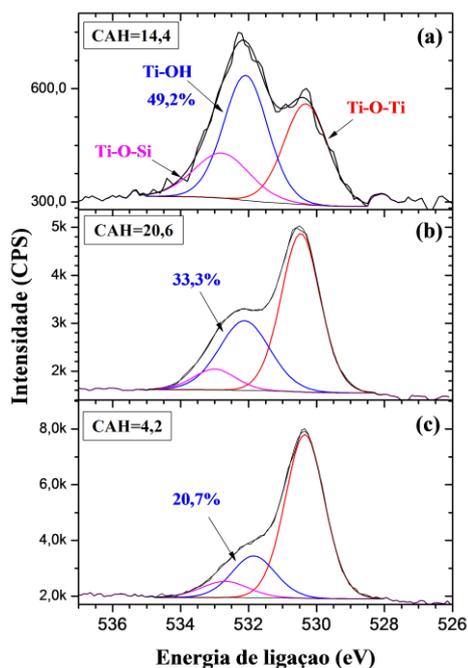


Figura 27: Espectro de XPS para o O1s das amostras de PP para a série PPX com diferentes concentrações de NPs de TiO_2 : (a) 0,15%, (b) 1,5% e (c) 10,0%. Tempo de imersão: 2 segundos. Equipamento do LASIS utilizado para a análise.

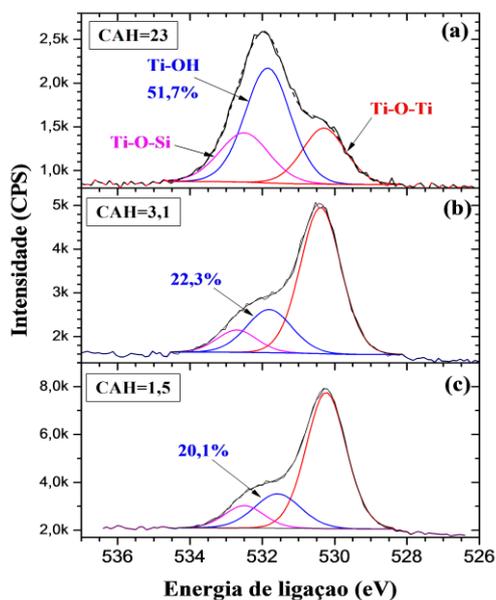


Figura 28: Espectro de XPS para o O1s das amostras de PP para a série PPX-PP com diferentes concentrações de NPs de TiO_2 : (a) 0,15%, (b) 1,5% e (c) 10,0%. Tempo de imersão: 2 segundos. Equipamento do LASIS utilizado para a análise.

Para fins de explicar a elevada histerese observada nas amostras de PP quando concentrações de 0,5% e 1,0% de NPs de TiO_2 funcionalizadas com TMPSi, a deconvolução do O1s da amostra de PP1,0% foi analisada. A amostra de PP1,0% foi escolhida, pois para maiores concentrações de NPs de TiO_2 adicionadas na suspensão, menores valores de CAH foram encontradas nas Figura 27 e Figura 28. Na Figura 29 está apresentado o espectro de alta resolução do O1s juntamente com os valores quantificados da porcentagem atômica.

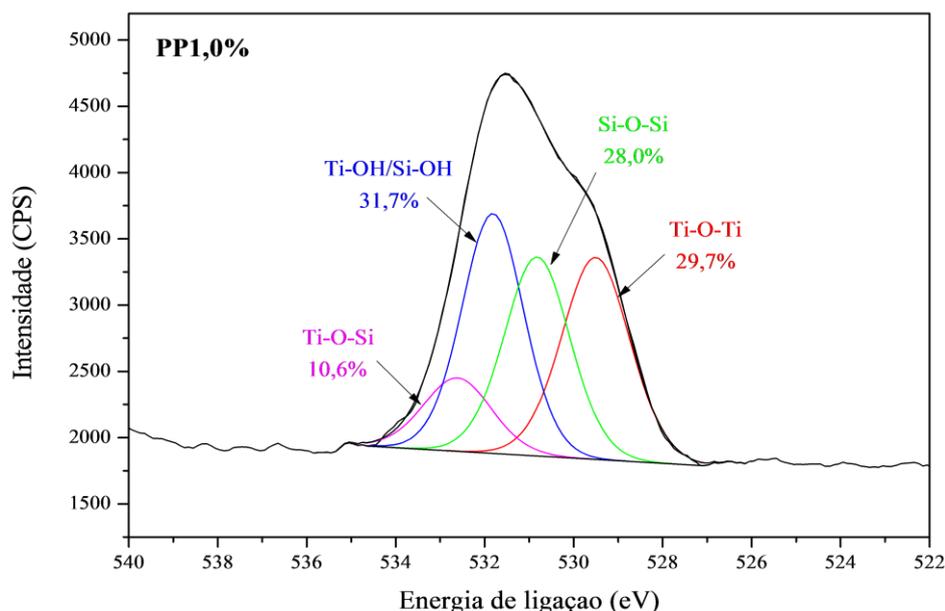


Figura 29: Espectro de XPS de alta resolução do O1s para a amostra de PP1,0% com respectivas composições e concentrações. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO_2 em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.

Diferentemente dos espectros apresentados nas Figura 27 e Figura 28, os quais foram retirados no LASIS, o espectro da Figura 29 conta com quatro componentes, devida melhor resolução do equipamento do LNLS. As componentes Ti-O-Ti, Ti-OH/Si-OH e Ti-O-Si, já observadas anteriormente, aparecem em energias de ligação de 529,5, 531,8 e 532,6 eV, respectivamente, os quais foram identificados com base na literatura^{9, 89, 99}. A componente nova Si-O-Si aparece em 530,8 eV com uma concentração de 28,0%⁹⁹.

A concentração de -OH na superfície proveniente dos grupamentos Ti-OH/Si-OH foi de aproximadamente 32%, o que explica o elevado ângulo encontrado de histerese para as amostras de PP1,0%. Para as amostras de PP0,5% não foram realizadas as análises de XPS, mas é esperado que a porcentagem atômica dos grupamentos hidroxila também seja maior que 25%, assim como foi observado para concentrações de 0,15% de NPs de TiO_2 .

Visto que as análises das amostras das séries de PPX/ PPX-PP e PP1,0% foram realizadas em equipamentos diferentes, a resolução dos espectros também são diferentes. Para as amostras de PP1,0%, realizadas no equipamento do LNLS, a resolução do espectro é maior e, desta forma, foi possível se observar mais uma componente, Si-O-Si, não observada quando as amostras das séries PPX/PPX-PP foram realizadas no LASIS o qual forneceu espectros com menor resolução.

5.2.4 Avaliação dos Componentes

A aplicação do recobrimento de TMPSi/NPs de TiO₂ na superfície do PP foi comprovada como auxílio das análises de EDS e XPS e tem como objetivo alterar a molhabilidade da sua superfície para superhidrofóbica. Entretanto, se esse recobrimento não tiver uma boa aderência ao substrato, o polímero vai perder a superhidrofobicidade a qual havia atingido, voltando ao WCA do PP puro de 104°. Desta forma, é importante avaliar a aderência existente entre o recobrimento de TMPSi-NPs e o polímero para fins de observar a eficácia da adesão do recobrimento. Para a obtenção de superfícies superhidrofóbicas de PP através desta metodologia, três componentes são fundamentais: xileno, TMPSi e as NPs de TiO₂. Por conta disso, ensaios de adesão pelo método de arranque foram realizados a fim de determinar a influência de cada componente na aderência do recobrimento ao polímero juntamente com as medidas de molhabilidade e rugosidade das amostras. A Tabela 8 mostra os resultados referentes ao WCA, rugosidade e a força de adesão para amostras preparadas para a avaliação de cada componente utilizado.

Tabela 8: Medidas de WCA, rugosidade e força de adesão das amostras quando submetidas à imersão em suspensão aquecida à 130 °C avaliando a influência dos diferentes componentes utilizados no preparo das amostras. Tempo de imersão: 5 segundos.

Amostra	WCA (°)	RMS (µm)	Força adesiva (MPa)
PP-Xi	146,5 ± 1	9,9 ± 1	1,85 ± 0,11
PP-Xi-TMPSi	145 ± 1	12,1 ± 1	2,79 ± 0,07
PP-Xi-NPs	148,5 ± 4	8,4 ± 1	1,42 ± 0,10
PP-Xi-TMPSi-NPs	153 ± 1	2,4 ± 0,5	1,59 ± 0,03

Na Tabela 8, é possível observar que todas as amostras possuem WCA acima de 145°, quase atingindo a superhidrofobicidade, mas somente a amostra com todos os componentes (PP-Xi-TMPSi-NPs) alcança o WCA maior que 150°. Entretanto, essa é a que possui a menor rugosidade entre as quatro amostras estudadas, enquanto as demais amostras apresentam um valor

de rugosidade aproximadamente quatro vezes maior. Através da Tabela 8 é possível observar que para se atingir a superhidrofobicidade não é suficiente somente se obter uma elevada rugosidade nas amostras, a qual é um dos parâmetros necessários para a obtenção desse estado de molhabilidade, pois as amostras referentes ao xileno, ao TMPSi e às NPs de TiO₂ apresentam altos valores de rugosidade, mas seu WCA não atinge 150°. Para a obtenção de superfícies superhidrofóbicas é necessária uma combinação entre uma elevada rugosidade e uso de compostos com baixa energia superficial.

Quando as medidas de adesão são avaliadas, é possível se observar que para as amostras de PP-Xi-TMPSi a força adesiva medida foi bastante superior às demais amostras avaliadas. Esse resultado já era esperado, pois os organosilanos atuam como agentes de acoplamento e, desta forma, tendem a aumentar a aderência entre o filme de recobrimento de TMPSi aplicado e a superfície do PP. Quando as NPs de TiO₂ são adicionadas, a força adesiva cai de 1,85 MPa das amostras de PP-Xi para 1,42 MPa para PP-Xi-NPs. Este resultado também já era esperado, pois as NPs de TiO₂ (sem funcionalização) são ligadas muito fracamente na superfície do substrato polimérico através de forças de Van der Waals e ancoragem mecânica e, desta forma, são mais facilmente removidas da superfície. Por conta disso, a adesão entre o recobrimento de NPs de TiO₂ aplicado é mais fraca e a medida de força adesiva é menor. Já quando os três componentes são adicionados no recobrimento da amostra, a força adesiva mostrou um aumento de 12% em relação à amostra PP-Xi-NPs, mas uma medida bastante inferior da amostra de PP-Xi-TMPSi devido a presença das NPs de TiO₂ que, mesmo funcionalizadas com silano, são mais facilmente removidas da superfície do substrato.

5.3 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

O tratamento fotoquímico através do uso de radiação UV foi realizado nas amostras com o objetivo de aumentar a adesão existente entre o recobrimento aplicado e o substrato de PP. Estudos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa mostraram que essa aderência não é eficaz através de testes qualitativos com uma fita adesiva⁹. Amostras de PP com recobrimentos de Xi/TMPSi com três concentrações de NPs de TiO₂ foram avaliadas e as imagens referentes a este teste estão expressos na Figura 30.

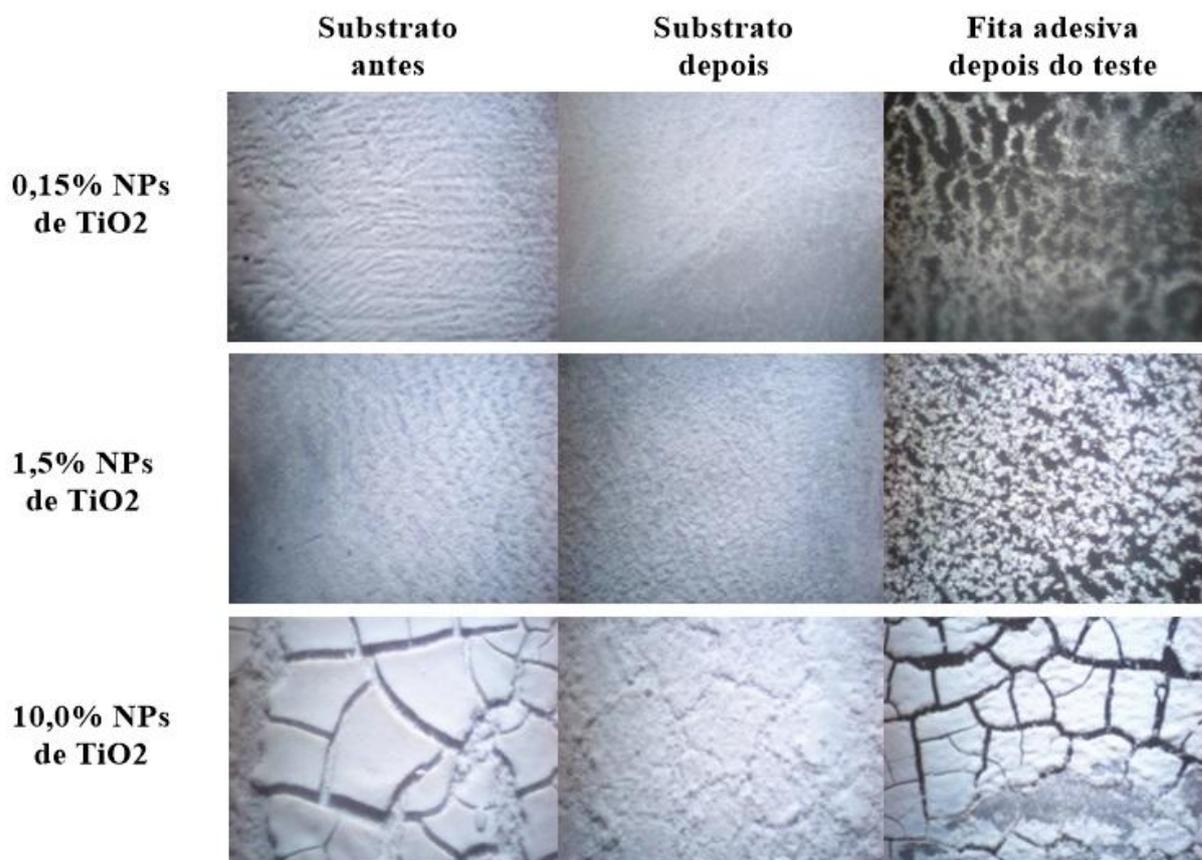


Figura 30: Fotografias do teste de adesão realizado através do uso de uma fita adesiva na superfície do PP com recobrimento de Xi/TMPSi e diferentes concentrações de NPs de TiO₂ imersas por 5 segundos. A primeira coluna mostra o substrato antes do teste; a segunda coluna mostra o substrato depois do teste; a terceira coluna mostra como ficou a fita adesiva depois do teste.

