

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Marco Antônio Justino

Desenvolvimento de superhidrofobicidade permanente em tecido têxtil utilizando nanopartículas de TiO_2 silanizadas

Porto Alegre, novembro 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

Marco Antônio Justino

Desenvolvimento de superhidrofobicidade permanente em tecido têxtil utilizando nanopartículas de TiO₂ silanizadas

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção de grau de bacharel em Química Industrial.

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel
Orientador

Porto Alegre, novembro de 2016

“They were close to the end of the beginning . . .”

The Gunslider – Stephen King

RESUMO

No presente trabalho tecidos têxteis hidrofílicos de poliéster e algodão foram funcionalizados superficialmente para repelir água. Amostras de tecidos foram modificadas superficialmente através de um recobrimento com nanopartículas (NPs) de TiO_2 silanizadas com trimetóxiopropil-silano (TMPSi) e/ou trietóxiocetil-silano (TEOSi) com o objetivo de se obter superhidrofobicidade. Análises de ângulo de contato com água (WCA), espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDX) foram utilizadas para fins de caracterizar as amostras de tecido funcionalizadas. A preparação das amostras de tecidos superhidrofóbicas consistiu em uma simples imersão das amostras em suspensão de NPs e posterior tratamento térmico para favorecer as reações de condensação do silano hidrolisado. Amostras de tecido tratadas com TMPSi apresentaram molhabilidade pela água muito baixa com WCA maiores que 150° e em geral com propriedades auto-limpantes (histereses menores que 10°), diferentemente das amostras de tecidos tratadas com TEOSi, que apresentaram hidrofília. A durabilidade do método foi avaliada submetendo as amostras à lavagem utilizando sabão comercial OMO[®] concentrado. As amostras lavadas apresentaram uma diminuição na hidrofobicidade. Ainda, a água é absorvida alguns minutos após a deposição da gota.

Palavras-chave: Superhidrofobicidade, tecidos, ângulo de contato, silano, nanopartículas de TiO_2 .

ABSTRACT

In the present work hydrophilic polyester-cotton blend fabrics were superficially functionalized to repel water. The samples were surface-modified using silanized TiO₂ nanoparticles (NPs) in order to obtain superhydrophobicity. It was used propyltrimethoxysilane (TMPSi) and/or octyltriethoxysilane (TEOSi) as low surface energy agents. Water contact angle (WCA), infrared spectroscopy (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) techniques were used in order to characterize the functionalized samples. The preparation of superhydrophobic samples consisted of a simple immersion (dip-coating method) of the samples in NPs suspension with subsequent heat treatment to ease the condensation reactions of the hydrolyzed organosilane. Samples treated with TMPSi had very low water wettability with WCA over 150° and usually with self-cleaning properties (hysteresis lower than 10°), unlike samples treated with TEOSi, which showed hydrophilicity. The durability of the method was evaluated by washing the samples using a commercial concentrated soap OMO[®]. Samples washed showed a decrease in hydrophobicity, but measurable WCA. However, water is absorbed minutes after drop deposition.

Keywords: Superhydrophobicity, textiles, contact angle, silane, TiO₂ nanoparticles.

LISTA DE ABREVIATURAS

CME – Centro de Microscopia Eletrônica

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

DI – Deionizada

EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

ERE – Elétrons Retroespalhados

ES – Elétrons Secundários

EtOH – Etanol

F-POSS – *Polyhedral oligomeric silsesquioxane*

FTIR-ATR – Fourier Transformed Infrared – Total Attenuated Reflectance

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NPs – Nanopartículas

PDMS – Polidimetilsiloxano

PFOTMSi -1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctiltrimetóxi-silano

pH – Potencial hidrogeniônico

SEM – Scanning Electron Microscopy

TCODSi - Triclorooctadecil-silano

TEOSi – Trietóxi-propil-silano

TMCSi – Trimetilcloro-silano

TMPSi – Trimetóxi-propil-silano

WCA – Water Contact Angle

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Materiais utilizados na preparação das suspensões de NPs.....	25
Tabela 2: Quantidades utilizadas de reagente na preparação das soluções de silano..	26
Tabela 3: Concentração de NPs em %m/v presente na solução.....	26
Tabela 4: Ângulos de contato das amostras funcionalizadas pelas soluções 1, 2 e 3...31	
Tabela 5: Ângulos de contato das amostras funcionalizadas em diferentes concentrações de NPs.....	32
Tabela 6: Concentração relativa de elementos nas amostras funcionalizadas com TMPSi (1) , TEOSi (2) e amostra 1 após lavagem (3)	37
Tabela 7: Precificação para instalação.....	38
Tabela 8: Precificação de materiais e reagentes.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Publicações acadêmicas ao longo de 11 anos e (b) depósito de patentes ao longo de 20 anos.....	13
Figura 2: Esquema de equilíbrio entre as tensões interfaciais líquido-vapor, líquido-sólido e sólido-vapor.....	14
Figura 3: Esquema de forças atuando nas partículas no interior e na superfície do material. Imagem tirada da referência [4].....	15
Figura 4: Condições de molhabilidade de um sólido (a) superhidrofílico, (b) parcialmente hidrofóbico e (c) superhidrofóbico. Imagem tirada da referência [4].....	17
Figura 5: Imagem da <i>Nelumbo Nucifera Lotus</i> mostrando sua característica superhidrofóbica.....	17
Figura 6: Molhabilidade considerando uma superfície lisa (à esquerda), o estado de Wenzel (ao centro) e o estado de Cassie-Baxter (à direita).....	20
Figura 7: (a) superfície parcialmente hidrofóbica e (b) superfície autolimpante.....	21
Figura 8: (a) MEV do sólido revestido por <i>eletrospinning</i> , (b) mapeamento elementar do flúor na superfície do sólido, (c) MEV ilustrando o revestimento por <i>eletrospinning</i> , (d) histerese dos líquidos testes, (e) ângulo de contato estático dos líquidos teste e (f) jatos de diferentes líquidos pulando sobre a superfície. Imagem extraída da referência [15].....	23
Figura 9: Produto comercial RustOleum® NeverWet® (à esquerda), calçado com e sem revestimento (ao centro) e celular revestido (à direita).....	23
Figura 10: Estrutura química da celulose.....	29
Figura 11: Espectro de infravermelho para (a) tecido de partida e (b) tecido funcionalizado.....	30
Figura 12: Tecidos funcionalizados pelas soluções 1 (à esquerda), 2 (ao centro) e 3 (à direita).....	31
Figura 13: Ângulos de contato resultantes dos tecidos funcionalizados à concentração de NPs de 0,5% (à esquerda) , 0,25% (ao centro) , e 0,10% (à direita)	32
Figura 14: Ângulo de contato do tecido funcionalizado pela solução 1 após ciclo de lavagem.....	33

Figura 15: MEV do tecido hidrofílico à magnificação de 1000 (esquerda) e 15000 (direita).....33

Figura 16: Imagens de MEV mostrando a aglomeração de NPs na superfície das amostras. **(a)**, **(b)** e **(c)** mostram a amostra funcionalizada por NPs silanizadas com TMPSi; **(d)**, **(e)** e **(f)** mostram a amostra funcionalizada por NPs silanizadas com TEOSi e **(g)**, **(h)** e **(i)**, mostram a amostra funcionalizada por NPs silanizadas com TMPSi após lavagem. As magnificações são de **(a)**, **(d)** e **(g)** 250x, **(b)**, **(e)** e **(h)** 1000x e **(c)**, **(f)** e **(i)** 7000x.....34

Figura 17: Espectro de EDS do tecido hidrofílico inicial.....35

Figura 18: MEV e espectro de EDS da amostras **(a)** e **(b)** funcionalizada por NPs silanizadas com TMPSi; **(c)** e **(d)** funcionalizada por NPs silanizadas com TEOSi e **(e)** e **(f)** funcionalizada por NPs silanizadas com TMPSi após lavagem.....36

Figura 19: Gotas de água arrastando grãos de areia da superfície da amostra.....37

SUMÁRIO

1 Introdução.....	12
2 Revisão Bibliográfica.....	14
2.1 Fundamentos Teóricos.....	14
2.2 Energia de Superfície.....	15
2.3 Molhabilidade.....	16
2.4 Modelo de Wenzel.....	18
2.5 Modelo de Cassie-Baxter.....	19
2.6 Histerese.....	20
2.7 Trabalhos Realizados.....	21
2.8 Superhidrofobicidade em Tecidos.....	23
2.9 Nanopartículas de TiO ₂	24
3 Objetivo Geral.....	25
3.1 Objetivos Específicos.....	25
4 Procedimento Experimental.....	25
4.1 Materiais.....	25
4.2 Preparação das amostras.....	26
4.3 Preparação das soluções de silano.....	26
4.4 Concentração de TiO ₂	26
4.5 Funcionalização Superficial.....	27
4.6 Lavagem dos tecidos.....	27

4.7 Caracterizações.....	27
4.7.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier-Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR - <i>Fourier Transformed Infrared – Attenuated Total Reflectance</i>).....	27
4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM – <i>Scanning Electron Microscopy</i>).....	28
4.7.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS – <i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>).....	28
4.7.4 Ângulo de contato (WCA – <i>Water Contact Angle</i>).....	28
4.7.5 Histerese.....	29
5 Resultados e Discussões.....	29
5.1 FTIR-ATR.....	29
5.2 Ângulo de Contato.....	30
5.2.1 Efeito do Silano.....	30
5.2.2 Concentração de TiO ₂	32
5.2.3 Lavagem.....	32
5.3 MEV.....	33
5.4 EDS.....	35
5.5 Histerese.....	37
5.6 Precificação.....	37
6 Conclusões.....	39
7 Referências Bibliográficas.....	40

1. Introdução

A molhabilidade é uma importante característica associada às superfícies relacionada à tendência dos líquidos se espalharem sobre a mesma. A manipulação desta propriedade confere à superfície uma grande escala de utilizações, como o desenvolvimento de superfícies não contaminantes, impermeáveis e autolimpantes, coletores de umidade, entre várias outras utilizações.

