



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **BR 102015003026-6 A2**

(22) **Data do Depósito:** 11/02/2015

(43) **Data da Publicação:** 29/05/2018



(54) Título: MÉTODO DE PREPARO DE SUPERFÍCIES REPELENTES E SUPER-REPELENTES A ÁGUA E ÓLEOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL

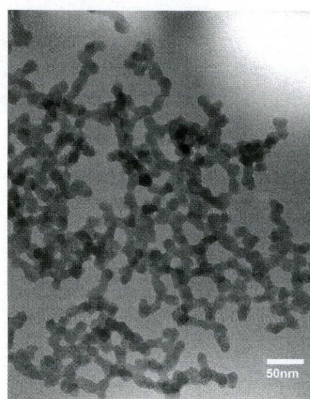
(51) Int. Cl.: D06M 13/513

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) Inventor(es): DANIEL EDUARDO WEIBEL; EDILSON VALMIR BENVENUTTI; TANIA MARIA HAAS COSTA; JAQUELINE CAVALHEIRO RODRIGUES; MARCO ANTÔNIO JUSTINO; THOMAZ CABRAL RANGEL

(57) Resumo: MÉTODO DE PREPARO DE SUPERFÍCIES REPELENTES E SUPER-REPELENTES A ÁGUA E ÓLEOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL

A presente invenção descreve um processo para produzir superfícies repelentes à água e óleo, denominadas de super-hidrofóbicas, superoleofóbicas ou omnifóbicas através da funcionalização química superficial. Essas superfícies, devido a sua baixa molhabilidade, permitem que as gotas de água e óleo rolem e propiciem a auto-limpeza da superfície ou impeçam a absorção de líquidos como água ou óleos. A invenção se situa na área da química, petroquímica, biomédica, tintas, agrotóxicos, herbicidas, assistência hospitalar, metalurgias (usinagem), setores que produzem materiais de limpeza, entre outros.



MÉTODO DE PREPARO DE SUPERFÍCIES REPELENTES E SUPER-REPELENTES A ÁGUA E ÓLEOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL

Campo da Invenção

[001] A presente invenção descreve um processo para produzir superfícies repelentes à água e/ou óleo, denominadas de super-hidrofóbicas, superoleofóbicas ou omnifóbicas através da funcionalização química superficial. Essas superfícies, devido a sua baixa molhabilidade, permitem que as gotas de água e/ou óleo rolem e propiciem a auto-limpeza da superfície ou impeçam a absorção de líquidos como água ou óleos.

Antecedentes da Invenção

[002] A maior parte dos trabalhos iniciais sobre superfícies super-hidrofóbicas, (cujos estudos se intensificaram a partir do final da década de 90 após publicação de Onda sobre molhabilidade de superfícies fractais [1]) enfocava apenas a medida do ângulo de contato estático, uma vez que este tradicionalmente é usado para determinar a molhabilidade e prever a adesão de um dado substrato. A partir dos estudos teóricos realizados por Fowkes [2], Owens e Wendt [3] 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 que as medidas de ângulo de contato estático se constituíram na principal ferramenta para avaliação das superfícies super-hidrofóbicas (ângulo de contato com água maior que 150 graus), não sendo dada muita ênfase ao aspecto dinâmico. Nos últimos anos, progressivamente tem-se aumentado os estudos sobre a exigência de um critério dinâmico para caracterizar sistemas super-hidrofóbicos. Um dos aspectos mais relevantes no que se refere ao comportamento de superfícies super-hidrofóbicas é a facilidade de deslizamento das gotas de água (no caso de superfícies superoleofóbicas, seria o deslizamento de um líquido de baixa energia livre superficial, como o óleo). Tal característica é quantificada pela histerese angular, que é definida

como sendo a diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recesso da gota na iminência desta rolar sobre a superfície inclinada.