É possível se observar que à medida que a concentração de NPs de TiO₂ aumenta, maior é a quantidade de recobrimento que sai na fita adesiva, mostrando a ineficácia na aderência entre o recobrimento e o PP, mesmo quando baixas concentrações de NPs de TiO₂ são utilizadas. Entretanto, com o uso de maiores concentrações de NPs de TiO₂, maiores são os valores encontrados de WCA e menores CAH, como foi observado nas Figura 25 e Figura 26. Por conta disso, a fim de otimizar a metodologia e trazer um material com melhores propriedades de adesão entre as NPs de TiO₂ e o substrato de PP, o tratamento fotoquímico foi realizado nas amostras de PP1,0% e as medidas de adesão foram realizadas através de uma análise quantitativa para fins de comparação. Entretanto, após o tratamento fotoquímico, as amostras de PP1,0% perderiam suas características superhidrofóbicas, como já foi observado na literatura^{19, 23, 24, 27, 80, 100, 101}. Por conta disso, a fim de aumentar o WCA da amostra novamente, um tratamento térmico foi realizado

tornando a superfície de PP1,0% superhidrofóbica novamente. Desta forma, é observado que a amostra de PP1,0% possui molhabilidade reversível entre superhidrofobicidade-superhidrofilicidade. Os resultados referentes à reversibilidade e a adesão estão apresentados abaixo.

5.3.1 Superfícies Reversíveis

Foram realizados três ciclos de tratamento fotoquímico-térmico nas amostras de PP1,0% a fim de se obter características de molhabilidade reversível na superfície alternando de superhidrofóbica para superhidrofílica e vice-versa. Dois tempos de irradiação UV foram estudados para melhor avaliação dos dados. Medidas de WCA foram realizadas a fim de avaliar essa variação e os resultados estão apresentados na Figura 31.

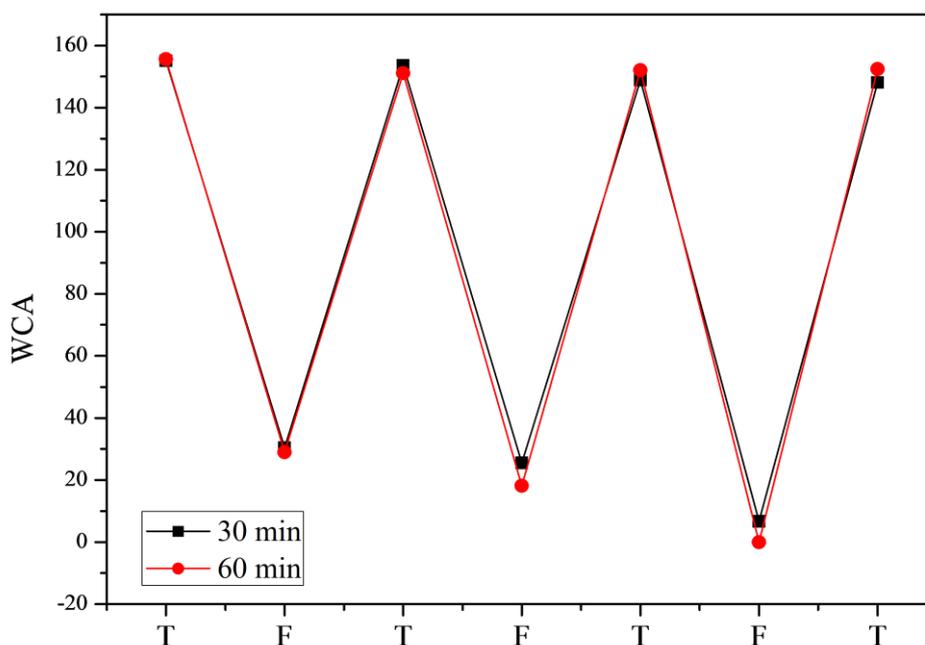


Figura 31: Medidas de WCA que mostram a transição superhidrofóbica-superhidrofílica nas amostras de PP1,0% imersas por 5 s em suspensão aquecida de Xi/TMPSi com 1,0% de NPs de TiO₂. F: tratamento fotoquímico (30 e 60 min); T: tratamento térmico por 1 h a 100 °C.

Na Figura 31, os ciclos de tratamento fotoquímico e tratamento térmico comprovam a reversibilidade de molhabilidade na superfície da amostra PP1,0%. Antes das amostras serem submetidas ao primeiro tratamento fotoquímico, ambas apresentavam um WCA de $155 \pm 2^\circ$. Após o tratamento, a gota de água depositada sobre a amostra penetrou no recobrimento atingindo

WCAs de $30\pm 3^\circ$ e $31\pm 8^\circ$ para os tempos de 30 e 60 min de tratamento, respectivamente. Entretanto, quando as amostras foram submetidas ao tratamento térmico durante 1 h, o WCA atingiu novamente a superhidrofobicidade. Mais dois ciclos de tratamento fotoquímico seguido de tratamento térmico foram realizados e o comportamento da molhabilidade da superfície foi praticamente constante, como pode ser observado na Figura 31. Foi observada uma redução nos WCAs superhidrofílicos à medida que aumentava o número de ciclos, sendo 31° o WCA após o primeiro ciclo de tratamento fotoquímico, 18° após o segundo e 0° após o terceiro para irradiações com UV por 60 min. Para as amostras de PP1,0% irradiadas por 30 min em cada ciclo, os WCAs observados após os tratamentos fotoquímicos sempre foram maiores que para as amostras irradiadas por 60 min, atingindo um WCA mínimo de 6° no terceiro ciclo. Desta forma, o tempo de 60 min para o tratamento fotoquímico com UV é mais eficaz na produção de superfície de PP superhidrofílica através desta metodologia.

Em oposição ao tratamento fotoquímico, as amostras de PP1,0% após o tratamento térmico retornaram aos WCAs superhidrofóbicos com a mesma molhabilidade original medida antes da irradiação UV ser aplicada para ambos os tempos de tratamento. Desta forma, podemos observar que tanto o tempo de 30 min quanto 60 min são eficazes na produção de superfícies com molhabilidade estável e reversível, onde o WCA atingiu um mínimo de 0° até um máximo de 155° para o tempo mais longo de tratamento em ciclo de tratamento fotoquímico-térmico alternado. A Figura 32 ilustra as imagens dos WCAs medidos para a amostra PP1,0% pós tratamento fotoquímico (Figura 32-a) e térmico (Figura 32-b) que indicam que a molhabilidade do recobrimento de Xi/TMPSi/NPs de TiO_2 varia entre superhidrofílica e superhidrofóbica.

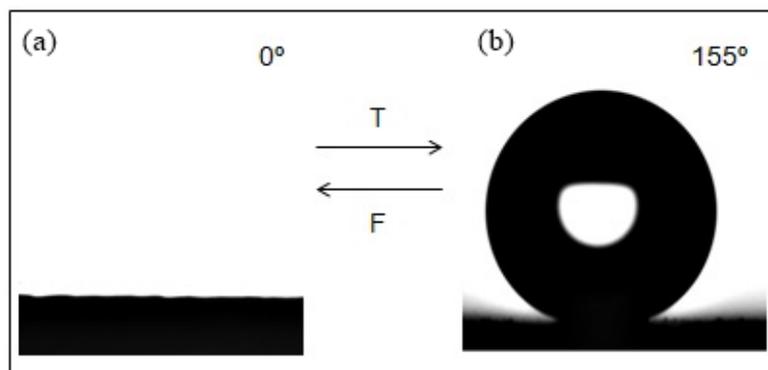


Figura 32: Imagens das gotas de água na superfície das amostras de PP1,0% pós tratamento fotoquímico (a) e térmico (b). Tempo de tratamento fotoquímico e térmico de 1 h.

Para entender a transição superhidrofóbica-superhidrofílica reversível das amostras de PP1,0%, a microestrutura e a composição superficial foram avaliadas, pois são os parâmetros que governam a molhabilidade da superfície. Para tanto, resultados referentes a rugosidade da superfície foram realizados, entretanto, não foi observada variação significativa entre as amostras antes e depois dos tratamentos, como é possível se observar na Tabela 9.

Tabela 9: Medidas de rugosidade média quadrática (RMS) para as amostras de PP1,0% antes e depois dos tratamentos fotoquímico de 1 h (PP1,0%-F1h) e térmico de 1 h (PP1,0%-T1h). Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ com Xi/TMPSi por 5 segundos.

Amostra	RMS (μm)
PP1,0%	1,59 ± 0,03
PP1,0%-F1h	1,55 ± 0,05
PP1,0%-T1h	1,57 ± 0,08

Desta forma, as variações de molhabilidade que ocorreram nas superfícies após os tratamentos fotoquímico e térmico devem ser explicados pela variação na composição superficial. Os resultados de XPS comprovam esta conclusão. As porcentagens atômicas dos átomos de C e O não tiveram uma variação muito significativa após o tratamento fotoquímico conforme mostram os resultados de XPS na Tabela 10. Entretanto, a concentração atômica do Ti reduziu pela metade e a do Si teve um aumento equivalente a 20%.

Tabela 10: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP1,0% antes e depois do tratamento fotoquímico de 1 h (PP1,0%-F1h). Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ com Xi/TMPSi por 5 segundos.

Amostras	Porcentagem Atômica			
	C1s (%)	O1s (%)	Ti2p (%)	Si2p (%)
PP1,0%	51,05	23,24	6,34	19,37
PP1,0%-F1h	48,89	24,87	2,94	23,31

Para ficar mais claro o mecanismo de permuta entre superhidrofobicidade e superhidrofilicidade após 1 h de tratamentos fotoquímico e térmico (F1h e T1h), as deconvoluções dos elementos O e Ti foram realizadas para as amostras de PP1,0% antes e depois do tratamento

F1h. Na Figura 33 está apresentado o espectro de XPS em alta resolução para o O1s e na Tabela 11 estão expressas as composições elementares.

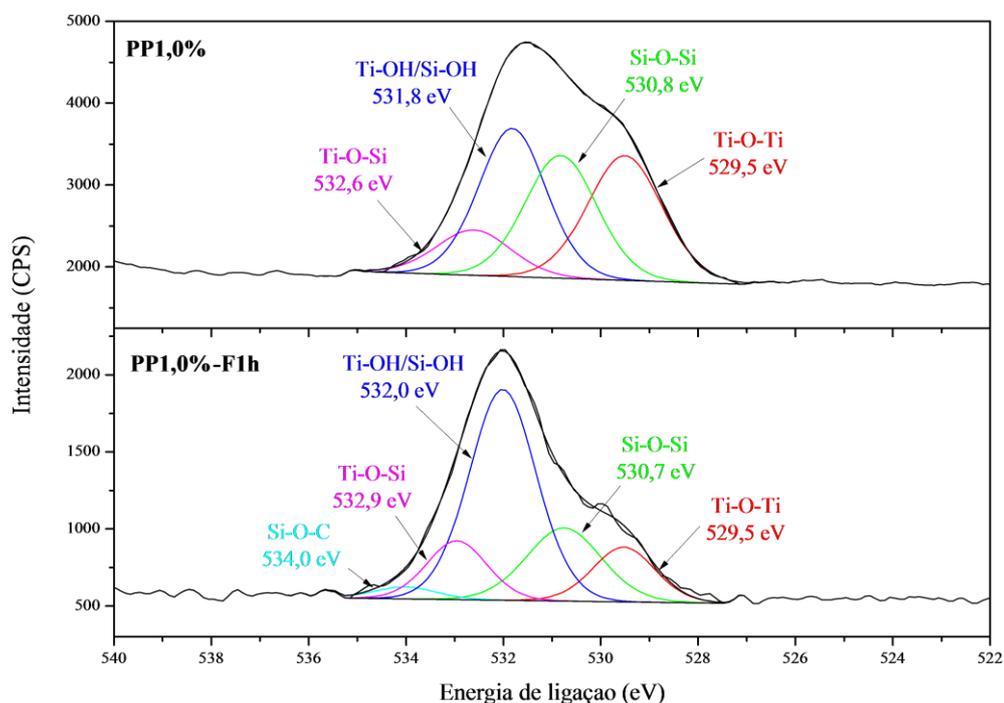


Figura 33: Espectro de XPS de alta resolução para o O1s para as amostras de PP1,0% antes e depois do tratamento fotoquímico por 1 h. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.

Tabela 11: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP1,0% e PP1,0%-F1h referentes ao espectro da Figura 33. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Tempo de tratamento fotoquímico: 1 h. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.