Macroscopicamente, a molhabilidade de uma superfície é caracterizada pelo parâmetro chamado ângulo de contato (θ), o ângulo medido entre a linha de tangência a gota do líquido teste e nas imediações da superfície e a linha horizontal que compreende a superfície. Utilizando a água como líquido teste, as superfícies são classificadas hidrofílicas quando o θ é menor que 90° ou hidrofóbicas, quando o θ é igual ou superior a 90° . É possível destacar casos extremos em que θ é igual ou superior a 150° , caracterizando superfícies superhidrofóbicas, ou quando o ângulo é 0° e a água é rapidamente absorvida em amostras porosas, caracterizando superfícies superhidrofílicas.

A demanda por superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas é crescente em diversos setores e área de interesse como: a Microeletrônica, Ciências dos Materiais, Mecânica, Física e Biofísica, Biologia Molecular, entre outras. Segundo dados da *ISI Web of Knowledge*, mais de 7900 artigos com interesse em superfícies superhidrofóbicas foram publicados ao longo de 11 anos, sendo 60% dessas publicações apenas entre 2013-2016, mostrado na Figura 1a.

Além de pesquisas acadêmicas, questões de mercado despertam bastante interesse pelo desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas e/ou manipulação da molhabilidade dessas superfícies. Segundo dados da *Derwent Innovations Index*, já foram depositados mais de 10000 patentes. Boa parte dessas patentes é de propriedade de grupos como: Dainippon Printing CO LTD, Toyota, Seiko Epson Corp, Ricoh KK, Canon KK, Toshiba KK, Sony Corp, Du Pont de Neumors, Siemens AG, Basf AG, Samsung Electronics CO LTD, Mitsubishi Materials Corp, LG Chem. LTD, Panasonic Corp, Bausch e Hitachi LTD, mostrado na Figura 1b.

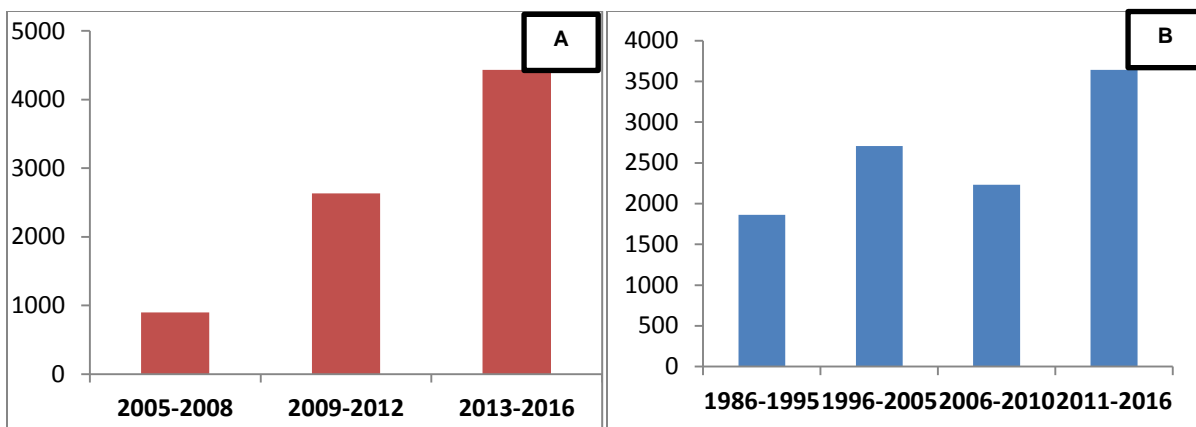


Figura 1: **(a)** Publicações acadêmicas ao longo de 11 anos e **(b)** depósito de patentes ao longo de 20 anos.

No setor têxtil há um grande interesse pela fabricação de roupas impermeáveis e auto-limpantes, podendo evitar contaminação por microorganismos, impregnação de odores e manchas. Em casos laboratoriais pode garantir segurança a possíveis líquidos nocivos. Toalhas de mesa e panos autolimpantes podem representar uma solução a problemas domésticos e comerciais corriqueiros.

De forma geral, os trabalhos publicados nessa área podem ser agrupados em três principais categorias: i) modelamento teórico de superfícies superhidrofóbicas; ii) descrição de superfícies superhidrofóbicas naturais e; iii) desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas artificiais. Esta última envolvendo análise do ângulo de contato como função das características químicas e/ou geométricas da superfície estudada, destacando a tentativa de se produzir artificialmente superhidrofobicidade em superfícies naturalmente hidrofílicas por funcionalização química, física ou recobrimentos, garantindo variadas utilizações citadas anteriormente. Independente do enfoque do trabalho, todos eles concordam que a superhidrofobicidade pode ser alcançada pela combinação da energia de superfície com a estruturação de micro e nano estruturas organizadas na superfície.

No presente trabalho, é mostrado um método simples e rápido para se atingir a superhidrofobicidade em um tecido têxtil comercial de poliéster e algodão, a uma proporção mássica de 67:33, respectivamente, podendo ser expandido à escalas além da laboratorial.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Fundamentos Teóricos

Os estudos sobre a molhabilidade de uma superfície tem seu marco inicial no Século XIX, quando o físico britânico Thomas Young utiliza conceitos de equilíbrio de forças para associar aspectos relevantes das interações interfaciais sólido-líquido, como mostrado na Figura 2. Esta expressão é conhecida como *Equação de Young*, mostrada pela Equação 2.1, que associa o ângulo de contato (θ) entre um líquido e uma superfície sólida relacionando as tensões interfaciais líquido-vapor (γ_{lv}), líquido-sólido (γ_{ls}) e sólido-vapor (γ_{sv})¹.

Quando uma gota é depositada sobre a superfície sólida, o líquido tende a espalhar-se até um ponto de equilíbrio, associado a molhabilidade do sólido pelo referido líquido, mostrando um ângulo de contato correspondente.

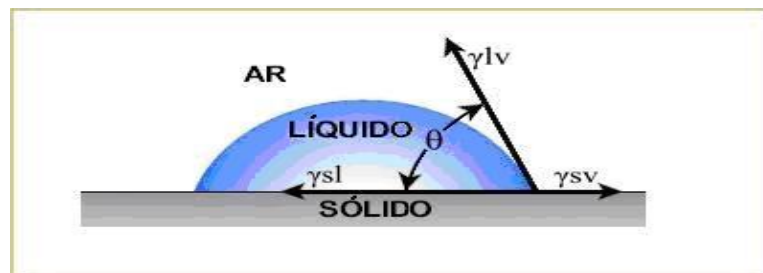


Figura 2: Esquema de equilíbrio entre as tensões interfaciais líquido-vapor, líquido-sólido e sólido-vapor.

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta = 0 \quad (2.1)$$

Em 1880, Josiah W. Gibbs realizou trabalhos que indicaram que a tensão superficial é resultado de uma energia livre para realização de trabalho sobre as vizinhanças, podendo ser associada aos átomos superficiais do material. Dessa forma, Gibbs propicia uma base matemática sólida à Equação de Young, expressa pela Equação 2.1, com base na termodinâmica de um sistema sólido-líquido-vapor². Dessa forma, para uma melhor compreensão de fenômenos ligados à molhabilidade é necessário o conceito de energia de superfície e tensão superficial, tópicos que serão explicados na sessão seguinte.

2.2. Energia de Superfície

Utilizando líquido como exemplo, sabe-se que os átomos e moléculas podem se mover livremente, ocupando uma posição de menor energia potencial, de tal forma que todas as forças (atrativas e repulsivas), agindo em todas as direções, estejam em equilíbrio. Diferentemente dos átomos e moléculas no interior do líquido, as partículas na superfície experimentam forças diferentes, direcionadas ao centro do líquido, fazendo com que a superfície líquido-vapor esteja sobre tensão, como representado na Figura 3.

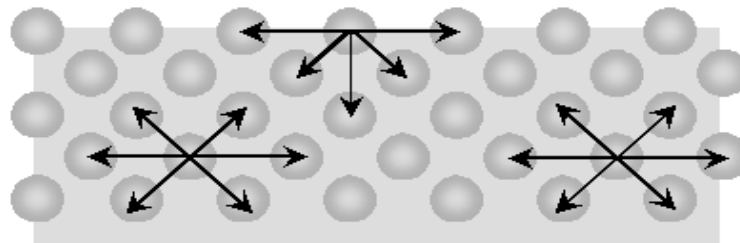


Figura 3: Esquema de forças atuando nas partículas no interior e na superfície do material. Imagem tirada da referência [4].