[003] Existem sistemas naturais com propriedades de molhabilidade diferenciadas, os quais têm servido de inspiração para o desenvolvimento de análogos artificiais. O exemplo mais famoso é a folha da planta de Lotus (*Nelumbo Nucifera*). Esta folha apresenta um comportamento super-hidrofóbico onde as gotas de água rolam facilmente carregando impurezas depositadas sobre a superfície, originando assim um efeito auto-limpante. Barthlott e Neinhuis [4] realizaram um estudo estrutural da superfície da folha, mostrando que esta apresenta uma microtextura revestida com nanocristais de uma cera hidrofóbica. Assim sendo, o fenômeno da super-hidrofobicidade envolve a conjugação de um fator químico (uma baixa energia livre de superfície) e de um fator físico, associado a uma dada textura da superfície.

[004] Apesar dos estudos dos sistemas de alta hidrofobicidade ter se intensificado a partir do final da década de 90, só recentemente tem-se feito um estudo mais aprofundado do papel da nanoestrutura na super-hidrofobicidade, dada a vasta evidência do papel crucial da rugosidade neste fenômeno. Devido a dificuldades experimentais de produção controlada de superfícies com nanopadrões, a investigação da influência de estruturas em nível nanométrico na molhabilidade tem-se revelado um desafio.

[005] Em um recente trabalho, Bhushan [5] criou superfícies com um micropadrão de rugosidade replicadas a partir de um molde, sob as quais se depositou nanocristais de n-hexatriacontano ($C_{36}H_{74}$) a partir da técnica PVD (Physical Vapor Deposition). Experimentos feitos por Tavana [6] mostraram a viabilidade do emprego desta técnica de deposição na obtenção de filmes hidrofóbicos usando este hidrocarboneto de cadeia longa. Mediante o controle das condições de deposição, é possível obter nanocristais com diferentes densidades de empacotamento, o que afeta a super-hidrofobicidade resultante. Bhushan verificou que as superfícies que apresentavam somente um padrão de rugosidade micrométrico (sem deposição de n-hexatriacontano) exibiam um ângulo de contato estático de 154° . Entretanto, a histerese angular se revelou

alta, na faixa de 36°, bem como o ângulo de inclinação para a rolagem da gota, que foi de 51°. As superfícies microestruturadas que foram recobertas com diferentes densidades de nanocristais de n-hexatriacontano (0,12, 0,2 e 0,4 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$) mostraram uma melhoria dos parâmetros medidos. O melhor resultado obtido foi com a superfície recoberta com uma densidade de 0,2 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$, exibindo um ângulo de contato estático de 169° e uma histerese angular de 2°.

[006] As tecnologias geralmente utilizadas para conferir propriedades hidrofóbicas, super-hidrofóbicas e em menor grau oleofóbicas (devido ao estado recente de avanço da área), baseiam-se na utilização de varias metodologias:

[007] **a) Tratamento de plasma:** este tipo de tratamento, em particular na forma de plasma frio, tem a vantagem de ser um tratamento seco e limpo sem produzir efeitos não desejáveis no meio ambiente. Tem sido utilizado pouco na área de têxteis mostrando alguns resultados interessantes, por exemplo, na preparação de compósitos de fibras de madeira e polipropileno e algodão [1-2].

[008] **b) Uso de radiação eletromagnética (UV ou Vacuum UV, VUV):** sua utilização como forma de ativar a superfície para logo funcionalizar com compostos de baixa energia livre de superfície não está muito difundida, mas alguns trabalhos foram publicados com aplicações principalmente da área de biomateriais [3-5].

[009] **c) Química úmida:** sem duvida a metodologia mais empregada para obter têxteis com propriedades repelentes principalmente à água. A utilização de meios ácidos ou básicos fortes para ativação superficial pode ser considerada uma metodologia típica nas etapas de lavado e ativação para fixar em etapas posteriores os corantes desejados. É, portanto, a via mais explorada atualmente devido ao fato de já existirem metodologias estabelecidas na indústria do tingimento de materiais têxteis. Assim diferentes tipos de compostos naturais e sintéticos têm sido utilizados para dar ao material, propriedades super-repelentes, principalmente à água. Na literatura científica

existem várias metodologias empregadas: processos sol-gel [6-8] e utilização de reagentes químicos específicos entre outras [9-10].

[0010] Em relação à oleofobicidade, apesar dos materiais repelentes terem aplicações mais importantes na área industrial, os avanços não foram muito relevantes, tendo em vista que a área começou a receber atenção somente nos últimos anos.