Amostras	Porcentagem Atômica				
	Ti-O-Ti (%)	Si-O-Si (%)	Ti-OH/Si-OH (%)	Ti-O-Si (%)	Si-O-C (%)
PP1,0%	29,7	28,0	31,7	10,6	-
PP1,0%-F1h	12,6	20,0	51,8	12,9	2,7

Na Figura 33 é possível se observar as quatro componentes do O1s para a amostra de PP1,0% citadas anteriormente no texto. As concentrações das componentes Ti-O-Ti (529,5 eV), Si-O-Si (530,8 eV) e Ti-OH/Si-OH (531,8 eV) encontradas na amostra PP1,0% são relativamente altas quando comparado com a componente Ti-O-Si (532,6 eV) que apresenta menor concentração

devido a menor proporção da ligação em relação as demais. Após o F1h, a componente Ti-OH/Si-OH (532,0 eV) apresentou um aumento de concentração enquanto Ti-O-Ti (529,5 eV) e Si-O-Si (530,7 eV) decresceram, acarretando em uma mudança no formato da curva de O1s, como é possível se observar na Figura 33. O aumento observado para a componente hidrofílica -OH de 31,7% para 51,8% adicionado a redução da componente hidrofóbica Ti-O-Ti, de 29,7% para 12,6%, e Si-O-Si, de 28% para 20%, acarretou na mudança de molhabilidade da superfície, tornando a superfície da amostra de PP1,0% superhidrofílica após o F1h. Desta forma, a transição entre superhidrofobicidade e superhidrofilicidade pode ser explicada por variações na composição da superfície quando esta é tratada com irradiação UV por 1 h.

A conversão da molhabilidade da superfície ocorreu devido o aumento de grupamentos hidroxila na superfície da amostra de PP1,0%-F1h, os quais foram criados no processo de fotogeração de espécies hidroxiladas de TiO₂ quando irradiação com UV é aplicada na amostra. Ao absorver radiação UV, elétrons da banda de valência do TiO₂ são excitados para a banda de condução levando a formação de pares elétron-vacância. As vacâncias formadas atuam como aceptores de elétrons levando a oxidação dos oxigênios da rede de TiO₂ (O⁻²) à oxigênio molecular (O₂), a redução de Ti⁴⁺ para Ti³⁺ e a formação de defeitos (vacâncias) na rede de TiO₂. Na presença de umidade, ocorre a adsorção dissociativa de moléculas de água nos defeitos da rede (processo cineticamente favorável), levando à hidroxilação e aumento da hidrofilicidade da superfície^{23, 24, 75, 102}.

Entretanto, a adsorção de oxigênio é termodinamicamente mais favorável. Wang *et al.*¹⁰³ estudaram este tipo de superfície e observaram que quando superfícies com hidroxilas foram curadas a altas temperaturas, estas eram termicamente menos estáveis que superfícies com O₂, indicando que o oxigênio é ligado mais fortemente aos sítios defeituosos que os grupamentos hidroxila. Desta forma, os grupamentos hidroxila são gradativamente substituídos por átomos de oxigênio devido à reação de oxidação^{24, 75} e o processo é revertido quando submetido ao tratamento T1h, pois altas temperaturas aceleram a eliminação dos grupos hidroxila da superfície. Assim, a hidrofilicidade da amostra é rapidamente substituída por hidrofobicidade, como mostra a Figura 31 com as medidas de WCA. A Figura 34 ilustra o processo descrito acima.

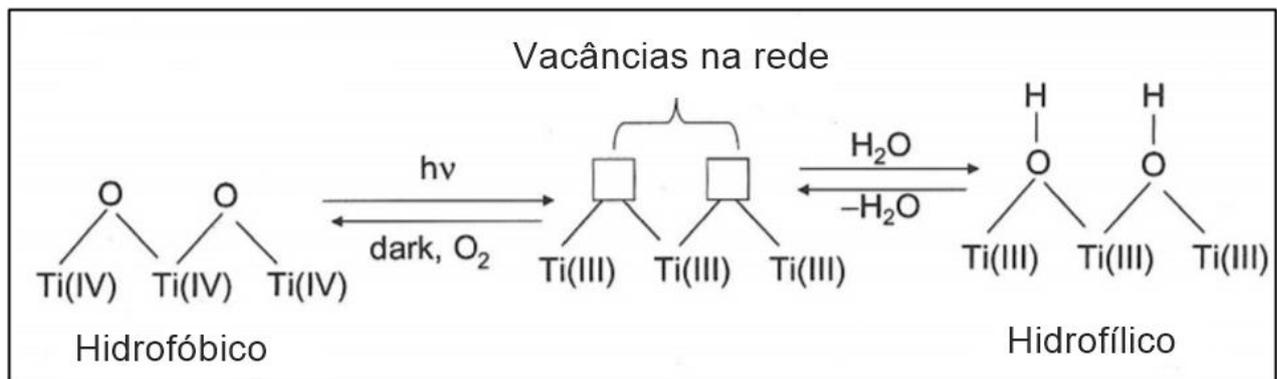


Figura 34: Mecanismo esquemático da superhidrofilicidade fotoinduzida para o TiO_2 . Adaptado de Wardle ⁷⁵.

A Figura 35 apresenta o espectro de XPS em alta resolução para o $\text{Ti}2p$ antes e depois do tratamento F1h e a Tabela 12 suas respectivas concentrações.

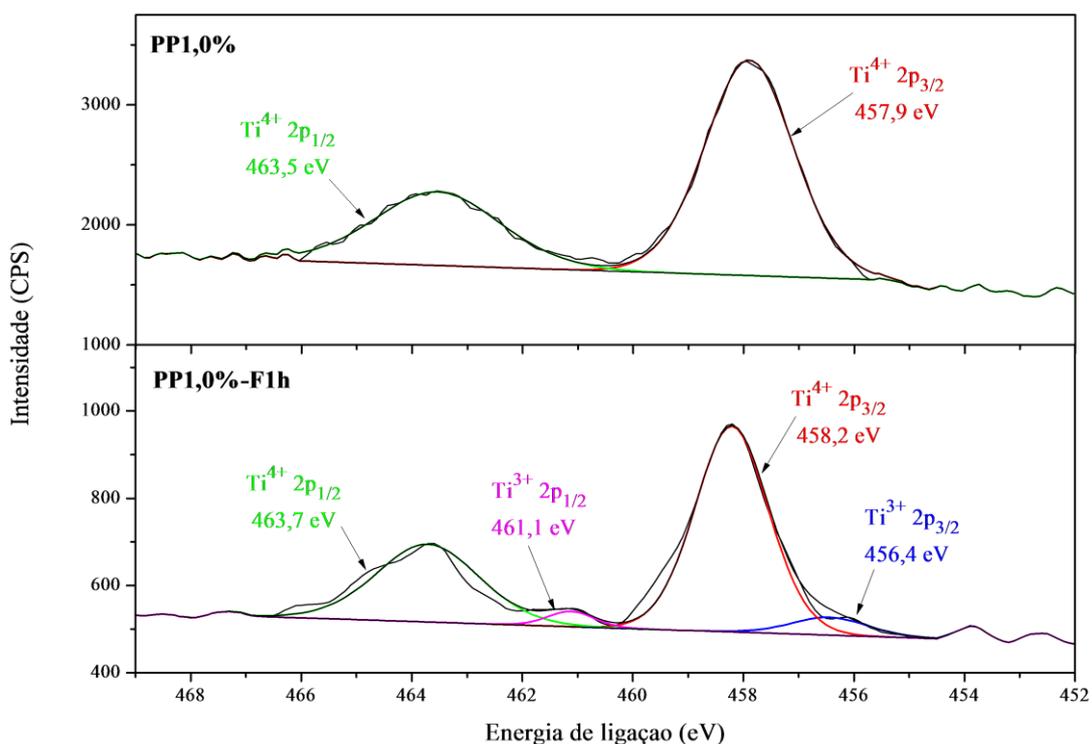


Figura 35: Espectro de XPS de alta resolução para o $\text{Ti}2p$ para as amostras de PP1,0% antes e depois do tratamento fotoquímico por 1 h. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO_2 em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.

Tabela 12: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP1,0% e PP1,0%-F1h referentes ao espectro da Figura 35. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Tempo de tratamento fotoquímico: 1 h. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.

Amostras	Porcentagem Atômica					
	Ti ⁴⁺ 2p _{1/2}	Ti ⁴⁺ 2p _{3/2}	Ti ³⁺ 2p _{1/2}	Ti ³⁺ 2p _{3/2}	Ti ⁴⁺ A _{1/2} /A _{3/2}	Ti ³⁺ A _{1/2} /A _{3/2}
PP1,0%	32,4%	67,4%	-	-	0,48	-
PP1,0%-F1h	31,4%	60,4%	2,8%	5,4%	0,52	0,52

É observada a presença de dois picos respectivos aos diferentes níveis de energia do Ti2p: 2p_{1/2} (alta) e 2p_{3/2} (baixa)⁹⁰. Na Figura 35, os picos de Ti2p_{1/2} e Ti2p_{3/2} aparecem em 463,5 e 457,9 eV, respectivamente, e são referentes ao estado de oxidação do Ti⁴⁺ das NPs de TiO₂ funcionalizadas. Entretanto, quando é aplicado tratamento F1h nas amostras de PP1,0%, é observada a criação de mais um pico em cada dubleto. Esse novo pico é correspondente ao Ti³⁺, o estado reduzido do Ti⁴⁺ após o tratamento com irradiação UV e responsável pela criação de defeitos na rede de TiO₂, onde posteriormente ocorreu a hidroxilação da superfície, tornando-a superhidrofílica.

A região do TiO₂ no espectro mostrado na Figura 35 pode ser decomposta em duas contribuições correspondentes aos estados de oxidação do Ti2p. Cada contribuição consiste em um dubleto entre os picos 2p_{3/2} e 2p_{1/2}, onde a razão da área entre os picos $A(\text{Ti}2p_{1/2})/A(\text{Ti}2p_{3/2})$ é igual a 0,5 e a diferença de energia de ligação $\Delta E_l = E_l(\text{Ti}2p_{1/2}) - E_l(\text{Ti}2p_{3/2})$ deve ser próxima a 5,7 eV entre os dubletos¹⁰⁴. É possível se observar que o dubleto principal é composto de dois picos simétricos situados em 463,7 e 458,2 eV para Ti2p_{1/2} e Ti2p_{3/2}, respectivamente, referente ao estado de oxidação Ti⁴⁺. Também é necessário se levar em conta o pico de menor contribuição referente ao Ti³⁺ que aparece em menor energia que os picos do Ti⁴⁺: 461,1 eV para Ti2p_{1/2} e 456,4 eV para Ti2p_{3/2}. As energias de ligação encontradas para os dubletos de Ti⁴⁺ e Ti³⁺ estão de acordo com a literatura¹⁰⁵⁻¹¹⁰.

Assim como afirmado acima, ocorre uma redução do estado de oxidação de Ti⁴⁺ para Ti³⁺, o que gera sítios defeituosos na rede de TiO₂, levando a hidroxilação da superfície e, conseqüentemente, a superhidrofilicidade. Os picos de Ti2p mostrados no espectro da Figura 35 comprovam a redução do Ti⁴⁺ em Ti³⁺ citada acima no texto.

5.1.2 Adesão

Medidas de adesão através do método de arranque (*pull-off*) foram realizadas nas amostras a fim de avaliar as variações encontradas na aderência entre o substrato de PP e o recobrimento aplicado após diferentes tempos de tratamento fotoquímico. As medidas de força adesiva obtidas na análise são quantitativas. No entanto, os valores obtidos não são suficientes para avaliar qualitativamente a adesão, embora possam ser utilizados em comparação com outros valores de modo a avaliar se houve ou não aumento de adesão entre o recobrimento e o substrato. Na Tabela 13 estão expressas as medidas de força adesiva para as amostras de PP1,0% submetidas a diferentes tempos de tratamento fotoquímico.

Tabela 13: Medidas de força de adesão para as amostras de PP1,0% tratadas à diferentes tempos com radiação UV. Amostras imersas em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos.

Tempo de tratamento fotoquímico	Força Adesiva (MPa)
PP1,0% sem tratamento	1,59 ± 0,03
1 min	1,39 ± 0,06
15 min	1,52 ± 0,05
30 min	1,74 ± 0,08
1 h	2,91 ± 0,05
2 h	2,70 ± 0,05
4 h	2,59 ± 0,09

Com o auxílio da Tabela 13, é possível se observar diferentes forças adesivas para o PP1,0% sem tratamento fotoquímico e para as amostras tratadas por 1 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h e 4 h. Para baixos tempos de tratamento com radiação UV, as propriedades adesivas entre o recobrimento e o substrato diminuem quando comparadas com as amostras sem tratamento fotoquímico. Entretanto, com um aumento do tempo de irradiação, uma melhora na adesão é observada. Quando as amostras são irradiadas por 30 min, a força adesiva aumenta alcançando 1,74 MPa e, desta forma, ultrapassa o valor encontrado para a amostra de PP1,0% sem tratamento, de 1,52 MPa. A força adesiva máxima encontrada foi após 1 h de tratamento com radiação UV, alcançando um valor de 2,91 MPa, isto é, uma força adesiva 67% maior que a amostra tratada por 30 min.