O desequilíbrio de forças faz com que as superfícies sejam regiões de maior energia em relação ao volume total. Dessa forma, o conceito de tensão superficial está relacionado à diferença entre energia das moléculas superficiais e as moléculas no interior do material e pode ser interpretado pelo trabalho necessário para expandir a área da superfície em um processo isotérmico, expressa em J/m^2 (Joules por metro quadrado) ou N/m (Newtons por metro).^{2,3}

Sendo a energia total (U), expressa pela Equação 2.2, de um líquido escrito a partir da Primeira Lei da Termodinâmica, função da temperatura T , da entropia S , da pressão P , da área A , do volume V , do número de moléculas N , do potencial químico μ e da tensão superficial γ , a Função de Gibbs (G) representa a porção de energia disponível para realização de trabalho, expressa pela Equação 2.3. A partir da Função de Gibbs é possível escrever a definição da tensão superficial, expressa pela Equação 2.4.^{2,3}

$$U = TS - PV + \gamma_{lv}A + \mu N \quad (2.2)$$

$$G = \gamma_{lv}A - PV \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{PV} = \gamma_{lv} \quad (2.4)$$

A definição de tensão superficial indica que esta está associada ao negativo do trabalho (W) necessário para expandir a área dA da superfície de um líquido, expresso pela Equação 2.5. O sinal negativo indica que o líquido está sob tensão, impedindo o aumento da área superficial.

$$dW = -\gamma_{lv}dA \quad (2.5)$$

Na literatura, os termos tensão superficial e energia de superfície muitas vezes são citados sendo os mesmos. No entanto, de maneira geral, o termo **tensão superficial** é utilizada para sistemas líquidos e **energia de superfície**, para sistemas sólidos.⁴

2.3. Molhabilidade

A molhabilidade das superfícies está relacionada ao ângulo de contato formado quando as tensões interfaciais estão em equilíbrio por meio da equação de Young. Quando é utilizada água como líquido teste, uma superfície pode ser classificada como superhidrofílica, hidrofílica, hidrofóbica ou superhidrofóbica, considerando o ângulo de contato formado, representado na Figura 4.

Superfícies superhidrofílicas são caracterizadas por possuírem alta energia de superfícies, diferentemente das superfícies superhidrofóbicas, que possuem baixa energia de superfícies. As superfícies superhidrofóbicas são de grande interesse por suas propriedades autolimpantes e anticontaminantes. Na natureza, tais superfícies são particularmente comuns de serem encontradas como em asas de insetos, escama de peixes, plantas e entre outros.

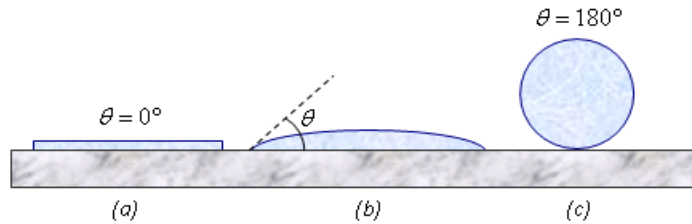


Figura 4: Condições de molhabilidade de um sólido **(a)** superhidrofílico, **(b)** parcialmente hidrofóbico e **(c)** superhidrofóbico. Imagem tirada da referência [4].

Os primeiros modelos utilizados para o estudo da superhidrofobicidade de superfícies surgiram na primeira metade do Séc. XX a partir dos trabalhos de Wenzel ⁵ e Cassie-Baxter ⁶. Mas foi a partir de 1996, com a publicação dos trabalhos de Onda *et. al.* ⁷ e Barthlott e Neinhuis ⁸ que se despertou maior interesse pela utilização deste tipo de superfícies. O trabalho de Onda *et. al.* ⁷ relaciona a superhidrofobicidade à existência de estruturas fractais na superfície. Já o trabalho de Barthlott e Neinhuis ⁸, considerado um dos mais importantes dos últimos 40 anos, descreve a característica superhidrofóbica da folha da flor de Lotus, mostrada na Figura 5. Devido a característica superhidrofóbica da flor de Lotus a superhidrofobia também é conhecida como **Efeito Lotus**. A grande importância desses trabalhos se deve ao fato de que ambos apontaram caminhos para a estruturação de superfícies superhidrofóbicas artificialmente.



Figura 5: Imagem da *Nelumbo Nucifera Lotus* mostrando sua característica superhidrofóbica.

Apesar da diferença de enfoque dos trabalhos, eles possuem em comum a ideia de que a superhidrofobicidade surge da combinação de baixa energia de superfície com a estruturação de micro a nano estruturas organizadas na superfície.

A partir dos estudos teóricos realizados por Fowkes ¹, Owens e Wendt ⁹ desenvolveram uma metodologia para se calcular a energia livre de superfície de um substrato mediante medidas de ângulo de contato estático, empregando dois solventes distintos (água e iodeto de metileno). Assim sendo, esta técnica foi usada extensivamente para se estudar a adesão de materiais e caracterizar a molhabilidade de superfícies, de tal forma as medidas de ângulo de contato estático se constituíram na principal ferramenta para avaliação das superfícies superhidrofóbicas.

2.4. Modelo de Wenzel

Por ser um modelo essencialmente empírico, a Equação de Young considera apenas o ângulo de contato formado pela gota depositada em um sólido liso. No entanto, poucas superfícies sólidas são totalmente lisas, apresentando um caráter rugoso.

O que se observa experimentalmente é que o fator de rugosidade na superfície tende a aumentar o caráter de afinidade correspondente ao da superfícies lisa. Ou seja, superfícies hidrofílicas terá sua hidrofilia acentuada quando se adiciona o fator de rugosidade, apresentando ângulo de contato ainda menor. Analogamente, as superfícies hidrofóbicas terão suas hidrofobicidades acentuadas pelo fator de rugosidade, apresentando um ângulo de contato ainda maior.

Em 1936, Wenzel propôs um modelo que abrange as superfícies rugosas que um líquido mantém contato com toda superfície adjacente ^{2,3,5}, sendo o primeiro a justificar esse parâmetro na molhabilidade de um sólido. O modelo propõe que o incremento sobre um superfície rugosa ΔA_r por área projetada ΔA_p fará com que a gota percorra uma área ($\Delta A_{ls(w)}$) ainda maior devido a rugosidade do material, satisfazendo a Equação 2.6. Dessa forma a interface líquido-vapor está sujeita a mesma dinâmica de variação ($\Delta A_{lv(w)}$), mostrado na Equação 2.7.

$$\Delta A_{sv(w)} = -\Delta A_{ls(w)} \quad (2.6)$$

$$\Delta A_{lv(w)} = \Delta A_{lv} \quad (2.7)$$

Considerando a energia de superfície de cada interface independente da rugosidade, a variação da Função de Gibbs pode ser descrita pelas Equações 2.8 e 2.9.

$$\Delta G = (-\gamma_{sv} + \gamma_{ls})\Delta A_{ls(w)} + \gamma_{lv}\Delta A_{lv} \quad (2.8)$$

$$\Delta G = \Delta A_r(\gamma_{ls} - \gamma_{sv}) + \Delta A_p\gamma_{lv} \cos \theta^* \quad (2.9)$$

O parâmetro θ^* é chamado de ângulo de contato da superfície rugosa e o parâmetro de rugosidade r^* de Wenzel é definido pela razão entre a área real da superfície rugosa e sua área projetada, como mostrado na Equação 2.10. Minimizando a energia de superfície, obtemos a condição de equilíbrio expressa pela Equação 2.11.

$$\frac{\Delta A_r}{\Delta A_p} = r^* \geq 1 \quad (2.10)$$

$$\lim_{\Delta A_p \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A_p} = 0 \quad (2.11)$$

Portanto, no equilíbrio temos a equação 2.12. Substituindo a Equação de Young (2.1) em 2.12, obtemos a Equação 2.13

$$0 = r^*(\gamma_{ls} - \gamma_{sv}) + \gamma_{lv} \cos \theta^* \quad (2.12)$$

$$\cos \theta^* = r^* \left(\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lv}} \right) = r^* \cos \theta \quad (2.13)$$

A partir da Equação 2.13, é possível notar que, quando $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta^* > \cos \theta$ e $\theta^* < \theta$, tornando a superfície mais hidrofílica. Analogamente, quando $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta^* < \cos \theta$ e $\theta > \theta^*$, portanto a superfície será mais hidrofóbica. Quando $r^* = 1$, a equação 2.13 recai na Equação de Young (2.1).

2.5. Modelo de Cassie-Baxter

O modelo de Wenzel considera que considera que o líquido está em contato com a área total do sólido. No entanto, alguns sólidos podem ter rugosidade controlada devido às micro e nanoestruturas organizadas sobre sua superfície, aprisionando o ar entre essas estruturas.

Essa abordagem foi desenvolvida por Cassie-Baxter em 1944⁶, considerando a mudança da energia de superfície ΔG devido à um espalhamento da gota sobre a superfície porosa com área de avanço ΔA , a fração do sólido em contato com o líquido é φ e a fração de área ocupada por poros é $(1 - \varphi)$, resultando na Equação 2.14.

$$\Delta G = \varphi \Delta A (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + (1 - \varphi) \Delta A \gamma_{lv} + \Delta A \gamma_{lv} \cos \theta_h \quad (2.14)$$

O parâmetro θ_h é chamado de ângulo de contato da superfície heterogênea, composta por sólido e vapor. Na condição de equilíbrio, em que $\Delta G = 0$, obtemos a equação 2.15.⁶

$$\varphi (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + (1 - \varphi) \gamma_{lv} + \gamma_{lv} \cos \theta_h = 0 \quad (2.15)$$

É importante salientar que o modelo apresentado por Cassie-Baxter não depende do fator de rugosidade de Wenzel, podendo ser distinguido dois estados de molhabilidade distintos, representados na Figura 6. Esses estados de molhabilidade são chamados de estados de Wenzel, quando toda a superfície considerada é coberta pelo líquido, e o estado de Cassie-Baxter, quando há aprisionamento de ar entre as estruturas da superfície, podendo levar a superhidrofobia.⁴

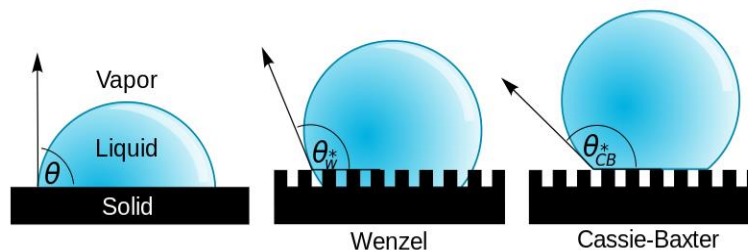


Figura 6: Molhabilidade considerando uma superfície lisa (à esquerda), o estado de Wenzel (ao centro) e o estado de Cassie-Baxter (à direita).