[0011] Têm-se assim, diferentes técnicas atuais para modificar a superfície de uma fibra e conferir propriedades hidrofóbicas/oleofóbicas. Essas metodologias de modificações superficiais geralmente utilizam materiais que podem produzir subprodutos de alta toxicidade e/ou utilizam processos sequenciais de funcionalização de maior complexidade utilizando formulações químicas muito específicas e conhecidas somente por poucas empresas químicas. A metodologia apresentada na presente invenção é de simples aplicação por uma via química aquosa ou não aquosa de custo muito baixo.

[0012] Na área de tecidos e fibras, recentemente tem surgido o interesse de obter têxteis super-hidrofóbicos utilizando metodologias simples que podem ser trasladadas à indústria de uma maneira mais econômica.

[0013] Com relação a patentes depositadas sobre produção de superfícies de alta hidrofobicidade em têxteis, processos variados têm sido explorados e alguns descritos a seguir:

[0014] **A patente US2001021616 A1**, consiste em um método para preparo de tecidos resistentes a manchas e repelentes à água através de tratamento em solução aquosa contendo pelo menos 5% em massa de um composto fluorado, seguido de uma cura. Os tecidos primariamente tratados recebem então, em um dos lados, um filme polimérico contendo pelo menos 4% em massa de composto fluorado e uma nova cura.

[0015] **A patente US 20080090088 A1**, descreve uma composição de um líquido capaz de produzir ligações cruzadas levando a um recobrimento de silicone elastomérico hidrofóbico e/ou oleofóbico, compreendendo uma resina poliorganossiloxano contendo pelo menos três grupos

hidrolisáveis/condensáveis tipo OH ou OR, um sistema para ligação e um polifluoracrilato.

[0016] **A patente WO 2003093568 A1**, se refere à metodologia para a produção de tecido resistente a manchas, hidrofóbico e oleofóbico, podendo ser o tecido de lã ou não, tricotado ou não. O tecido é primeiramente recoberto com uma camada polimérica resistente, que depois de curada, recebe novo recobrimento de um fluoropolímero que se liga a primeira camada e então é novamente curado.

[0017] **A patente WO 2010089484 A1**, descreve um método para funcionalização de um substrato de tecido a fim de torná-lo hidrofóbico e oleofóbico. O método inclui a formulação de uma macromolécula contendo uma porção hidrofílica cercada de uma porção hidrofóbica e uma porção reativa sob radiação ionizante. As propriedades desejadas são atingidas quando se impregna o tecido com a formulação descrita e se aplica a radiação ionizante no mesmo, desta forma as macromoléculas descritas são imobilizadas na superfície do tecido.

[0018] Diferente dos pedidos de patentes e das patentes acima, a presente invenção explora uma metodologia baseada em soluções de organossilano e utiliza solvente de amplo uso industrial (água/etanol), para dissolver o organossilano. Compreende ainda etapas simples, sem a necessidade de utilizar misturas complexas de compostos químicos no processo de funcionalização.

[0019] Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

[0020] Em um aspecto, a presente invenção descreve um processo para produzir superfícies repelentes à água, ao óleo ou ambos simultaneamente, denominadas de super-hidrofóbicas, superoleofóbicas ou omnifóbicas, respectivamente.

[0021] Em uma realização preferencial, o presente invento descreve um processo de tratamento de tecidos em solução de organossilanos, fluorados ou não, finalizado por um tratamento térmico em temperaturas moderadas.

[0022] Em outro aspecto, a presente invenção permite controlar o grau de auto-limpeza, denominada histereses mantendo as condições super-repelentes da superfície.

[0023] O presente invento permite modificar a superfície de diversos materiais têxteis conferindo-lhes propriedades super-hidrofóbicas, superoleofóbicas e auto-limpantes. Para isso, utiliza-se uma combinação experimental nova e original:

[001] Os tecidos são tratados inicialmente em soluções alcalinas de bases fortes durante alguns minutos a temperaturas moderadas, depois enxaguadas com água deionizada, para eliminar o excesso de base, e finalmente, neutralizados.