Este aumento na força adesiva ocorre devido à formação de ligações covalentes na interface entre as NPs de TiO₂ funcionalizadas e o polímero. A formação dessas ligações

covalentes ocorre a partir de reações radicalares iniciadas fotoquimicamente através da absorção de radiação UV e geração de radicais livres na superfície polimérica. Uma vez que sem tratamento fotoquímico o recobrimento era aderido apenas por interações intermoleculares tipo Van der Waals e por mecanismo de ancoragem (muito encontrado em superfícies rugosas devido à penetração das NPs nas irregularidades da superfície), a formação de ligações químicas entre polímero e recobrimento conferiu um aumento na adesão^{77, 111, 112}, como pode ser observado na Tabela 13. Por conta disso, a força adesiva medida para a amostra de PP1,0% apresentou um valor baixo, pois não há fortes ligações entre o recobrimento e o PP, apenas fracas interações que rompem quando submetidas ao teste de arranque. Em oposição, as amostras submetidas ao tratamento fotoquímico de 1 h, por exemplo, apresentam uma força adesiva maior e, com isso, uma maior resistência ao arranque da superfície do polímero, devido à formação dessas novas ligações. É possível se observar que quando tempos mais longos de irradiação, como 2 e 4 h são utilizados, a força adesiva diminui em relação ao valor medido para 1 h de tratamento, alcançando 2,70 e 2,59 MPa, respectivamente. Entretanto, mesmo com a redução apresentada na Tabela 13, a força de adesão entre o recobrimento e o substrato dessas duas amostras apresenta medidas bastante elevadas quando comparado ao PP1,0% sem tratamento e às amostras tratadas com tempos curtos de irradiação UV (1, 15 e 30 min). Essa redução observada em longos tempos de tratamento pode ser devido a reações laterais, como oxidação da superfície da amostra ou formação de pequenos fragmentos poliméricos oriundos da quebra da cadeia do PP, os quais não estão mais ligados à cadeia polimérica, resultando em um decréscimo da elevada força adesiva observada para tempos mais curtos, como 1 h. Mesmo assim, a adesão obtida para longos tempos de irradiação com UV apresentou resultados melhores que para as amostras sem tratamento fotoquímico ou com curtos tempos de tratamento.

Existem diversas técnicas para investigar a adesão direta ou indiretamente nas amostras. Análises de XPS foram utilizadas neste estudo para tentar mostrar a formação de novas ligações nas amostras de PP1,0% após o tratamento fotoquímico. Na Figura 36 está apresentado o espectro de alta resolução do C1s o qual mostra as contribuições elementares da amostra PP1,0% tratada com irradiação UV por 1 h e a Tabela 14 suas respectivas porcentagens atômicas.

Nos espectros deconvoluídos do C1s na Figura 36 é possível se observar a formação de três novas ligações na amostra PP1,0%-F1h não existentes antes do tratamento fotoquímico. A amostra PP1,0% possui três componentes: C-C/C-H (285,1 eV) referente as ligações na cadeia polimérica, C-Si (284,6 eV) referentes as ligações do TMPSi e C-O (286,8 eV) referentes à ligações do TMPSi e/ou possíveis impurezas. Já na amostra PP1,0%-F1h, as componentes C-Si, C-C/C-H e C-O aparecem em 283,7, 285,1 e 286,6 eV e três novas componentes também

aparecem no espectro: C=C em 284,5 eV, C=O em 287,8 eV e O-C=O em 289,5 eV. Essas novas componentes foram formadas devido ao tratamento com UV durante 1 h entre as NPs de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi, as camadas superficiais do polímero e as possíveis impurezas adsorvidas do ambiente após o tratamento fotoquímico.

As componentes C=O e O-C=O foram formadas ou tiveram suas concentrações alteradas através de reações de oxidação na superfície da amostra durante o tratamento fotoquímico devido à presença de oxigênio molecular. O componente C-O, já existente na amostra de PP puro, teve sua concentração aumentada após o tratamento fotoquímico também devido as reações de oxidação que ocorreram durante a irradiação com UV na superfície da amostra e de reações entre a cadeia polimérica e os grupos silanóis. Ligações C=C entre as cadeias poliméricas podem ter sido formadas devido a reações de desproporcionamento que ocorrem entre as espécies radiculares formadas na superfície do polímero quando este é irradiado com UV. Nos espectros já apresentados do O1s e Ti2p nas Figura 33e Figura 35 não são observadas novas ligações formadas após o tratamento fotoquímico.

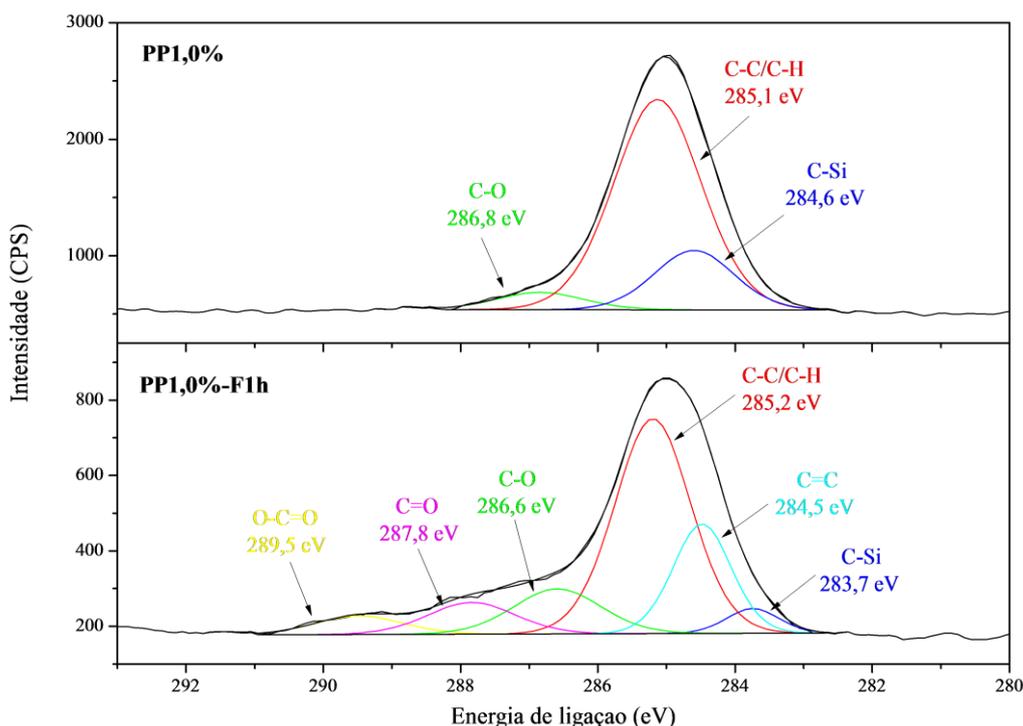


Figura 36: Espectros de XPS de alta resolução para o C1s para as amostras de PP1,0% antes e depois do tratamento fotoquímico de 1 h. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.

Tabela 14: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PP1,0% e PP1,0%-F1h referentes ao espectro da Figura 36. Imersão em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 5 segundos. Tempo de tratamento fotoquímico: 1 h. Equipamento do LNLS utilizado para a análise.

Amostras	Porcentagem atômica					
	C-Si (%)	C-C/C-H (%)	C=C (%)	C-O (%)	C=O (%)	O-C=O (%)
PP1,0%	20,6	73,3	-	6,1	-	-
PP1,0%-F1h	8,6	38,2	18,7	18,5	10,8	5,2

Os dados de XPS apresentados na Figura 36 e na Tabela 14 mostram que houve alteração das proporções das componentes C-C/C-H, C-Si e C-O antes e após o tratamento fotoquímico. Entretanto, os mesmos não suficientemente conclusivos para inferir sobre a formação de novas ligações covalentes entre o recobrimento e a superfície do polímero, embora o significativo aumento de adesão indique a formação dessas ligações. Essas mesmas ligações formadas quando tratadas por 1h devem ter sido parcialmente rompidas quando tempos mais longos de exposição ao UV foram realizados, acarretando na redução de força adesiva para os tempos de 2 e 4 h observados na Tabela 13.

5.4 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO POLIETILENO

Com o PE, foram realizadas as etapas de obtenção da superhidrofobicidade e caracterização da superfície através da melhor metodologia seguida para o PP. Análises de WCA, MEV, FTIR-ATR, XPS e DRX foram realizadas nas amostras de PE quando o recobrimento com 0,5% (PE0,5%) e 1,0% (PE1,0%) de NPs de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi foi aplicado para fins de avaliar a modificação realizada. Na Tabela 15 estão expressas as medidas de WCA para as amostras de PE0,5% e PE1,0% quando imersas em suspensão de Xi/TMPSi/NPs em diferentes tempos.

Como se pode observar, o PE puro (sem recobrimento) apresenta um WCA menor que o PP puro (104°), o qual também já apresentava comportamento hidrofóbico antes da adição das NPs de TiO₂. O WCA próximo de 90° do PE o faz um polímero menos hidrofóbico e, por conta disso, mais difícil de modificar para a obtenção da superhidrofobicidade como mostram os resultados expressos na Tabela 15. É possível se observar que com a adição de 0,5% de NPs de TiO₂, a superhidrofobicidade não foi alcançada mesmo com longos tempos de imersão, atingindo um WCA máximo de 143° para os tempos de 5 e 15 s. Também é observada a elevada

heterogeneidade das medidas de WCA em todos os tempos estudados pelo alto desvio padrão, em que as amostras imersas por longos tempos são menos heterogêneas do que as imersas por curtos tempos, o oposto dos resultados obtidos para as amostras de PP.

Para as amostras imersas em suspensão com 1,0% de NPs de TiO₂, maiores WCA foram encontrados para todos os tempos de imersão estudados, com exceção de 5 s, que apresenta um WCA médio de 138°. Longos tempos de imersão atingiram a superhidrofobicidade mais facilmente que para as amostras de PE0,5%, devida maior concentração de NPs na superfície, porém, apresentaram a mesma heterogeneidade das medidas. Para o tempo de 1 s, o WCA quase atingiu a superhidrofobicidade, alcançando um WCA médio de 149°, e apresentou a maior homogeneidade de medidas nas amostras de PE após adição de NPs de TiO₂. Em oposição aos resultados encontrados para o PP, nas amostras com PE os longos tempos de imersão para uma concentração de 1,0% de NPs de TiO₂ apresentam melhores resultados na obtenção da superhidrofobicidade. Entretanto, para concentrações de NPs de TiO₂ menores que 1,0%, a superhidrofobicidade não é alcançada através da metodologia proposta neste trabalho quando o PE é utilizado como substrato.

Tabela 15: Medidas de WCA das amostras de PE puro e após a imersão em suspensões de Xi/TMPSi com 0,5% e 1,0% de NPs de TiO₂ em diferentes tempos de imersão.

Tempo de imersão	WCA (°)	
	0,5% TiO ₂ NPs	1,0% TiO ₂ NPs
PE puro	88 ± 1	88 ± 1
1 s	127 ± 5	149 ± 1
5 s	143 ± 4	138 ± 3
10 s	142 ± 3	150 ± 3
15 s	143 ± 3	151 ± 2

As análises de FTIR-ATR, MEV, DRX e perfilometria confirmam e explicam os menores resultados de WCAs encontrados para o PE quando comparado com os encontrados para o PP. Na Figura 37 estão apresentados os espectros de FTIR-ATR para as amostras de PE1,0% imersas em diferentes tempos.

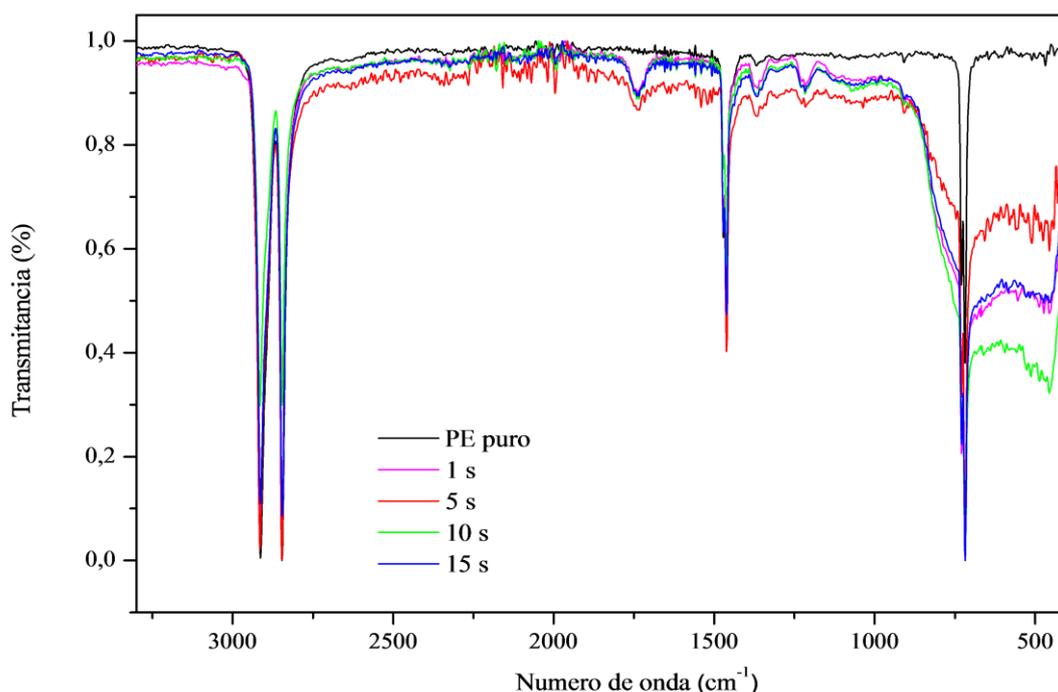


Figura 37: Espectro de FTIR-ATR das amostras PE1,0% imersas em suspensões de Xi/TMPSi com 1,0% NPs de TiO_2 em diferentes tempos.