2.6. Histerese

Apesar dos aspectos estáticos para caracterização da hidrofobia de uma superfície, nos últimos anos, progressivamente tem-se aumentado os estudos sobre a exigência de um critério dinâmico para caracterizar sistemas superhidrofóbicos.

Um dos aspectos mais relevantes no que se refere ao comportamento de superfícies superhidrofóbicas é a facilidade de deslizamento das gotas de água. Tal característica é quantificada pela histerese angular ou ângulo de contato dinâmico (θ_d), que é definida como sendo a diferença entre o ângulo de avanço (θ_a) e o ângulo de recesso (θ_r) da gota na iminência desta rolar sobre a superfície inclinada, mostrado na Figura 7.

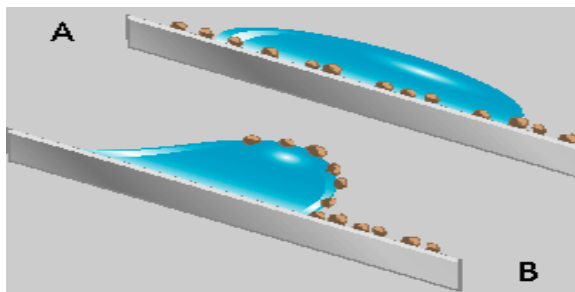


Figura 7: **(a)** superfície parcialmente hidrofóbica e **(b)** superfície autolimpante.

É possível notar que, devido ao deslizamento da gota de água sobre a superfície, as impurezas são arrastadas com a mesma, conferindo à superfície a característica autolimpante. Superfícies superhidrofóbicas são caracterizadas por possuírem baixa histerese angular, geralmente menores que 10° . Ou seja, o ângulo de avanço e recuo possuem valores semelhantes.

2.7. Trabalhos Realizados

Os estudos na área de superhidrofobicidade têm crescido consideravelmente ao longo dos anos, com o intuito de se produzir superfícies superhidrofóbicas artificiais, chamadas de *Biomimetic Surfaces*, que imitam superfícies naturais^{10,11}. De modo geral, a superhidrofobicidade está ligada à presença de nano e micro estruturas na superfície do sólido combinadas à materiais hidrofóbicos, ou seja, baixa energia de superfície, de tal forma que a rugosidade contribua para superhidrofobia do material.^{1,7-9,12}

Zhang *et. al.* apresentaram um trabalho em que nanopartículas de SiO_2 utilizadas para revestimento de superfícies pelo método de *dip-coating*, um dos métodos mais simples para fabricação de superfícies funcionalizadas. Nessa trabalho, as nanopartículas foram sintetizadas pelo método de hidrólise¹³, e modificadas com

trimetilcloro-silano (TMCSi). Essas nanopartículas foram utilizadas no revestimento de vidro, um material hidrofílico.

Os resultados apresentados por Zhang *et. al.* mostram ângulos de contato estático acima de 169° e histerese angular de 7°. De acordo com os autores, a superhidrofobicidade surgiu da combinação da baixa energia livre apresentada pelo silano e a rugosidade das nanopartículas.¹³

Mahadik *et. al.* apresentaram um trabalho em que revestimentos superhidrofóbicos a base de sílica foram produzidos em germanio, aço, lata e bronze pelo método de *spray-coating*. No trabalho foi utilizado trimetóximetil-silano para produção dos revestimentos superhidrofóbicos.¹⁴

Os resultados apresentados por Mahadik *et. al.* mostram ângulos de contato acima de 163°, com uma boa estabilidade frente a produtos corrosivos. No entanto, o revestimento pode ser degradado pelos testes com ácido nítrico, diminuindo o ângulo de contato para 90° e, até mesmo, tornando a superfície hidrofílica à concentrações cada vez mais altas.¹⁴

Quando consideramos líquidos de tensão superficial mais baixas que a água, como óleos, tolueno, hexadecano e entre outros, as superfícies também podem absorvê-los ou repelí-los, características de superfícies oleofílicas e oleofóbicas, respectivamente. Superfícies que são ambas superoleofóbicas e superhidrofóbicas são classificadas como superomnifóbicas/superamfifóbicas^{15,16}

Pan *et. al.* apresentaram um trabalho em que polidimetilsiloxano (PMDSi) e *fluorodecyl polyhedral oligomeric silsequioxane* (F-POSS) foram depositados em um substrato de aço por *eletrospin*, apresentando uma superfície superomnifóbica, como mostrado na Figura 8. Os resultados mostram a baixa histerese para diversos líquidos de baixa tensão superficial, mostrando a característica superomnifóbica do revestimento impregados pelos autores.¹⁵

No mercado já existem alguns materiais superhidrofóbicos ou revestimentos superomnifóbicos de uso imediato e específicos. Um exemplo comercial de

revestimento superomnifóbico é o RustOleum® NeverWet®, um spray de uso geral, capaz de revestir diversas superfícies como: madeira, concreto, tecidos, fibra de vidro, alumínio e entre várias outras, como mostrado na Figura 9.¹⁷

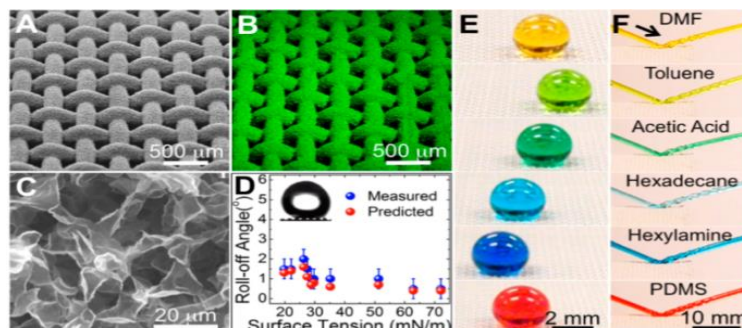


Figura 8: (a) MEV do sólido revestido por *eletrospinning*, (b) mapeamento elemental do flúor na superfície do sólido, (c) MEV ilustrando o revestimento por *eletrospinning*, (d) histerese dos líquidos testes, (e) ângulo de contato estático dos líquidos testes e (f) jatos de diferentes líquidos pulando sobre a superfície. Imagem extraída da referência [15].



Figura 9: Produto comercial RustOleum® NeverWet® (à esquerda), calçado com e sem revestimento (ao centro) e celular revestido (à direita).

Os trabalhos apresentados afirmam a variedade de superfícies capazes de se obter um material superhidrofóbico e/ou superomnifóbicos por diferentes técnicas de funcionalização.^{13–15,18–20}

2.8. Superhidrofobicidade em tecidos

Como a superfície de tecidos é altamente rugosa, os estudos nessa área baseiam-se em gerar estruturas menores para aumentar a superhidrofobicidade desses

materiais. A maior preocupação na área de superhidrofobia de tecidos é a retenção de suas propriedades com o uso, visto que a fricção ou ciclos de lavagem podem diminuir o efeito hidrofóbico do mesmo, muitas vezes sendo necessário várias funcionalizações e limitando o uso desses materiais.²⁰

Xu *et. al.* apresentaram um trabalho em que fibras de algodão foram pré-revestidas com quitosana e modificadas subsequentemente com 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctiltrimetóxi-silano (PFOTMSi). Os resultados obtidos mostram uma superfície superamfifóbica, com ângulos de contato estáticos de até 164,4°, que suporta vários ciclos de abrasão e lavagem, além de uma boa estabilidade em baixo pH.¹⁶

Wang *et. al.* apresentaram um tecido de algodão superhidrofóbica e superoleofílica, utilizado para separação água/óleo. O trabalho utiliza o revestimento da superfície de algodão com NPs de SiO₂ e subsequente modificação com triclorooctadecil-silano (TCODSi). Os resultados mostram um tecido capaz de separar as fases oleosa e aquosa de um sistema líquido, podendo recuperar a fase oleosa e a reutilização do tecido.²¹

A utilização de silanos perfluorados é muito comum nos estudos de molhabilidade, visto que este elemento apresenta uma baixa energia de superfície e, por consequência, ótimos resultados^{16,22–26}. No entanto, silanos contendo flúor podem apresentar riscos à saúde humana visto que é necessária a utilização de solventes orgânicos nocivos.^{27–29}

2.9. Nanopartículas de TiO₂

As nanopartículas AEROXIDE[®] TiO₂ P₂₅ são catalisadores e fotocatalisadores composta por TiO₂ na fase anatase e rutilo à razão mássica de 80:20. Tais NPs possuem alto nível de atividade fotocatalítica, tornando-as ideais em muitos sistemas reacionais fotocatalíticos, além de propriedades como: i) alta área superficial específica, ii) boa estabilidade química e térmica, iii) fotoativo em UV-B, iv) estabilizante de calor em elastômeros de silicone, v) atóxico.³⁰

Devido à suas propriedades, a P₂₅ possui uma grande escala de utilizações como substratos catalíticos com boa estabilidade térmica e química, retardante de chama, aditivo de cerâmicas e materiais metálicos bem como a formulação de materiais autolimpantes.^{30,31}

3. Objetivo geral

Obter tecidos superhidrofóbicos permanentes com resistência à lavagem utilizando NPs de TiO₂ funcionalizadas com compostos de baixa energia livre de superfície.