[002] Posteriormente, os tecidos são tratados com solução de organossilanos que podem ser fluorados ou não, e que podem incluir ou não nanoestruturas funcionalizadas dependendo do interesse de repelência ao óleo ou à água, respectivamente. As soluções podem também incluir ou não nanoestruturas funcionalizadas. Finalmente é realizado um tratamento térmico no tecido, em temperaturas moderadas.

Breve Descrição das Figuras

[0024] **A figura 1** mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de sílica mostrando a conectividade entre elas.

[0025] **A figura 2** mostra imagens de gotas de ~5 µL de água deionizada depositadas em tecidos pré-tratados com solução alcalina NaOH (esquerda) e KOH (direita) e posterior funcionalização com soluções diluídas de trimetil(propil)silano (TMPSi).

[0026] **A figura 3** mostra imagens típicas de microscopia eletrônica de varredura de uma superfície do tecido de poliéster/algodão sem tratamento, onde se destaca o aumento da magnificação, visualizada esquerda para a direita, em (a), (b) e (c).

[0027] **A figura 4** apresenta espectros de XPS de superfícies de tecido de poliéster/algodão após tratamento alcalino (parte superior) e após funcionalização com solução de TMPSi (parte inferior). Nos quadros, é demonstrada a composição porcentual relativa de oxigênio, carbono e silício na superfície dos tecidos.

[0028] **A figura 5** mostra as imagens de gotas de ~ 5 µL de água deionizada depositadas em tecidos pré-tratados com solução alcalina NaOHem (a) e KOH em (b), posterior funcionalização com soluções diluídas de TMPSi e finalmente lavados em solução de sabão comercial em pó sob agitação magnética por 45 minutos. Logo após o tecido foi enxaguado e seco na estufa.

[0029] **A figura 6** apresenta as imagens do ângulo de contato estático dos tecidos pré-tratados com solução alcalina KOH e funcionalizado com TMPSi utilizando glicerol (a), etileno glicol (b) e óleo de canola (c) como líquidos de testes.

[0030] **A figura 7** apresenta gotas de vinho sobre a superfície do tecido super-hidrofóbico em tecidos pré-tratados com solução alcalina posterior funcionalização com soluções diluídas de TMPSi.

[0031] **A figura 8** apresenta o espectro de XPS de superfícies do tecido de poliéster/algodão após tratamento alcalino e funcionalização com solução de um organossilano fluorado. Em cada pico é mostrada a composição porcentual relativa de Flúor, Oxigênio e Carbono na superfície dos tecidos.

[0032] Descrição Detalhada da Invenção

[0033] O presente invento consiste num processo para produzir superfícies repelentes à água ou ao óleo ou ambos os líquidos simultaneamente, denominadas de super-hidrofóbicas, superoleofóbicas ou omnifóbicas, respectivamente. Em um aspecto é descrito um processo de tratamento de tecidos, porém não se restringindo a esse tipo de material têxtil. Essas superfícies, devido a sua baixa molhabilidade, permitem que as gotas de água ou óleo rolem e propiciem a auto-limpeza da superfície ou impeçam a absorção de líquidos como água ou óleos. O presente invento permite também controlar

o grau de auto-limpeza, denominada histereses mantendo as condições super-repelentes da superfície.

[0034] O presente invento tem como vantagem permitir funcionalizar, com alta eficiência, diversos tecidos produzindo materiais com propriedades super-hidrofóbicas auto-limpantes ou superoleofóbicas. A modificação das propriedades superficiais dos tecidos pode ser realizada de uma maneira muito simples com materiais facilmente acessíveis. A metodologia desenvolvida permite sua aplicação em diferentes tipos de tecidos, já que a etapa inicial de ativação superficial é tipicamente desenvolvida durante o processo de tingimento de diversos tipos de tecidos.

[0035] As modificações superficiais produzidas nos tecidos pelos tratamentos resultaram estáveis sem serem observadas modificações nas propriedades de super-repelência após muitos meses de tratadas. Quando os materiais foram lavados em solução de sabão comercial em pó sob agitação magnética por 45 minutos foi observado que o tecido continuou sendo super-repelente (fig. 5-b), mas perdeu as propriedades auto-limpantes.