As análises de FTIR-ATR comprovam que os curtos tempos de imersão não são suficientes para a obtenção da superhidrofobicidade devido à baixa intensidade da banda de Ti-O na região de 455 cm^{-1} , um dos componentes que influencia a molhabilidade da amostra. É possível se observar que para tempos curtos de 1 s, a intensidade da banda é muito baixa, entretanto quando maiores tempos de imersão são utilizados, como 5, 10 e 15 s, a intensidade da banda referente às NPs de TiO_2 aumenta, assim como o WCA. As bandas de absorção em 2915 e 2850 cm^{-1} são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do C-H, respectivamente, e em 1471 e 1461 cm^{-1} às deformações angulares da ligação C-H que correspondem ao PE. Em 730 e 720 cm^{-1} podem ser observadas as bandas características da rotação (*rocking*) da ligação de C-H¹¹³⁻¹¹⁵, as quais estão sobrepostas com a banda característica do Ti-O quando tempos mais longos de imersão são utilizados e mais NPs de TiO_2 cobrem a superfície do polímero. Nas amostras de PE1,0% não foram observadas as bandas características dos grupos referentes ao TMPSi.

Na Figura 38 estão apresentadas as imagens de MEV referentes às amostras de PE antes e depois de imersas em suspensão de Xi/TMPSi com 1,0% de NPs de TiO_2 por 10 s.

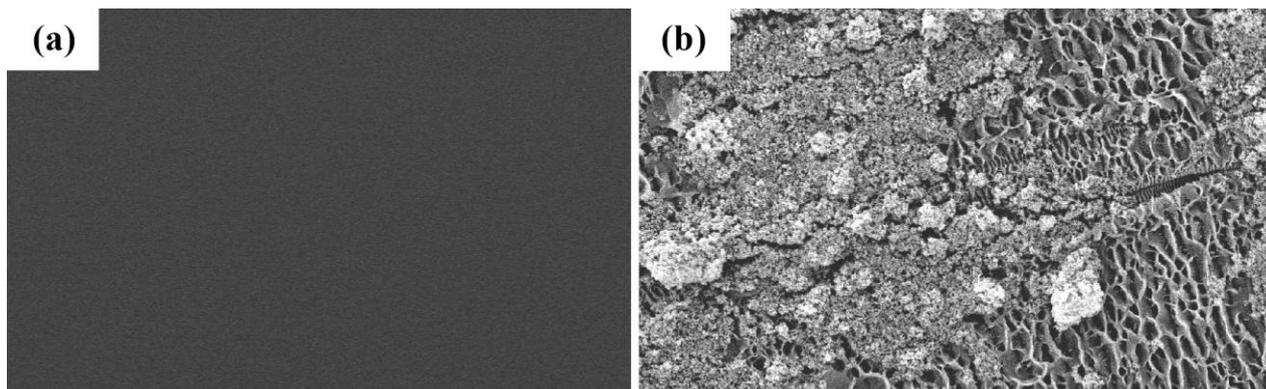


Figura 38: Imagens de MEV das amostras de PE puro em (a) e de PE1,0% após imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos em (b). Magnificação de 10000x .

Com a adição de NPs de TiO_2 é possível se observar a formação de aglomerados na superfície do polímero, acarretando em um aumento do WCA, como foi observado na Tabela 15. Devido à estrutura polimérica do PE ser mais densa que do PP, é possível se observar uma morfologia bem diferente da encontrada na Figura 15-d. Para o PE pode ser observado uma menor abertura das suas cadeias poliméricas e, como consequência, poucas NPs de TiO_2 podem conseguir se agrupar nas camadas mais internas. Isso pode acarretar em uma redução na adesão do recobrimento com o substrato, pois menos NPs de TiO_2 estão engatadas nas cadeias poliméricas do polímero e, desta forma, podem ser removidas mais facilmente.

Os menores WCAs obtidos também podem ser derivados do efeito do solvente/temperatura de imersão nas amostras de PE, pois as crateras formadas quando o polímero é imerso na suspensão aquecida a $100\text{ }^\circ\text{C}$ são bem menores do que quando comparadas com as observadas para o PP. Essa diferença é devido à diferença de cristalinidade entre os dois polímeros. Na Figura 39 está expresso o difratograma das amostras de PE puro e PE1,0%.

Diferentemente do PP, no difratograma do PE é possível observar dois picos localizados nos ângulos 2θ de 21,45 e 23,85 que correspondem a área cristalina do polímero. Também é possível se observar pelo difratograma que a região amorfa nas amostras é bem inferior à região observada para o PP. Apesar do pico no ângulo 21,45 ser mais intenso para a amostra PE1,0% do que para o PE puro, não foram observadas diferenças significativas entre as duas amostras, assim como já era esperado, pois a aplicação do recobrimento não altera a cristalinidade da amostra. Com a Tabela 16 é possível observar que a cristalinidade entre as duas amostras também não variou significativamente. Entretanto, ao se comparar a cristalinidade entre os dois polímeros estudados, PP e PE, é possível observar uma grande diferença entre as medidas. Desta forma, pode-se entender a diferença de morfologia encontrada entre os dois polímeros quando o

recobrimento é aplicado. Devido à maior cristalinidade, as cadeias poliméricas do PE não possuem uma facilidade em se abrir quanto as do PP, conforme observado na microscopia apresentada na Figura 15-d, observando assim, uma microestrutura com pequenas “fissuras” entre as cadeias poliméricas.

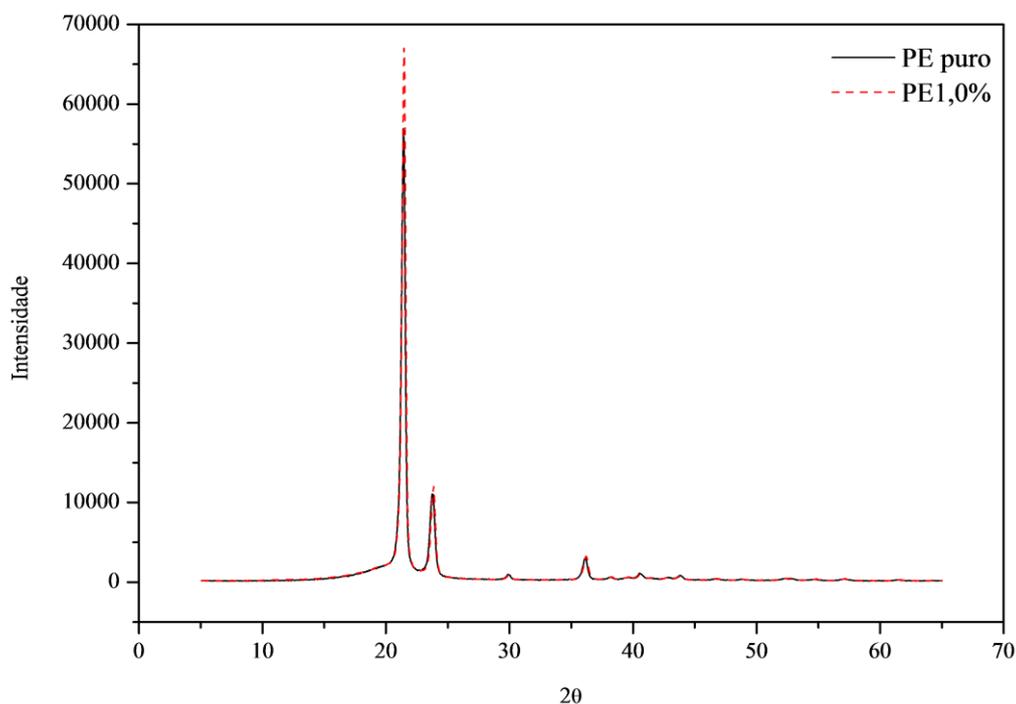


Figura 39: Difratograma das amostras de PE puro e PE1,0%. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 10 segundos.

Tabela 16: Resultados obtidos para as amostras de PE puro e PE1,0% de integração da parte cristalina e amorfa e a cristalinidade das amostras em porcentagem. Imersão em suspensão com 1,0% NPs de TiO₂ em Xi/TMPSi por 10 segundos.

	Integração parte cristalina (u.a.)	Integração parte amorfa (u.a.)	Cristalinidade (%)
PE	29282,3	4905,2	82,9
PE1,0%	30969,3	4221,1	85,6

Em adição, as medidas de rugosidade expressas na Tabela 17 e suas respectivas topografias na Figura 40 mostram uma pequena diferença de rugosidade entre as amostras, aumentando de 0,4 μm do PE puro para 0,7 μm no PE1,0%. Como já havia sido observado nas microscopias da Figura 38-b, o recobrimento não cobre toda a superfície da amostra, deixando em muitas regiões o

PE puro. Valores de rugosidade semelhantes foram encontrados para as amostras de PP-Aq e PP-Et, tendo sido observado que muitas regiões ficaram sem recobrimento também. Como já foi dito anteriormente, a cristalinidade do polímero teve uma influência significativa na obtenção do PE superhidrofóbico, impedindo que WCA maiores que 150° fossem obtidos com rugosidades mais elevadas.

Tabela 17: Medidas de WCA e rugosidade das amostras de PE antes e depois da imersão em 1,0% de NPs de TiO₂ em suspensão de Xi/TMPSi/NPs. Tempo de imersão: 10 segundos.

	WCA (°)	RMS (μm)
PE	88 ± 1	0,4 ± 0,02
PE1,0%	150 ± 3	0,7 ± 0,04

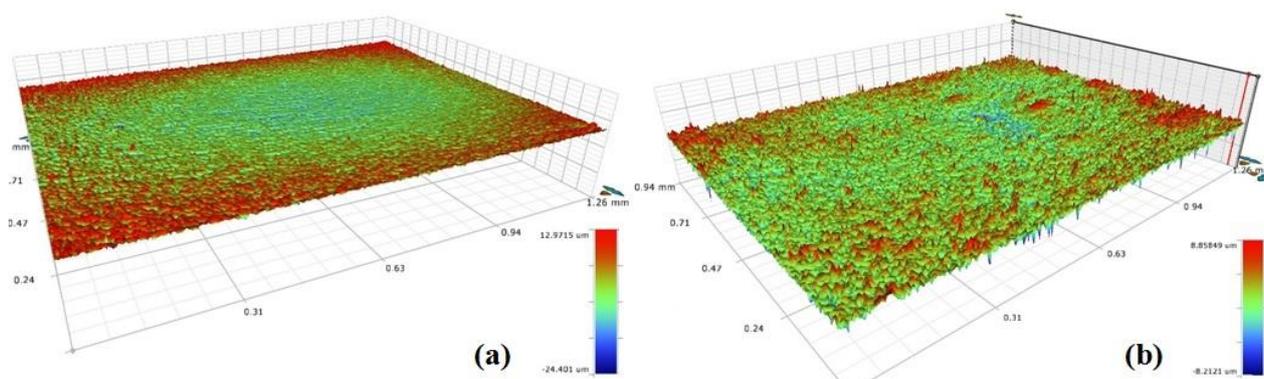


Figura 40: Imagens de perfilometria das amostras (a) PE puro e (b) PE1,0%. Medidas de RMS correspondentes às imagens estão apresentadas na Tabela 17 acima. Tempo de imersão: 10 segundos.

Mesmo já observado a presença de NPs de TiO₂ nas imagens de MEV, pelo FTIR-ATR e pelo aumento do WCA, a presença dos picos correspondentes ao TiO₂ e ao TMPSi nos espectros de XPS confirmam a modificação superficial no substrato de PE. Na Figura 41 estão apresentadas os espectros de XPS para as amostras PE e PE1,0% e na Tabela 18 suas respectivas porcentagens atômicas.

É possível se observar a presença do pico de C1s com elevada porcentagem atômica para o PE puro, como já era esperado, e uma baixa porcentagem de O1s, referente a uma possível contaminação do polímero durante umas das etapas de preparo da amostra. Quando as NPs de TiO₂ são adicionadas na amostra, os picos referentes ao Ti2p e Si2p aparecem no espectro,

confirmando a aplicação do recobrimento com porcentagens atômicas de 8,7% e 6,2%, respectivamente. Pode ser observada uma redução de 98,6% para 55,1% do pico do C1s, o qual está recoberto com NPs de TiO₂ na amostra de PE1,0%. Em oposição ao C1s, o pico referente ao O1s tem um acréscimo de 1,4% para 30% com a aplicação do recobrimento, devido à presença do átomo O tanto nas NPs de TiO₂ quanto no organosilano utilizado, o TMPSi.

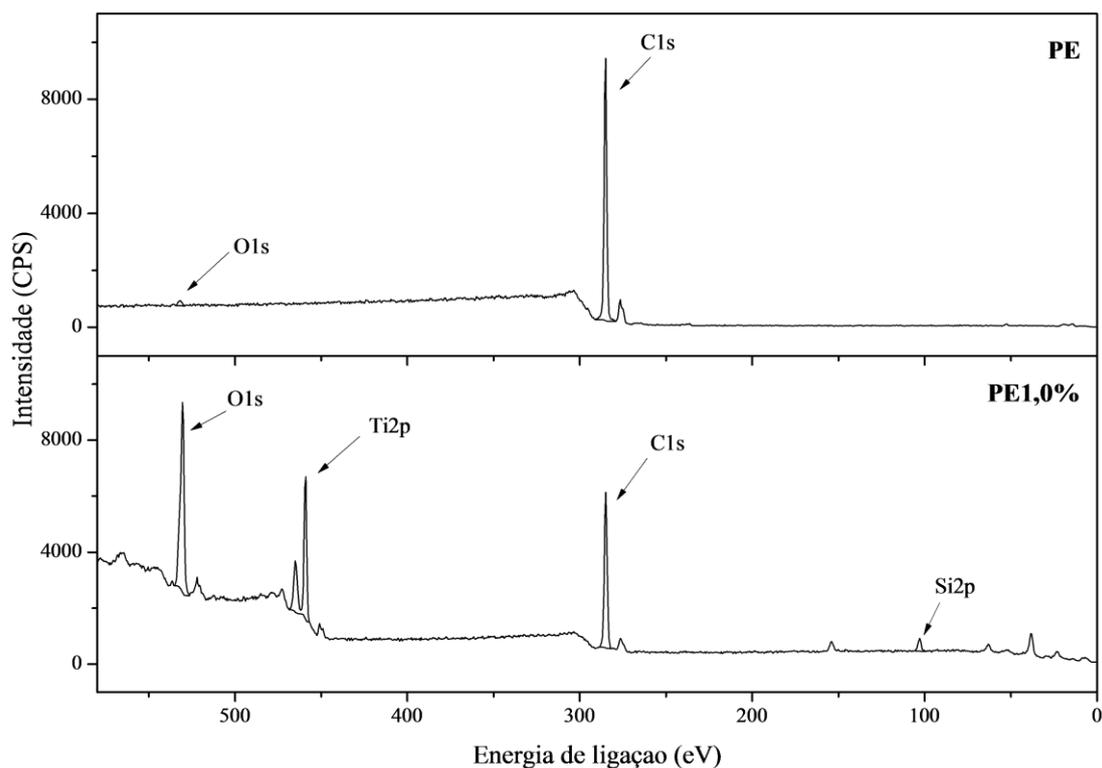


Figura 41: Espectros de XPS totais das amostras de PE e PE1,0%. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS.