3.1. Objetivos específicos

- Preparar tecidos super-repelentes à água utilizando suspensões de nanopartículas de TiO₂ funcionalizadas com trimetóxi(propil)silano (TMPSi) e trietóxi(octil)silano (TEOSi) por catálise básica.
- Estudar o efeito da concentração de nanopartículas de TiO₂ no tratamento dos tecidos, a fim de obter o melhor custo-benefício.
- Estudar a característica autolimpante do tecido após modificação superficial.
- Estudar o efeito da lavagem utilizando sabão comercial tanto na propriedade superhidrofóbica quanto na sua histerese.
- Avaliação do custo da metodologia aplicada para implementação industrial.

4. Procedimento Experimental

4.1. Materiais

A Tabela 1 apresenta as informações dos materiais utilizados na preparação dos tecidos e funcionalização superficial dos mesmos.

Tabela 1: Materiais utilizados na preparação das suspensões de NPs.

Reagente	Marca	Teor (%)
EtOH	Dinâmica	Absoluto
TMPSi	Sigma-Aldrich	97
TEOSi	Sigma-Aldrich	97,5
KOH	Vetec Quím. Fina	85
TiO ₂	Evonik	-

4.2. Preparação das amostras

Os tecidos foram submersos em água deionizada e expostos à ultrassom por 5 min. Após a lavagem ultrassônica os mesmos foram imersos em solução de hidróxido de potássio 1 mol/L por 10 min sob agitação magnética para aumentar a concentração de hidroxilas na superfícies do tecido. Os tecidos foram enxaguados com água deionizada (pH ~6,2) e secos a temperatura ambiente.

4.3. Preparação das soluções de silano

Foram preparadas 3 soluções de silano misturando o silano em EtOH e adicionando água DI e KOH P.A. A tabela 2 apresenta as quantidades utilizadas na preparação das soluções.

Tabela 2: Quantidades utilizadas de reagente na preparação das soluções de silano.

Solução	EtOH (mL)	TMPSi (mL)	TEOSi (mL)	Água DI (mL)	KOH (g)
1	15,0	0,50	0	5,0	0,25
2	15,0	0	0,50	5,0	0,25
3	15,0	0,25	0,25	5,0	0,25

4.4. Concentração de TiO₂

Foi utilizada a **solução 1** de silano como padrão e adicionou-se diferentes quantidades de NPs, apresentadas na tabela 3, para determinar a concentração mínima de TiO₂ a ser utilizada na funcionalização dos tecidos.

Tabela 3: Concentração de NPs em %m/v presente na solução.

TiO₂ (g)	%m/v
0,1	0,5
0,05	0,25

0,02	0,1
0,01	0,05

4.5. Funcionalização superficial

Os tecidos foram funcionalizados deixando-os sob agitação magnética nas soluções de silano durante 10 min, enxaguados com água deionizada para remover o excesso de NPs e secos a aproximadamente 100 °C por 20 min.

4.6. Lavagem dos tecidos

As amostras de tecidos submetidas a lavagem foram funcionalizadas pela suspensão de NPs a 0,5% de concentração. Os tecidos foram lavados deixando-os sob agitação magnética por 40min em uma solução contendo 0,15 g de sabão líquido OMO® concentrado em 100 mL de água deionizada. Após a lavagem, os tecidos foram secos a aproximadamente 100° na estufa.

4.7. Caracterizações

4.7.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier-Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR - *Fourier Transformed Infrared – Attenuated Total Reflectance*)

Técnica que permite identificar funcionalidades orgânicas presentes nas amostras pela variação da vibração molecular ao se incidir radiação na faixa do infravermelho. O método de ATR consiste na reflexão total da radiação em um cristal de ATR acoplado a amostra, possibilitando que a amostra seja “varrida” pelo feixe.

As análises de FTIR-ATR foram realizadas utilizando o equipamento Alpha-P (Bruker) com um prisma de diamante, a 45° e uma resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 24 varreduras para cada amostra.

4.7.2. Microscopia eletrônica de varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*)

A análise de MEV consiste na incidência de um feixe de elétrons de alta energia sobre a superfície da amostra, em um sistema a vácuo. Uma porção desses elétrons é refletida, caracterizando os elétrons retro-espalhados (ERE), e coletada por um detector, fornecendo informações como topografia e composição química da amostra. Outra porção de elétrons interage com a amostra, gerando elétrons secundários (ES) que são coletados por um detector semelhante ao detector de ERE, fornecendo informações sobre relevo e superfície. As amostras foram metalizadas com ouro e analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) utilizando o microscópio EVO CARL ZEISS com tensão de 7kV (tecidos sem tratamento) e 10 kV (após funcionalização) e magnificação entre 250 e 15000 vezes.

4.7.3. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)

Uma técnica associada ao SEM utilizando um material semicondutor e um analisador multicanal, que converte a energia dos raios-x em uma contagem eletrônica, resultando em um espectro que representa a análise química da amostra. A precisão de um espectro de EDS pode ser afetada por diferentes fatores, como a presença das janelas que se encontram em frente ao detector, causando uma diminuição na capacidade de detecção de elementos com número atômico inferiores a 5 (H, He, Li e Be) e o aumento da tensão aplicada no microscópio eletrônico, podendo ocasionar no deslocamento no espectro de EDS ou sobreposição de linhas dos elementos.

As amostras foram metalizadas com ouro e analisadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME). Os espectros de EDS foram obtidos utilizando o microscópio EVO CARL ZEISS com tensão de 10 kV e magnificação de 150 vezes.

4.7.4. Ângulo de contato (WCA – *Water Contact Angle*)

O ângulo de contato é uma técnica bastante utilizada para determinar a molhabilidade das superfícies e classifica-las em hidrofílicas e hidrofóbicas. Neste

trabalho foi utilizado o método da gota sésil, que consiste em depositar gotas do líquido teste na amostra imóvel. Foram depositados 3 μL de água como líquido teste em três áreas distintas da mesma amostra, as imagens foram capturadas utilizando o equipamento Krüss DSA 30 e o software “Drop Shape Analysis”. Os ângulos de contato apresentados são uma média entre ângulos obtidos nas três áreas.

4.7.5. Histerese

A histerese dos tecidos foi avaliada qualitativamente, utilizando gotas maiores do líquido teste e deixando-as rolar sobre a superfície das amostras com areia, possibilitando a avaliar a propriedade auto-limpante dos tecidos.

5. Resultados e Discussões

5.1. FTIR-ATR

A utilização da técnica de espectroscopia de infravermelho tem uma grande importância no estudo de fibras de tecido pela sua capacidade de identificar funcionalidades orgânicas. Sabe-se que tecidos de algodão possuem majoritariamente celulose em sua composição, sua estrutura química é mostrada na Figura 10.

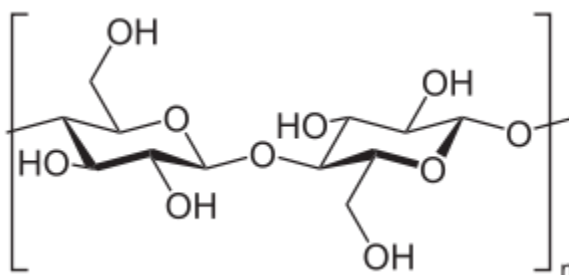


Figura 10: Estrutura química da celulose.

É possível observar os modos vibracionais característicos da celulose no espectro de FTIR-ATR, mostrado pela Figura 11. Observa-se a banda característica de estiramento -OH entre $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, dois picos em $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$, que se referem aos estiramentos da ligação C-H assimétrico e simétrico, respectivamente, ao longo da cadeia alquílica. No entanto, as amostras utilizadas possuem em sua composição poliéster, sendo possível observar o modo vibracional do grupo -C=O em

1750 cm^{-1} bem como a presença de grupos $-\text{CN}$, característico do pico em $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$.

32

Após a funcionalização do tecido há uma redução na banda referente ao estiramento $-\text{OH}$ entre $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ devido a redução da concentração de hidroxilas presentes na superfície da amostra, bem como um aumento significativo dos picos referentes ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação $-\text{CH}$ em $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, ao longo da cadeia alquílica. Essa variação pode ser entendida como uma diminuição do teor de sítios hidrofílicos e um aumento do teor de sítios hidrofóbicos, indicando a existência de uma cadeia carbônica proveniente do silano na superfície das NPs.

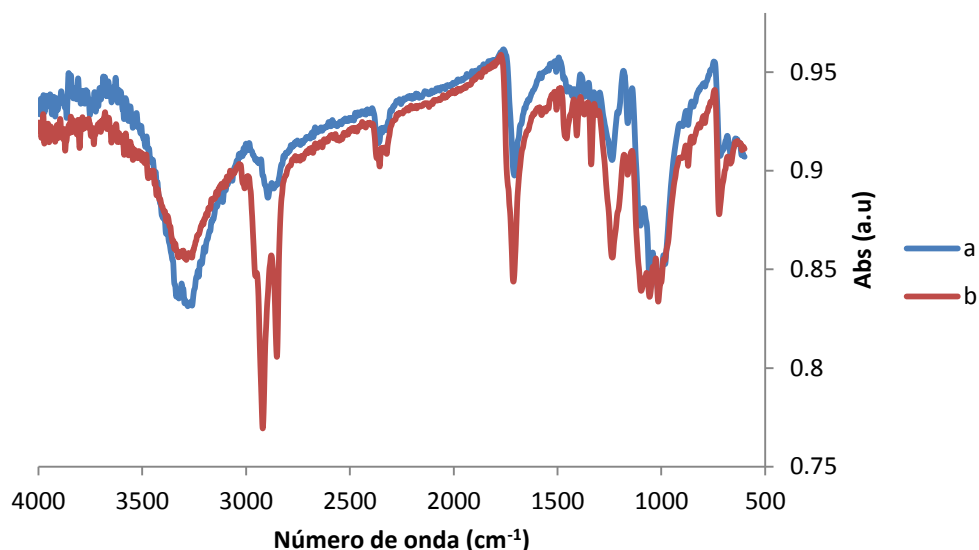


Figura 11: Espectro de infravermelho para **(a)** tecido de partida e **(b)** tecido funcionalizado.

5.2. Ângulo de Contato

5.2.1. Efeito do Silano

A molhabilidade dos tecidos foi avaliada utilizando a água como líquido teste. Quando uma gota de água é depositada sobre a superfície do tecido sem funcionalização, a mesma logo é absorvida pelo tecido, mostrando o caráter hidrofílico. Quando o tecido é revestido os ângulos de contato podem variar. Para o estudo do

efeito do silano na funcionalização foi utilizado três soluções diferentes, sendo a quantidade de silano em cada uma mostrada na tabela 2, e 0,5% de nanopartículas como padrão. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4 e figura 12.

Tabela 4: Ângulos de contato das amostras funcionalizadas pelas soluções 1, 2 e 3.

Solução	WCA (°)
1	157,2 ± 0,54°
2	86,0 ± 1,2°
3	134,9 ± 0,82°

A variação no ângulo de contato pode ser explicada devido à estrutura do silano. Embora o TMPSi possuir uma cadeia menor, ele é facilmente hidrolisado devido a polaridade dos grupos $-OCH_3$, o que poderia facilitar a ligação com a superfície das NPs e se aderir a superfície do tecido, consequentemente, apresentando maior hidrofobicidade ao se utilizar a **solução 1**. A **solução 2**, contendo apenas TEOSi, o menor ângulo de contato visto que o mesmo possui maior dificuldade de hidrólise pela menor polaridade dos grupos $-OCH_2CH_3$, o que resultaria em NPs com menor teor de silanos e uma funcionalização menos eficaz. A **solução 3** contém um ângulo intermediário, que se deve pela presença de uma maior quantidade de NPs silanizadas com a adição de TMPSi.

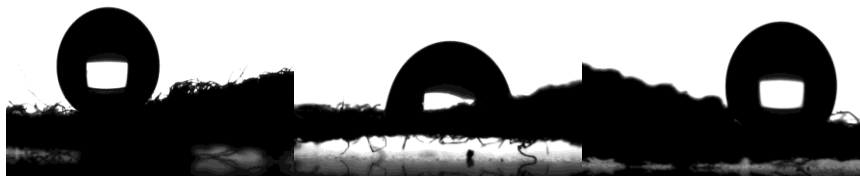


Figura 12: Tecidos funcionalizados pelas soluções 1 (à esquerda), 2 (ao centro) e 3 (à direita).

5.2.2. Concentração de TiO₂

A concentração mínima de nanopartículas foi avaliada considerando a **solução 1** como padrão, tais que as quantidades utilizadas de NPs são mostradas na Tabela 3. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5 e Figura 13.

Tabela 5: Ângulos de contato das amostras funcionalizadas em diferentes concentrações de NPs.

Concentração (%m/v)	WCA (°)
0,50	157,2 ± 0,54°
0,25	156,6 ± 0,75°
0,10	156,2 ± 0,36°
0,05	0

A partir dos valores apresentados na Tabela 5 é possível notar que os ângulos de contato finais não variam consideravelmente com a concentração de NPs. Exceto para o caso em que a concentração de NPs é muito baixa, não influenciando na hidrofobia do tecido. Quando a concentração de NPs é muito baixa resulta no revestimento parcial do tecido, ou seja, sítios hidrofílicos ao longo da área do tecido.

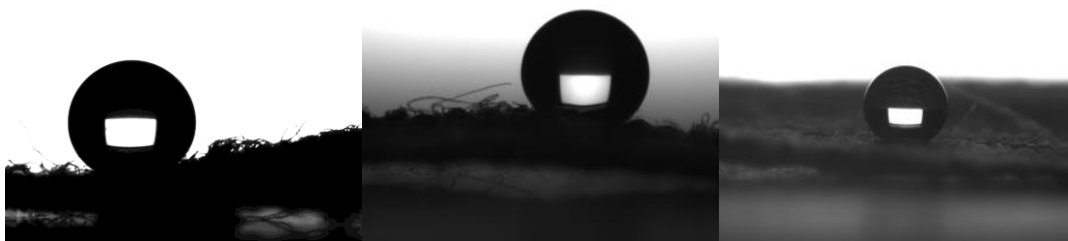


Figura 13: Ângulos de contato resultantes dos tecidos funcionalizados à concentração de NPs de **0,5% (à esquerda)**, **0,25% (ao centro)**, e **0,10% (à direita)**.

5.2.3. Lavagem

A durabilidade do revestimento foi avaliada por ciclos de lavagem. Após a lavagem os tecidos apresentaram um aumento na sua hidrofobicidade. As NPs silanizadas se

aderem à superfície do tecido, não ocorrendo uma ligação química entre o silano e a superfície da amostra. Dessa forma, quando o tecido é lavado uma quantidade de NPs sofre desorção.

Embora o tecido se torne hidrofílico após a lavagem, há quantidade remanescente de NPs silanizadas que impedem que o líquido seja absorvido imediatamente, sendo possível observar um ângulo de contato de $147,1^\circ \pm 0,96^\circ$, mostrado na Figura 14.



Figura 14: Ângulo de contato do tecido funcionalizado pela solução 1 após ciclo de lavagem.

5.3. MEV

As imagens de MEV permitem a observação de micro e nanoestruturas presentes na fibra do tecido, como pode ser observado pela Figura 15. Sabe-se que tais estruturas não garantem hidrofobia ao tecido, porém apresenta um componente inicial importante para se atingir superhidrofobia após a funcionalização.



Figura 15: MEV do tecido hidrofílico à magnificação de 1000 (esquerda) e 15000 (direita).

As imagens de MEV após a funcionalização dos tecidos (Figura 16) mostram a aglomeração e adesão heterogênea das NPs sobre a superfície do material. É possível observar uma aglomeração maior de NPs na superfície do tecido funcionalizado com TMPSi (figura 16a, 16b e 16c), resultando em uma superfície superhidrofóbica. Em contrapartida, o tecido funcionalizado com TEOSi apresenta uma menor distribuição de NPs sobre a superfície, como pode ser visto na figura 16d, 16e e 16f, explicando o menor ângulo de contato obtido e posterior absorção do líquido. O mesmo raciocínio pode ser estendido para o tecido lavado, mostrado na figura 16g, 16h, 16i, sendo possível observar a diminuição de quantidade de NPs aderidas à superfície, aumentando os sítios hidrofílicos e, conseqüentemente, tornando o material hidrofílico.