Tabela 18: Porcentagens atômicas relativas dos elementos presentes na superfície das amostras de PE e PE1,0% referentes à Figura 41. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS.

Amostras	Porcentagem Atômica			
	C1s (%)	O1s (%)	Ti2p (%)	Si2p (%)
PE	98,6	1,4	-	-
PE1,0%	55,1	30,0	8,7	6,2

Na Figura 42 está apresentado o espectro para o C1s das amostras de PE e PE1,0%.

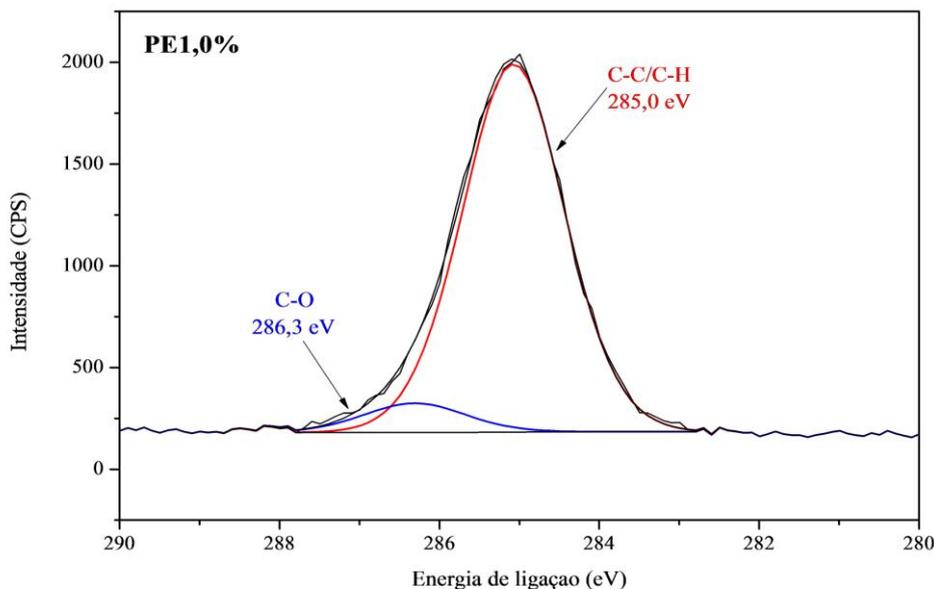


Figura 42: Espectros de XPS para o C1s para as amostras de PE1,0%. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS.

É possível se observar na Figura 42 os picos referentes às amostras de PE depois da imersão em suspensão aquecida onde estão presentes contribuições referentes ao C-C/C-H referente ao polímero e C-O referente a uma possível contaminação na amostra. Quando o recobrimento de NPs de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi é aplicado no substrato polimérico, novas ligações de C-Si deveriam aparecer no espectro, entretanto o equipamento do LASIS não teve resolução suficiente para separá-lo da componente C-C/C-H. Assim como foi observado para o PP, a componente C-O foi observada no espectro do PE puro (não apresentado), induzindo que a superfície do polímero tinha impurezas.

Os novos picos presentes na Figura 41, correspondentes ao O1s e Ti2p, apareceram nas amostras de PE1,0% referentes aos compostos do recobrimento: TiO₂ e TMPSi. Na Figura 43 é possível se observar os espectros do O1s deconvoluídos na amostra de PE1,0%.

Na Figura 43, é possível se observar as mesmas componentes encontradas para o O1s do PP para as concentrações 0,15%, 1,5% e 10% quando analisado no LASIS. A componente majoritária, Ti-O-Ti em 529,9 eV, aparece com uma concentração 61,2% e um formato de pico semelhante ao encontrado para o PP com 1,5% de NPs de TiO₂ mostrado na Figura 27. O equipamento para a análise de XPS do LASIS não tinha resolução suficiente para separar os picos Ti-O-Ti e Si-O-Si, como nas amostras de PP1,0% analisadas no LNLS. As demais componentes

observadas no espectro Ti-OH/Si-OH e Ti-O-Si aparecem em 531,3 e 532,2 eV, respectivamente ⁹, ⁸⁹. Conforme observado anteriormente, a concentração de -OH nas amostras deve ser abaixo de aproximadamente 25% para obter medidas de $CAH \leq 10^\circ$ e, deste modo, ter propriedades auto-limpantes. Entretanto, a concentração da componente Ti-OH/Si-OH nas amostras de PE1,0% analisadas foi de 28,4%, indicando elevada histerese. A componente de menor concentração elementar de 10,4%, Ti-O-Si, é correspondente a funcionalização das NPs de TiO₂ com as moléculas de TMPSi, comprovando a eficácia da funcionalização.

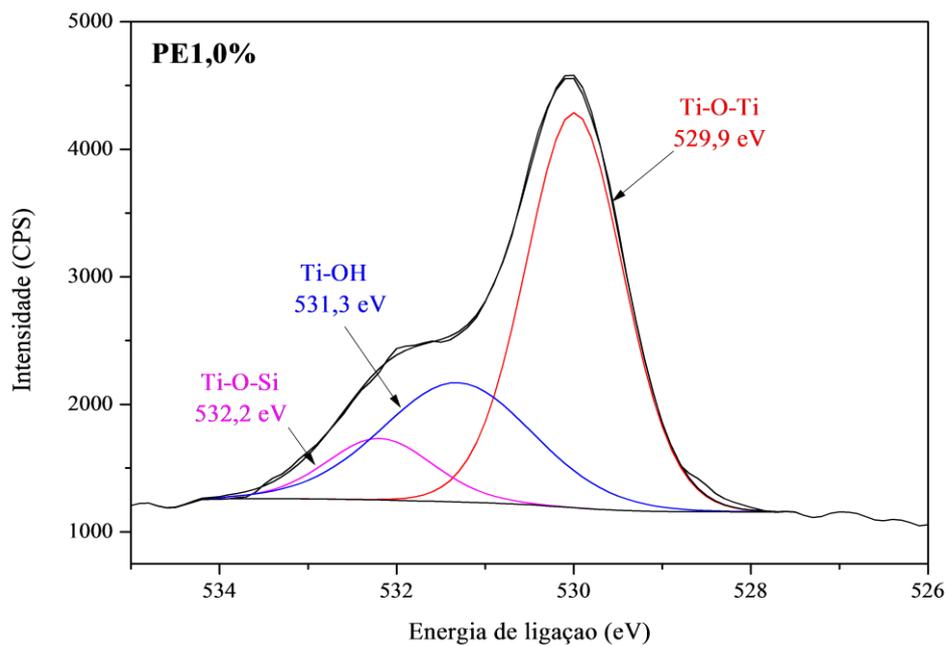


Figura 43: Espectros de XPS para o O1s para as amostras de PE1,0%. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS.

Para o espectro referente ao Ti2p, na Figura 44, é possível se observar somente os dubletos correspondentes ao estado de oxidação de Ti⁴⁺, correspondente ao TiO₂ das NPs. Os dubletos são referentes aos dois estados de energia do Ti2p, Ti2p_{1/2} e Ti2p_{3/2}, os quais aparecem em 464,9 e 459,3 eV, respectivamente, e apresentam uma diferença de energia de ligação de 5,6 eV, o que está de acordo com a literatura ¹⁰⁴. A relação entre as áreas dos dubletos $A(Ti2p_{1/2})/A(Ti2p_{3/2})$ é igual a 0,5 eV.

O aparecimento dos picos de Ti2p e Si2p e o aumento na intensidade do pico O1s no espectro de PE1,0% comprovam a aplicação do recobrimento de NPs de TiO₂ funcionalizadas com TMPSi. Assim como para o PP1,0%, as amostras de PE1,0% também apresentam elevada adesão da gota de água com a superfície da amostra apresentando $CAH > 10^\circ$.

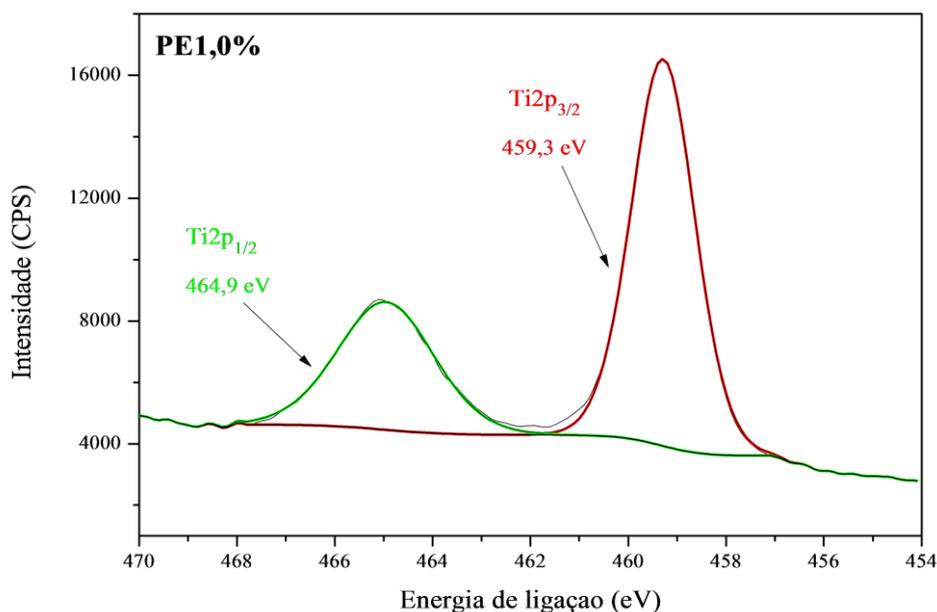


Figura 44: Espectros de XPS para o Ti2p para as amostras de PE1,0%. Imersão em suspensão aquecida de Xi/TMPSi/NPs por 10 segundos. Equipamento utilizado do Laboratório LASIS.

5.5 POLIPROPILENO x POLIETILENO

Os resultados obtidos no trabalho na obtenção de superfícies superhidrofóbicas para o PP e PE apresentaram diferenças significativas quando comparados um com o outro. Na Tabela 19 está apresentado um resumo dos principais resultados obtidos de WCA, rugosidade, cristalinidade e XPS para as amostras de PP1,0% e PE1,0%.

Tabela 19: Resumo dos principais resultados obtidos no trabalho para os dois polímeros. PP1,0% imerso à 130 °C por 5 segundos. PE1,0% imerso à 100 °C por 10 segundos. Imersões em suspensão de Xi/TMPSi com 1,0% de NPs de TiO₂.

	WCA (°)	RMS (µm)	Cristalinidade (%)	Componente Hidrofílica	Componente Hidrofóbica
PP1,0%	153 ± 1	2,4 ± 0,5	55,9	31,7	57,7
PE1,0%	150 ± 3	0,7 ± 0,04	85,6	28,4	61,2

Como já explicado anteriormente, a elevada cristalinidade do PE resultou em um fator importante na obtenção de uma superfície rugosa e superhidrofóbica. Mesmo utilizando tempos mais longos de imersão, as amostras de PE1,0% não apresentaram medidas de WCA que ultrapassassem 150°, diferentemente do PP que o tempo intermediário de 5 s foi escolhido como o

melhor tempo para imersão, não necessitando tempos mais longos. Isso é devido à menor cristalinidade do PP, pois o tempo escolhido de imersão foi suficiente para acarretar na abertura das cadeias poliméricas, formando crateras na superfície do polímero e, com isso, aumentando sua rugosidade. No caso do PE, pequenas fissuras foram abertas na superfície da amostra, mesmo utilizando um tempo de imersão mais longo (10 s). A temperatura de imersão utilizada também foi um fator importante para a obtenção de um elevado WCA e rugosidade, pois proporcionou uma maior facilidade no amolecimento das camadas superficiais do PP quando comparado com o PE.

Entretanto, ambas as amostras apresentaram WCA superhidrofóbicos estáticos, não apresentando medidas de histerese abaixo de 10°. As porcentagens das componentes hidrofílica e hidrofóbica explicam os resultados de CAH obtidos.

Para o PE seria necessário um estudo mais amplo nos tempos e temperatura de imersão para a obtenção de superfícies com maiores valores de WCA e rugosidade.

6. CONCLUSÕES

Diante dos dados apresentados, é possível afirmar que os objetivos propostos para o trabalho foram alcançados com êxito com o uso de uma metodologia original, simples e de baixo custo, a qual já foi referenciada por publicações internacionais. Materiais poliméricos repelentes a água foram obtidos através da aplicação de um recobrimento em camada única com NPs de TiO₂ e TMPSi alterando as propriedades hidrofóbicas naturais dos substratos poliméricos.