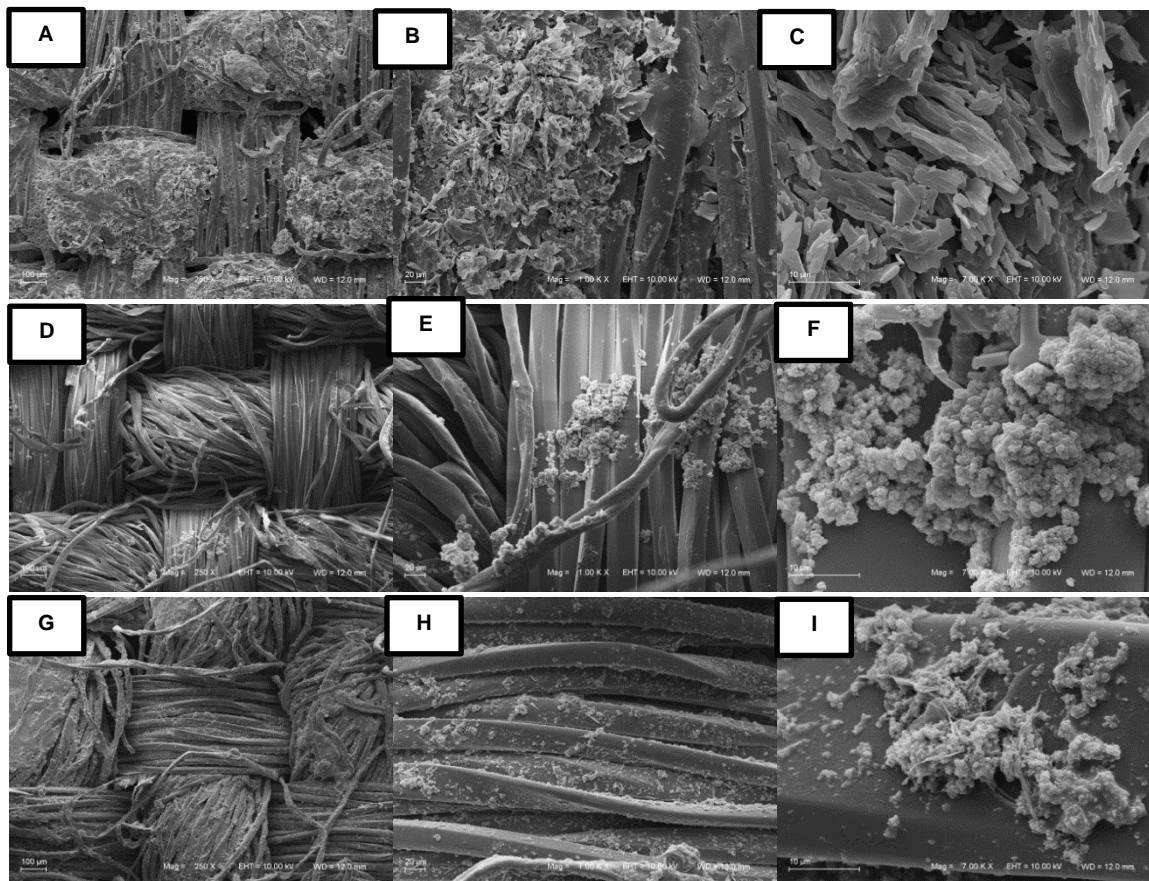


Figura 16: Imagens de MEV mostrando a aglomeração de NPs na superfície das amostras. **(a)**, **(b)** e **(c)** mostram a amostra funcionalizada por NPs silanizadas com TMPSi; **(d)**, **(e)** e **(f)** mostram a amostra funcionalizada por NPs silanizadas com TEOSi e **(g)**, **(h)** e **(i)**, mostram a amostra funcionalizada por NPs silanizadas com TMPSi após

lavagem. As ampliações são de **(a)**, **(d)** e **(g)** 250x, **(b)**, **(e)** e **(h)** 1000x e **(c)**, **(f)** e **(i)** 7000x.

5.4. EDS

A partir dos espectros de EDS foi possível observar a composição química dos tecidos antes e após o tratamento. A Figura 17 mostra a composição química do tecido hidrofílico sem tratamento, possuindo apenas os picos referentes aos elementos carbono (C) e oxigênio (O), predominantes na composição do tecido, e ouro (Au), proveniente da metalização.

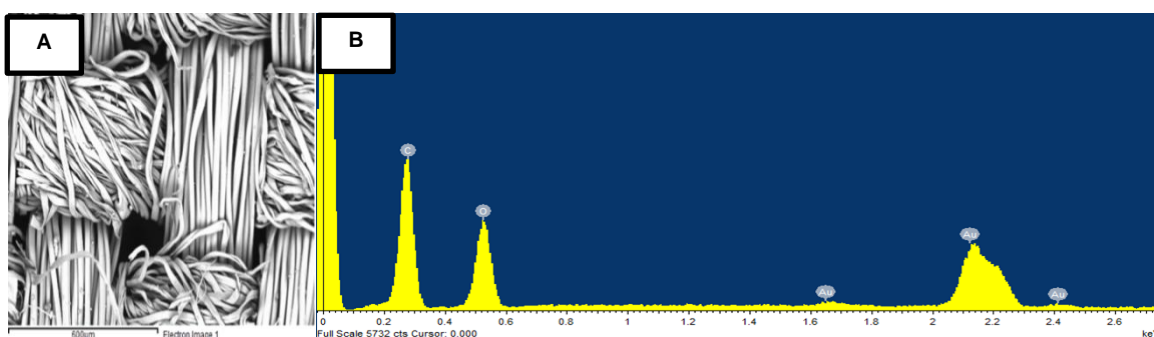


Figura 17: Espectro de EDS do tecido hidrofílico.

Após a funcionalização dos tecidos é possível observar o aparecimento de picos referentes a outros elementos, como potássio (K), titânio (Ti) e silício (Si), como mostrado na Figura 18. O aparecimento de picos de K se deve pela utilização de KOH na preparação das suspensões de NPs. O aparecimento de picos de Ti e Si comprovam a adesão de NPs silanizadas na superfície do tecido.

A figura 18b refere-se ao tecido tratado pela **solução 1**, apresentando um pico de Si acentuado. É possível inferir que há uma concentração maior de silano na superfície do tecido, explicando a superhidrofobia do tecido tratado com esta solução. A Figura 18d refere-se ao tecido tratado pela **solução 2**, apresentando um pico menos acentuado de Si. Essa baixa concentração se deve pelo baixo teor de NPs aderidas a superfície, o que explica a hidrofília da superfície após o tratamento. A Figura 18f refere-se ao tecido tratado com **solução 1** após a lavagem. Comparativamente há uma diminuição do pico

de Si bem como o desaparecimento dos picos de K, o que se deve pela dessorção dos mesmos durante a lavagem do tecido.

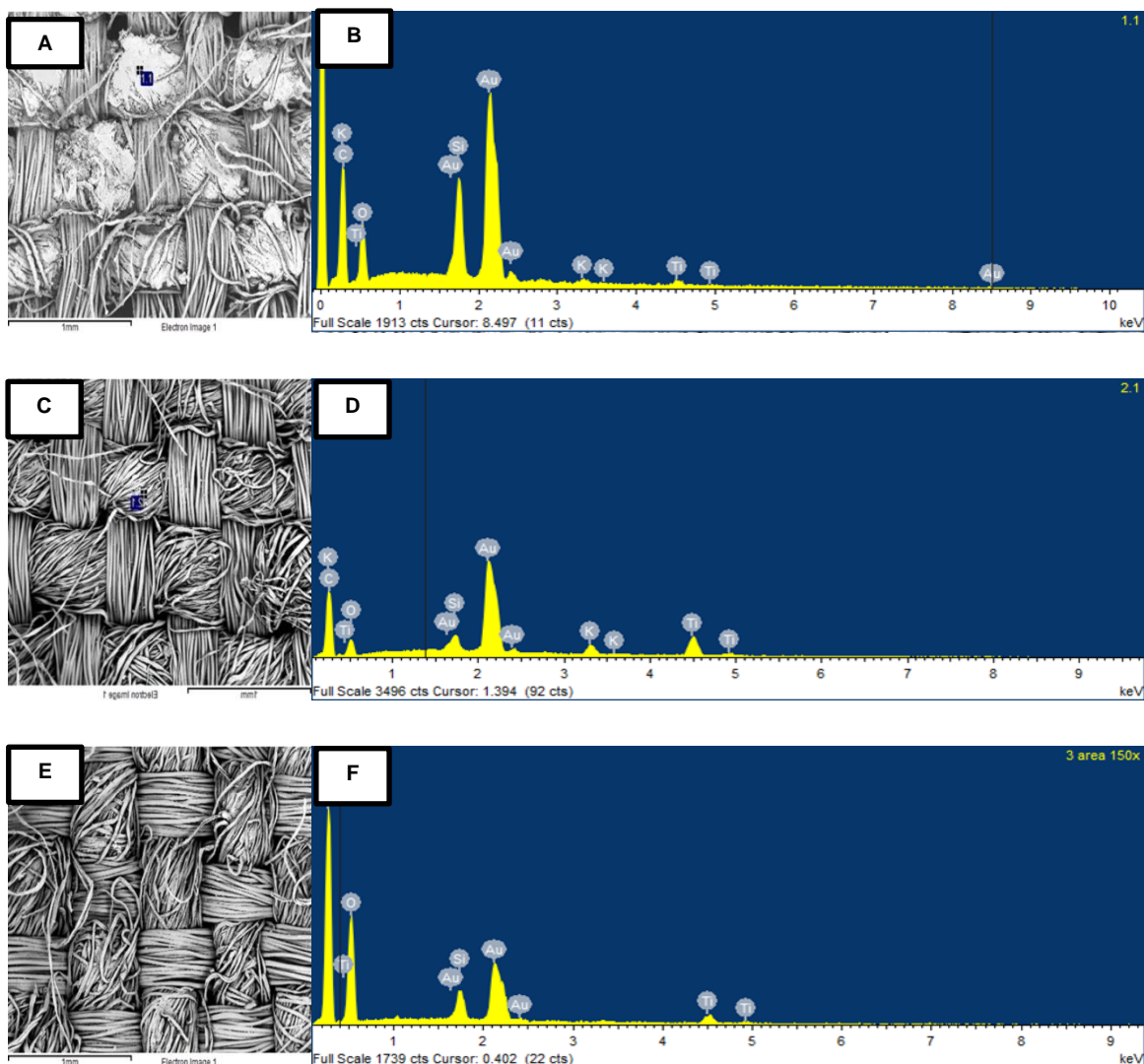


Figura 18: MEV e espectro de EDS da amostras **(a)** e **(b)** funcionalizada por NPs silanizadas com TMPSi; **(c)** e **(d)** funcionalizada por NPs silanizadas com TEOSi e **(e)** e **(f)** funcionalizada por NPs silanizadas com TMPSi após lavagem.

A concentração relativa de Si presentes nas amostras são apresentadas na Tabela 6. Observa-se quantitativamente um menor teor de Si quando é utilizado TEOSi (**amostra 2**) em relação a amostra funcionalizada com TMPSi (**amostra 1**), bem como uma diminuição do teor de Si após a lavagem da amostra (**amostra 3**).