A superhidrofobicidade em placas de PP foi obtida apenas quando o xileno foi utilizado como solvente e a imersão foi realizada a 130 °C, obtendo um aumento na rugosidade e atingindo WCAs de até 158° quando 1,0% de NPs de TiO₂ foram adicionados. Com o uso de análises de MEV foi possível se observar a diferença na morfologia da amostra após a imersão em suspensão de Xi/TMPSi/NPs aquecida, sendo observado a dissolução parcial das camadas superficiais do polímero e formação de largas crateras devido a elevada temperatura utilizada juntamente com a formação de aglomerados de NPs de TiO₂ na superfície do PP. Foi observado que a superfície superhidrofóbica no aspecto estático e dinâmico pode ser obtida quando a concentração relativa de grupamentos hidroxila for menor que 25%.

A adesão existente entre o recobrimento e o substrato polimérico aumentou em 83% com o uso de tratamento fotoquímico com UV por 1 h nas amostras de PP com 1,0% de NPs de TiO₂ devido a formação de ligações covalentes entre o substrato polimérico e o recobrimento aplicado. Simultaneamente, superfícies superhidrofílicas foram produzidas quando expostas ao UV e, ao expor a um tratamento térmico de 1 h, a superhidrofobicidade retornou. Desta forma, superfícies com molhabilidade reversível entre superhidrofílicas e superhidrofóbicas também foram produzidas ao alternar três ciclos de tratamentos fotoquímico e térmico, respectivamente.

A superhidrofobicidade também foi obtida com o PE atingindo WCA de 150°, entretanto, somente quando elevados tempos de imersão foram utilizados para amostras preparadas com 1,0% de NPs de TiO₂. Mesmo formando aglomerados de TiO₂ na superfície do polímero, não foi observada dissolução das camadas superficiais e formação de crateras como no PP com as análises de MEV devido à elevada cristalinidade do polímero. A aplicação do recobrimento de NPs de TiO₂ e TMPSi foi confirmada com o auxílio das análises de XPS e FTIR-ATR.

Desta forma, a metodologia apresentada no trabalho pode ser facilmente aplicada na fabricação de materiais poliméricos superhidrofóbicos devido a sua praticidade, simplicidade, baixo custo e rapidez. Em adição, novas aplicações em diversas áreas podem ser somadas à esses polímeros que são tão utilizados no dia-a-dia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Li, X.-M., Reinhoudt, D., and Crego-Calama, M., What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*. **2007**, 36(8), 1350.
2. Yan, Y.Y., Gao, N., and 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*. **2011**, 169(2), 80.
3. Valipour M, N., Birjandi, F.C., and Sargolzaei, J., Super-non-wettable surfaces: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2014**, 448(0), 93.
4. Bellanger, H., et al., Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories. *Chemical Reviews*. **2014**, 114(5), 2694.
5. Shirtcliffe, N.J., et al., An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2010**, 161(1–2), 124.
6. Samaha, M.A., Tafreshi, H.V., and Gad-el-Hak, M., Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine. *Comptes Rendus Mécanique*. **2012**, 340(1–2), 18.
7. Celia, E., et al., Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2013**, 402(0), 1.
8. Weibel, D.E., et al., Adjustable Hydrophobicity of Al Substrates by Chemical Surface Functionalization of Nano/Microstructures. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2010**, 114(31), 13219.
9. Contreras, C.B., et al., Permanent superhydrophobic polypropylene nanocomposite coatings by a simple one-step dipping process. *Applied Surface Science*. **2014**, 307(0), 234.
10. Kessler, F., et al., Controlling the surface wettability of poly(sulfone) films by UV-assisted treatment: benefits in relation to plasma treatment. *Polymer International*. **2013**, 62(2), 310.
11. Weibel, D.E., et al., Ultraviolet-induced surface modification of polyurethane films in the presence of oxygen or acrylic acid vapours. *Thin Solid Films*. **2009**, 517(18), 5489.
12. Kessler, F., et al., Biodegradation improvement of poly(3-hydroxy-butyrate) films by entomopathogenic fungi and UV-assisted surface functionalization. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. **2014**, 130(0), 57.
13. Varanasi, K.K., et al., Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces. *Applied Physics Letters*. **2010**, 97(23),
14. Stone, H.A., Ice-Phobic Surfaces That Are Wet. *ACS Nano*. **2012**, 6(8), 6536.
15. Farhadi, S., Farzaneh, M., and Kulinich, S.A., Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*. **2011**, 257(14), 6264.
16. Wang, C., et al., One-step synthesis of unique silica particles for the fabrication of bionic and stably superhydrophobic coatings on wood surface. *Advanced Powder Technology*. **2014**, 25(2), 530.
17. Chen, H., et al., Facile approach in fabricating superhydrophobic SiO₂/polymer nanocomposite coating. *Applied Surface Science*. **2012**, 261(0), 628.

18. Qing, Y., et al., Facile approach in fabricating superhydrophobic ZnO/polystyrene nanocomposite coating. *Applied Surface Science*. **2013**, 285, Part B(0), 583.
19. Kwak, G., et al., Superhydrophobic ZnO Nanowire Surface: Chemical Modification and Effects of UV Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2009**, 113(28), 12085.
20. Li, J., et al., Reversible low adhesive to high adhesive superhydrophobicity transition on ZnO nanoparticle surfaces. *Applied Surface Science*. **2014**, 289(0), 1.
21. Lim, H.S., et al., UV-Driven Reversible Switching of a Roselike Vanadium Oxide Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity. *Journal of the American Chemical Society*. **2007**, 129(14), 4128.
22. Holtzinger, C., et al., Superhydrophobic TiO₂ coatings formed through a non-fluorinated wet chemistry route. *Surface Science*. **2013**, 617(0), 141.
23. Miyauchi, M., et al., Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation. *Surface Science*. **2002**, 511(1–3), 401.
24. Hou, W. and Wang, Q., UV-Driven Reversible Switching of a Polystyrene/Titania Nanocomposite Coating between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity. *Langmuir*. **2009**, 25(12), 6875.
25. Weibel, D.E., *Polymer Assisted Surface Modification by Photons*. 2011, New York: Nova Science Publishers, Inc. 119.
26. Caputo, G., et al., Reversible Wettability Changes in Colloidal TiO₂ Nanorod Thin-Film Coatings under Selective UV Laser Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2008**, 112(3), 701.
27. Li, W., et al., Enhanced reversible wettability conversion of micro-nano hierarchical TiO₂/SiO₂ composite films under UV irradiation. *Applied Surface Science*. **2013**, 283(0), 12.
28. Xin, B. and Hao, J., Reversibly switchable wettability. *Chemical Society Reviews*. **2010**, 39(2), 769.
29. Peyvandi, A., et al., Surface treatment of polymer microfibrillar structures for improved surface wettability and adhesion. *Applied Surface Science*. **2014**, 289(0), 586.
30. Karian, H.G., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Second ed. 2003, Michigan: Marcel Dekker, Inc. 740.
31. Wang, C., et al., β -Crystallization of isotactic polypropylene in the presence of β -nucleating agent and different crystallinity poly(ethylene terephthalate). *Thermochimica Acta*. **2013**, 559(0), 17.
32. Mičušík, M., et al., Conductive polymer-coated textiles: The role of fabric treatment by pyrrole-functionalized triethoxysilane. *Synthetic Metals*. **2007**, 157(22–23), 914.
33. Ozcalik, O. and Tihminlioglu, F., Barrier properties of corn zein nanocomposite coated polypropylene films for food packaging applications. *Journal of Food Engineering*. **2013**, 114(4), 505.
34. Hufenbach, W., et al., Polypropylene/glass fibre 3D-textile reinforced composites for automotive applications. *Materials & Design*. **2011**, 32(3), 1468.
35. Dolce, C.J., et al., Evaluation of Soft Tissue Attachments to a Novel Intra-abdominal Prosthetic in a Rabbit Model. *Surgical Innovation*. **2012**, 19(3), 295.
36. Peacock, A.J., *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*. 2000, Bayton, Texas: Marcel Dekker, Inc. 538.

37. Pang, Y.L., et al., A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*. **2014**, 481(0), 127.
38. Orlov, A., et al., Photocatalytic Properties of TiO₂ Modified with Gold Nanoparticles in the Degradation of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution. *Catalysis Letters*. **2004**, 92(1-2), 41.
39. Shi, H., Magaye, R., Castranova, V., Zhao, J., Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Particle and Fibre Toxicology*. **2013**, 10(15), 1.
40. Wenzel, R.N., RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry*. **1936**, 28(8), 988.
41. Cassie, A.B.D.a.S.B., Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*. **1944**, 40(0), 546.
42. Neinhuis, C. and Barthlott, W., Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. *Annals of Botany*. **1997**, 79(6), 667.
43. Yuan, Z., Chen, H., and Zhang, J., Facile method to prepare lotus-leaf-like superhydrophobic poly(vinyl chloride) film. *Applied Surface Science*. **2008**, 254(6), 1593.
44. Feng, L., et al., Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. *Langmuir*. **2008**, 24(8), 4114.
45. Ebert, D. and Bhushan, B., Wear-resistant rose petal-effect surfaces with superhydrophobicity and high droplet adhesion using hydrophobic and hydrophilic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2012**, 384(1), 182.
46. Chang, F.-M., et al., High contact angle hysteresis of superhydrophobic surfaces: Hydrophobic defects. *Applied Physics Letters*. **2009**, 95(6),
47. Roach, P., Shirtcliffe, N.J., and Newton, M.I., Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*. **2008**, 4(2), 224.
48. Sethi, S., et al., Gecko-Inspired Carbon Nanotube-Based Self-Cleaning Adhesives. *Nano Letters*. **2008**, 8(3), 822.
49. Liu, K., et al., Superhydrophobic gecko feet with high adhesive forces towards water and their bio-inspired materials. *Nanoscale*. **2012**, 4(3), 768.
50. Li, J., et al., Gecko-inspired synthesis of superhydrophobic ZnO surfaces with high water adhesion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2011**, 384(1-3), 109.
51. Mijatovic, D., Eijkel, J.C.T., and van den Berg, A., Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up-a review. *Lab on a Chip*. **2005**, 5(5), 492.
52. Cho, W.K. and Choi, I.S., Fabrication of Hairy Polymeric Films Inspired by Geckos: Wetting and High Adhesion Properties. *Advanced Functional Materials*. **2008**, 18(7), 1089.
53. Barshilia, H.C. and Gupta, N., Superhydrophobic polytetrafluoroethylene surfaces with leaf-like micro-protrusions through Ar + O₂ plasma etching process. *Vacuum*. **2014**, 99(0), 42.
54. Taurino, R., et al., Preparation of scratch resistant superhydrophobic hybrid coatings by sol-gel process. *Progress in Organic Coatings*. 0),

55. Patel, S.U. and Chase, G.G., Separation of water droplets from water-in-diesel dispersion using superhydrophobic polypropylene fibrous membranes. *Separation and Purification Technology*. **2014**, 126(0), 62.
56. Chao-Hua, X., et al., Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization. *Science and Technology of Advanced Materials*. **2008**, 9(3), 035001.
57. Joshi, M., et al., Nanostructured coatings for super hydrophobic textiles. *Bull Mater Sci*. **2012**, 35(6), 933.
58. Chakradhar, R.P.S., et al., Fabrication of superhydrophobic surfaces based on ZnO-PDMS nanocomposite coatings and study of its wetting behaviour. *Applied Surface Science*. **2011**, 257(20), 8569.
59. Jo, H.-B., et al., Superhydrophobic and superoleophobic surfaces using ZnO nano-in-micro hierarchical structures. *Microelectronic Engineering*. **2014**, 116(0), 51.
60. Li, G., et al., Fabrication of superhydrophobic ZnO/Zn surface with nanowires and nanobelts structures using novel plasma assisted thermal vapor deposition. *Applied Surface Science*. **2008**, 255(5, Part 2), 3112.
61. Siddaramanna, A., Saleema, N., and Sarkar, D.K., A versatile cost-effective and one step process to engineer ZnO superhydrophobic surfaces on Al substrate. *Applied Surface Science*. **2014**, 311(0), 182.
62. Zhu, X., et al., Fabrication of an intelligent superhydrophobic surface based on ZnO nanorod arrays with switchable adhesion property. *Applied Surface Science*. **2010**, 256(24), 7619.
63. Li, J., et al., Facile fabrication of superhydrophobic ZnO surfaces from high to low water adhesion. *Materials Letters*. **2012**, 75(0), 71.
64. Senthil, K., Kwak, G., and Yong, K., Fabrication of superhydrophobic vanadium pentoxide nanowires surface by chemical modification. *Applied Surface Science*. **2012**, 258(19), 7455.
65. Xue, C.-H., et al., Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. *Applied Surface Science*. **2012**, 258(7), 2468.
66. Zhu, X., et al., A versatile approach to produce superhydrophobic materials used for oil-water separation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 0),
67. Liu, F., et al., Improvement of mechanical robustness of the superhydrophobic wood surface by coating PVA/SiO₂ composite polymer. *Applied Surface Science*. **2013**, 280(0), 686.
68. Zhang, X., et al., Facile fabrication of stable superhydrophobic SiO₂/polystyrene coating and separation of liquids with different surface tension. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 231(0), 414.
69. Chen, H., et al., Preparation of thermo-responsive superhydrophobic TiO₂/poly(N-isopropylacrylamide) microspheres. *Applied Surface Science*. **2012**, 258(24), 9505.
70. Guo, F., et al., Fabrication of superhydrophobic TiO₂ surface with cactus-like structure by a facile hydrothermal approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2012**, 395(0), 70.

71. Xu, X., Zhang, Z., and Liu, W., Fabrication of superhydrophobic surfaces with perfluorooctanoic acid modified TiO₂/polystyrene nanocomposites coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2009**, 341(1–3), 21.
72. Razmjou, A., et al., Superhydrophobic modification of TiO₂ nanocomposite PVDF membranes for applications in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*. **2012**, 415–416(0), 850.
73. Zhou, S., Ding, X., and Wu, L., Fabrication of ambient-curable superhydrophobic fluoropolysiloxane/TiO₂ nanocomposite coatings with good mechanical properties and durability. *Progress in Organic Coatings*. **2013**, 76(4), 563.
74. Guerrero-Beltrán, J.A. and Barbosa-Cano, G.V., Advantages and Limitations on Processing Foods by UV Light. *Food Science and Technology International*. **2004**, 10(3), 137.
75. Wardle, B., *Principles and Applications of Photochemistry*. 2009, Manchester: Wiley. 250.
76. Chan, C.M., Ko, T.M., and Hiraoka, H., Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surface Science Reports*. **1996**, 24(1–2), 1.
77. Awaja, F., et al., Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*. **2009**, 34(9), 948.
78. Deng, J., et al., Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations. *Progress in Polymer Science*. **2009**, 34(2), 156.
79. Jiang, W., et al., Photo-switched wettability on an electrostatic self-assembly azobenzene monolayer. *Chemical Communications*. **2005**, (28), 3550.
80. Li, H., et al., Reversible surface wettability transition between superhydrophobicity and superhydrophilicity on hierarchical micro/nanostructure ZnO mesh films. *Surface and Coatings Technology*. **2013**, 224(0), 88.
81. Zhou, X., et al., Superhydrophobic or superhydrophilic surfaces regulated by micro-nano structured ZnO powders. *Applied Surface Science*. **2008**, 255(5, Part 2), 3371.
82. Das, S.N., et al., Tunable and reversible surface wettability transition of vertically aligned ZnO nanorod arrays. *Applied Surface Science*. **2009**, 255(16), 7319.
83. Nishimoto, S., et al., TiO₂-based superhydrophobic–superhydrophilic pattern with an extremely high wettability contrast. *Thin Solid Films*. **2014**, 558(0), 221.
84. Lai, Y., et al., Superhydrophilic–superhydrophobic micropattern on TiO₂ nanotube films by photocatalytic lithography. *Electrochemistry Communications*. **2008**, 10(3), 387.
85. Przyjazny, A. and Kokosa, J.M., Analytical characteristics of the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water by headspace solvent microextraction. *Journal of Chromatography A*. **2002**, 977(2), 143.
86. Canevarolo Jr, S.V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 2007: ArtLiber Editora. 448.
87. Farrow, G., The measurement of crystallinity in polypropylene fibres by X-ray diffraction. *Polymer*. **1961**, 2(0), 409.
88. Mammi, M.N., V., Mesomorphic and crystalline states in polyvinyl chloride by X-ray diffraction. *Nature*. **1963**, 199(489), 247.
89. Ramanathan, R. and Weibel, D.E., Novel liquid–solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane. *Applied Surface Science*. **2012**, 258(20), 7950.

90. Ramanathan, R.W., D. E, NEXAFS and FTIR-ATR investigation of the static and dynamic superhydrophobicity of functionalized titanium dioxide nanoparticle coatings. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2013**, 24(6), 1041.
91. Liang, C.Y. and Pearson, F.G., Infrared spectra of crystalline and stereoregular polymers: Part I. Polypropylene. *Journal of Molecular Spectroscopy*. **1961**, 5(1–6), 290.
92. Bellamy, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. 1980, London: Chapman and Hall Ltda. 299.
93. Chang, T.C.L., P. T.; Mor, Y. S.; Sze, S. M.; Yang, Y. L. ; Feng, M. S.; Pan, F. M.; Dai, B. T.; Chang C. Y., The Novel Improvement of Low Dielectric Constant Methylsilsesquioxane by N₂O Plasma Treatment. *Journal of The Electrochemical Society*. **1999**, 146(10), 3802.
94. Que, W., et al., Structure and characteristics of sol-gel derived silica-titania hard optical coatings via organically modified silane precursor. *Journal of Materials Science Letters*. **2000**, 19(14), 1247.
95. Matinlinna, J.P., et al., Characterization of siloxane films on titanium substrate derived from three aminosilanes. *Surface and Interface Analysis*. **2004**, 36(9), 1314.
96. Plueddemann, E.P., *Silane Coupling Agents*. 1982, New York: Plenum Publishing Corporation.
97. Feil, A.F., et al., Micro and Nano-Texturization of Intermetallic Oxide Alloys by a Single Anodization Step: Preparation of Artificial Self-Cleaning Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2011**, 3(10), 3981.
98. Erdem, B., et al., XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation. *Langmuir*. **2001**, 17(9), 2664.
99. Li, H., et al., Surface modification of self-healing poly(urea-formaldehyde) microcapsules using silane-coupling agent. *Applied Surface Science*. **2008**, 255(5, Part 1), 1894.
100. Pant, R., et al., Investigation of static and dynamic wetting transitions of UV responsive tunable wetting surfaces. *Applied Surface Science*. **2014**, 292(0), 777.
101. Feng, X., Zhai, J., and Jiang, L., The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films. *Angewandte Chemie International Edition*. **2005**, 44(32), 5115.
102. Shultz, A.N., et al., Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O₂ healing of Ti³⁺ defects on (110) rutile TiO₂ surfaces. *Surface Science*. **1995**, 339(1–2), 114.
103. Wang, L.-Q., et al., The adsorption of liquid and vapor water on TiO₂(110) surfaces: the role of defects. *Surface Science*. **1995**, 344(3), 237.
104. C. Wagner, G.M., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, in *Physical Electronics Division*, P.-E. Corporation, Editor. 1979.
105. Yu, J., Zhao, X., and Zhao, Q., Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*. **2001**, 69(1–3), 25.
106. Guillot, J., et al., Amorphous TiO₂ in LP-OMCVD TiN_xO_y thin films revealed by XPS. *Applied Surface Science*. **2001**, 177(4), 268.
107. Zhang, F., et al., Surface characterization of titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition. *Thin Solid Films*. **1997**, 310(1–2), 29.
108. Zhao, X.-T., et al., Hydrophilicity of TiO₂ thin films obtained by RF magnetron sputtering deposition. *Current Applied Physics*. **2006**, 6(5), 931.

109. Wang, X.-P., et al., Hydrophilicity of TiO₂ films prepared by liquid phase deposition. *Thin Solid Films*. **2000**, 371(1–2), 148.
110. Sanjinés, R., et al., Electronic structure of anatase TiO₂ oxide. *Journal of Applied Physics*. **1994**, 75(6), 2945.
111. Joo, S., Baldwin, D. F., Adhesion mechanisms of nanoparticle silver to substrate materials: identification. *Nanotechnology*. **2010**, 21(5), 1.
112. Ebnesajjad, S., Ebnesajjad, C. F., *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*. 2006. 276.
113. Gulmine, J.V., et al., Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*. **2002**, 21(5), 557.
114. Read, B.E. and Stein, R.S., Polarized Infrared Studies of Amorphous Orientation in Polyethylene and Some Ethylene Copolymers. *Macromolecules*. **1968**, 1(2), 116.
115. De Geyter, N., Morent, R., and Leys, C., Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*. **2008**, 40(3-4), 608.

8. ANEXOS

1. Artigo: Development of polypropylene superhydrophobic surfaces by functionalized TiO₂ nanoparticles: effect of solvent and dipping times. CHAGAS, G. R.; WEIBEL, D. E.; *Macromolecular Symposia*, **2014** (Aceito, aguardando publicação). (Primeira página)
2. Artigo: Permanent superhydrophobic polypropylene nanocomposite coatings by a simple one-step dipping process. CONTRERAS, C. B.; CHAGAS, G. R.; STRUMIA, M. C.; WEIBEL, D. E.; *Applied Surface Science*. **2014**, 307(0), 234-240. (Primeira página)

Development of Polypropylene Superhydrophobic Surfaces by Functionalised TiO₂ Nanoparticles: Effect of Solvents and Dipping Times

Gabriela Ramos Chagas and Daniel Eduardo Weibel*

Laboratory of Photochemistry and Surfaces, Chemical Institute,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil.

*Email: gabrielarchagas@hotmail.com

Summary: We present a simple strategy for the fabrication of polypropylene (PP) superhydrophobic surfaces, i.e., surfaces that show water contact angle (WCA) $\geq 150^\circ$ after a simple dipping process. Injection-moulded PP samples were coated with titanium dioxide nanoparticles previously functionalised with trimethoxy propyl silane. Water, ethanol or xylene were used as solvents in the nanoparticles' suspensions. The prepared superhydrophobic surfaces were characterised by WCA, FTIR-ATR, SEM and profilometry measurements. PP coated samples showed very low wettability, with WCAs higher than 150° when xylene was used as a solvent. The combination of increasing the surface roughness via dipping coating process plus the low surface tension of the coating produced the final superhydrophobic PP substrates.

Keywords: superhydrophobicity, polypropylene, nanoparticles, titanium dioxide, silane.

Introduction

Superhydrophobic surfaces have recently attracted researchers' attention due to their self-cleaning, anti-contamination, anti-sticking and anti-corrosion properties, which means they have many potential industrial applications.^[1-4] To be considered superhydrophobic, a material must have a water contact angle (WCA) between a water drop and the materials' surface of equal or greater to 150° . The wettability is directly related to two properties: surface energy, and roughness.^[4-9] Surface energy depends on chemical composition, and materials with low surface energy have high WCAs. These surfaces are considered hydrophobic. Rough surfaces or those with microstructures can also increase the WCA of the material; as a consequence of the combination of roughness with a low surface energy coating, a superhydrophobic state can be reached.^[4-13]

Superhydrophobicity is found, for example, in the lotus leaf, which has micro- and nano-structured leaves that hinder the fixation of water droplets. This property causes droplets



Permanent superhydrophobic polypropylene nanocomposite coatings by a simple one-step dipping process



Cintia B. Contreras^a, Gabriela Chagas^b, Miriam C. Strumia^{a,**}, Daniel E. Weibel^{b,*}

^a IMBIV-CONICET, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina Allende, Edificio de Ciencias II, Ciudad Universitaria, Córdoba 5000, Argentina

^b Laboratório de Fotoquímica e Superfícies, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, CEP: 91501-970, CP 15003 Porto Alegre, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 February 2014

Received in revised form 1 April 2014

Accepted 2 April 2014

Available online 13 April 2014

Keywords:

Superhydrophobicity

Nanostructuration

Contact angle hysteresis

Titanium dioxide

Coating

ABSTRACT

Superhydrophobic nanocomposite coatings on injection-molded polypropylene (PP) samples were prepared by dipping in xylene solvent containing titanium dioxide nanoparticles (NPs) functionalized with trimethoxypropyl silane. Alternatively, PP samples were dipped in a mixture of functionalized NPs and dissolved PP pellets. As a general result, dip-coated PP samples reached a permanent superhydrophobic state with a contact angle hysteresis (CAH) depending on NPs concentration and surface chemistry. SEM and profilometer measurements show a general trend in the decrease of CAH with the increase of aggregates and roughness. However some results showed that surfaces with the same roughness presented different CAHs. XPS measurements showed that low CAHs and self-cleaning properties were obtained only when the Ti–OH relative concentration on the surface was about 20%. At higher Ti–OH relative concentrations, the surface kept a superhydrophobic static state but lost its self-cleaning properties. This work highlights the fact that both control of the roughness together with chemical surface composition of polar groups have to be taken into account for a precise tuning on the superhydrophobic dynamic component of the surface.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The control of the wettability of solid surfaces is drawing increasing interest from both theoretical and practical approaches. Wettability is directly related to surface energy and is one of the primary surface properties of solid materials; it is mainly governed by chemical composition and microstructure. Over the last decade, the importance of the nanostructure superimposed on micrometer-scale topology in nature surfaces has been demonstrated [1]. Similarly, artificial superhydrophobic surfaces have been developed on the basis of the lotus leaf or several other natural examples [2–5], such as *Cicada orni*'s wings [3,6] and water strider's legs [7]. Those naturally produced surfaces are water repellent: water droplet rolls off the surface and simultaneously removes its contaminants (self-cleaning effect). The control of

surface wettability is crucial in many practical applications, such as thin film technology, lubrication, antifouling paints, self-cleaning windows, microfluids, textiles and anti-snow-sticking surfaces. In recent years, extensive experimental and theoretical research has been devoted to the so-called superhydrophobic surfaces, those that exhibit high water contact angles (WCA) ($>150^\circ$) and low contact angle hysteresis (CAH) (drops roll off easily even at small inclinations) [3,8–11].

On the basis of two theoretical models mainly, Wenzel's [12] and Cassie-Baxter's [13], numerous methods have been recently used to prepare controlled rough surfaces [2,14]: wet chemical reaction, hydrothermal reaction, electrochemical deposition, self-assembly layer-by-layer, plasma etching, chemical vapor deposition, sol-gel and polymerization reactions. For example, plasma etching processes coupled to chemical coating have demonstrated to be useful to produce superhydrophobic surfaces [10,15–18]. $WCA > 170^\circ$ were obtained using C_4F_8 [15,16] as a gas precursor. Chemical etching has also been used to obtain superhydrophobic surfaces on metals such as copper (154°) [19] or alumina (165°) [20]. Those methodologies usually produced surface roughness in a non-controllable way and new approaches to the problem were developed seeking to control the shape, distribution and

* Corresponding author at: Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Físico-Química, Instituto de Química, Avenida Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil. Tel.: +55 5133086204.

** Corresponding author. Tel.: +543515353860.

E-mail addresses: mcs@fcq.unc.edu.ar (M.C. Strumia), danielw@iq.ufrgs.br, danielweibel@yahoo.co.uk (D.E. Weibel).