Tabela 6: Concentração relativa de elementos nas amostras funcionalizadas com TMPSi (1), TEOSi (2) e amostra 1 após lavagem (3).

Amostra	O (%)	Si (%)	Ti (%)	C/Au/K (%)
1	16,33	7,34	2,29	74,04
2	18,31	3,08	25,54	53,07
3	36,99	2,87	5,17	54,97

5.5. Histerese

A histerese do tecido foi avaliada qualitativamente, utilizando gotas maiores para facilitar a rolagem das mesmas. Devido a presença de fibras sobressalentes do tecido, gotas menores tendem a ficar presas, dificultando uma análise quantitativa precisa da histerese angular do tecido. No entanto, é possível observar que gotas maiores tendem a rolar facilmente sobre o tecido, arrastando os grãos de areia presentes na superfície da amostra, como mostrado na Figura 19.



Figura 19: Gotas de água arrastando grãos de areia da superfície da amostra.

5.6. Precificação

Os custos iniciais de instalação de uma unidade de P&D estão apresentados na Tabela 7. Para o controle de molhabilidade e acessórios haverá uma a necessidade de um investimento inicial de **R\$ 134.239,65**, que inclui a aquisição de um equipamento medidor de ângulo de contato e demais itens.

Tabela 7: Precificação para instalação.

Item	Preço Bruto (R\$)
Ângulo de contato*	130.465,00
Ultrassom**	722,95
Balança semi-analítica**	2.551,70
Acessórios laboratoriais** (vidrarias, pipetas, seringas e outros)	500,00
Total	134.239,65

Considerando um ensaio como o apresentado neste trabalho, o valor por suspensão de NPs é de aproximadamente **R\$ 15,00**, como apresentado na tabela 8. Tal suspensão pode ser utilizada para certo número de amostras, tornando desnecessária a preparação de novas suspensões de NPs para cada amostra bem como o descarte imediato da mesma após a utilização.

Tais valores apresentados desconsideram custos relacionados a serviços administrativos, remuneração de técnico responsável pelos equipamentos, energia elétrica, impostos e outros serviços.

Tabela 8: Precificação de materiais e reagentes.

Item	Preço Bruto (R\$)	Média de valor referente à quantidade utilizada (R\$).
TMPSi (1 L)***	646,00	0,32
TEOSi (1 L)***	967,00	0,49
KOH (500 g)***	174,00	0,087
EtOH abs. (1 L)	857,00	12,85
TiO ₂ (100 g)***	1.198,00	1,20
Tecidos (Center Fabril)	8,90/m	-
Total	3850,90	15,00

*Orçamento Krüss; **Lojalab; ***Sigma-Aldrich

6. Conclusões

No presente trabalho, tecidos hidrofílicos foram funcionalizados utilizando suspensões de NPs de TiO_2 silanizadas por TMPSi e/ou TEOSi pelo método de *dip-coating*, ou método de imersão. A metodologia aplicada é rápida e facilmente executada.

Os tecidos funcionalizados com suspensão contendo TMPSi apresentaram ângulos de contato acima de 150° , possuindo uma maior concentração de NPs aderida sobre sua superfície. De forma quantitativa, esse alto teor de NPs aderidas pode ser observado pelas imagens de MEV e comprovado pelo espectro de EDS, que apresenta um pico acentuado de Si.

Os tecidos funcionalizados com suspensão contendo TEOSi apresentaram ângulos de contato inferiores, variando de 80° a 134° . No entanto, a água é absorvida em alguns instantes, mostrando que a superfície do tecido não foi completamente recoberta por NPs silanizadas, o que pode ser observado pelas imagens de MEV. O espectro de EDS apresenta um pico consideravelmente menor de Si quando compara-se ao TMPSi, mostrando quantitativamente o menor teor de NPs silanizadas aderidas à superfície.

O mesmo raciocínio pode ser estendido para o tecido funcionalizado com suspensão contendo TMPSi após a lavagem. Tal superfície apresenta um ângulo de contato de $147,1^\circ$, característico de uma superfície hidrofóbica. No entanto, a água também é absorvida após alguns minutos.

Resistência a ciclos de lavagem e atrito são preocupações corriqueiras nessa linha de pesquisa. Novos estudos devem ser realizados para que os tecidos funcionalizados apresentem uma resistência maior diante ciclos de lavagem, sem a necessidade de utilização de silanos nocivos à saúde, bem como uma forma eficaz de utilizar TEOSi como um agente de baixa energia livre de superfície para funcionalização dos tecidos.

7. Referencias Bibliográficas

1. Fowkes, F. M. Attractive Forces at Interfaces. *Ind. Eng. Chem.* **56**, 40–52 (1964).
2. Extrand, C. W. A Thermodynamic Model for Contact Angle Hysteresis. *J. Colloid Interface Sci.* **207**, 11–19 (1998).
3. Li, W. & Amirfazli, A. A Thermodynamic Approach for Determining The Contact Angle Hysteresis for Superhydrophobic Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **292**, 195–201 (2005).
4. Burkarter, E. Tese de Doutorado. Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno. Universidade Federal do Paraná, 2010.
5. Wenzel, R. N. Resistance of Solid Surfaces To Wetting by Water. *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988–994 (1936).
6. Cassie, A. B. D. & Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546–551 (1944).
7. Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N. & Tsujii, K. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir* **12**, 2125–2127 (1996).
8. Barthlott, W. & Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **202**, 1–8
9. Owens, D. K. & Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741–1747 (1969).
10. Darmanin, T. & Guittard, F. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. *Mater. Today* **18**, 273–285 (2015).
11. Koch, K. & Barthlott, W. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **367**, 1487–1509 (2009).
12. Weibel, D. E. *et al.* Adjustable Hydrophobicity of Al Substrates by Chemical Surface Functionalization of Nano/Microstructures. *J. Phys. Chem. C* **114**, 13219–13225 (2010).
13. Zhang, X., Guo, Y., Zhang, Z. & Zhang, P. Facile approach for preparation of stable water-repellent nanoparticle coating. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 7907–7911 (2012).

14. Mahadik, S. A., Pedraza, F. & Vhatkar, R. S. Silica based superhydrophobic coating for long-term industrial and domestic applications. *J. Alloys Compd.* **663**, 487–493 (2016).
15. Pan, S., Kota, A. K., Mabry, J. M. & Tuteja, A. Superomniphobic Surfaces for Effective Chemical Shielding. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 578–581 (2013).
16. Xu, B., Ding, Y., Qu, S. & Cai, Z. Superamphiphobic cotton fabrics with enhanced stability. *Research Gate* **356**, (2015).
17. Lancaster Online. *Never Wet Arrives - Hands-On Product Demonstration*.
18. Du, C., Wang, J., Chen, Z. & Chen, D. Durable superhydrophobic and superoleophilic filter paper for oil–water separation prepared by a colloidal deposition method. *Appl. Surf. Sci.* **313**, 304–310 (2014).
19. Gao, L., Lu, Y., Zhan, X., Li, J. & Sun, Q. A robust, anti-acid, and high-temperature–humidity-resistant superhydrophobic surface of wood based on a modified TiO₂ film by fluoroalkyl silane. *Surf. Coat. Technol.* **262**, 33–39 (2015).
20. Roach, P., Shirtcliffe, N. J. & Newton, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter* **4**, 224–240 (2008).
21. F, L., M, M., D, Z., Z, G. & C, W. Fabrication of superhydrophobic/superoleophilic cotton for application in the field of water/oil separation. *Carbohydr. Polym.* **103**, 480–487 (2014).
22. Yu, M., Gu, G., Meng, W.-D. & Qing, F.-L. Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent. *ResearchGate* **253**, 3669–3673 (2007).
23. Shateri Khalil-Abad, M. & Yazdanshenas, M. E. Superhydrophobic antibacterial cotton textiles. *J. Colloid Interface Sci.* **351**, 293–298 (2010).
24. Zhu, X. *et al.* Facile fabrication of a superhydrophobic fabric with mechanical stability and easy-repairability. *J. Colloid Interface Sci.* **380**, 182–186 (2012).
25. Ou, J. *et al.* Washable and antibacterial superhydrophobic fabric. *Appl. Surf. Sci.* **364**, 81–85 (2016).
26. Zhang, M. & Wang, C. Fabrication of cotton fabric with superhydrophobicity and flame retardancy. *Carbohydr. Polym.* **96**, 396–402 (2013).
27. Nørgaard, A. W. *et al.* Pulmonary Toxicity of Perfluorinated Silane-Based Nanofilm Spray Products: Solvent Dependency. *Toxicol. Sci.* kft225 (2013).

28. Nørgaard, A. W. *et al.* Lung Damage in Mice after Inhalation of Nanofilm Spray Products: The Role of Perfluorination and Free Hydroxyl Groups. *Toxicol. Sci.* **116**, 216–224 (2010).
29. Vernez, D. *et al.* Acute Respiratory Syndrome After Inhalation of Waterproofing Sprays: A Posteriori Exposure-Response Assessment in 102 Cases. *J. Occup. Environ. Hyg.* **3**, 250–261 (2006).
30. AEROSIL® fumed silica. Available at: <http://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1822&lang=en>. (Accessed: 15th December 2016)
31. Gupta, S. M. & Tripathi, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Research Gate* **56**, 1639–1657 (2011).
32. Allen, A. *et al.* Textile Technology. *Preliminary Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Analysis of Cotton Trash*.