[0036] A produção das superfícies repelentes ou super-repelentes é um processo simples que envolve basicamente duas etapas:

[0037] 1) **Pre-tratamento**

[0038] Os tecidos são tratados inicialmente em soluções alcalinas de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) durante alguns minutos a temperaturas moderadas, depois enxaguados com água deionizada para eliminar o excesso de base e finalmente neutralizados com ácido acético 5%. Após a neutralização os tecidos são deixados na estufa para secagem.

[0039] 2) **Funcionalização superficial**

[0040] A funcionalização do tecido provém da utilização de uma solução aquosa diluída de organossilanos, fluorados ou não, conforme o resultado esperado seja um tecido superoleofóbico/omnifóbico ou super-hidrofóbico, respectivamente. As amostras são posteriormente secas em estufa à temperatura moderada durante uma hora para permitir a condensação de grupos hidroxilas e polimerização.

[0041] ii) Alternativamente a funcionalização pode ser realizada com a utilização de nanopartículas (NPs) de SiO_2 , TiO_2 , ou outros óxidos, previamente funcionalizados com compostos organossilanos. As nanopartículas de sílica podem ser preparadas a partir da mistura de duas soluções metanólicas, uma de ortossilicato de tetraetila e outra de hidróxido de amônio. As nanopartículas de sílica preparadas ou comerciais podem ser funcionalizadas com diferentes, organossilanos aromáticos ou alifáticos, fluorados ou não.

[0042] A imobilização dos grupos orgânicos dos organossilanos ocorre diretamente nas fibras do tecido, através de ligações covalentes ou então através das nanopartículas que são conectadas entre si, como mostrado na Figura 1, e entrelaçadas com o tecido. A presença desses grupos imobilizados proporciona aos tecidos propriedades superficiais físicas e químicas diferentes dos materiais iniciais, gerando hidrofobicidade. A concentração superficial de determinados grupos funcionais, por exemplo, podem ser facilmente obtidas dependendo das condições experimentais utilizadas. O molhamento de uma superfície sólida por um líquido é de óbvia importância em numerosas aplicações cotidianas, tais como pintura, coloração de tecidos, recobrimento anticorrosivos em metais, recobrimento de vidros, lubrificação, tratamento de plantas, cosméticos, biotecnologia, bio-repelência em cascos de embarcações, etc. Na maioria dos casos o recobrimento do material tem que ser permanente, então deve ser estabelecido uma ligação química entre uma espécie química do recobrimento e a superfície do material. Neste sentido, o procedimento descrito na presente invenção satisfaz esta condição pela implementação da ligação covalente entre as interfaces.

[0043] O procedimento a seguir corresponde à funcionalização de tecidos de algodão ou algodão/poliéster, entretanto, a presente invenção não está restrita a esses tecidos e é somente um exemplo ilustrativo do procedimento detalhado da invenção. O processo de modificação superficial consiste basicamente das seguintes etapas:

- 1) Soluções diluídas de compostos organossilanos são preparadas utilizando diferentes solvente polares ou apolares ou mistura dos mesmos, como por exemplo, água, álcool, xileno, etc. [1].
- 2) As nanopartículas de TiO_2 , SiO_2 e outros óxidos, são preparadas misturando-se os compostos organossilanos, formando uma solução coloidal que é mantida em agitação magnética durante uma noite.
- 3) As nanopartículas de SiO_2 são obtidas a partir da mistura de duas soluções: a primeira solução de ortossilicato de tetraetila em metanol, com razão volumétrica entre 1/4 e 1/8 e a segunda contendo hidróxido de amônio em metanol, com razão volumétrica entre 1/5 e 1/15. A mistura final permanece sob agitação durante 3 horas, formando uma dispersão de nanopartículas de sílica.
- 4) A funcionalização das nanopartículas de sílica NPs pode ser feita usando-se organossilanos, como por exemplo 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano e hexadeciltrimetoxissilano. Na funcionalização adiciona-se o organossilano diretamente a dispersão metanólica de nanopartículas. As relações volumétricas que podem ser utilizadas são de 1/100 até 1/500 de organossilano/dispersão de nanopartículas.
- 5) Na sequência, o tecido é mergulhado em uma das soluções anteriores por 60 (sessenta) minutos e, em seguida, é colocado num forno em atmosfera de ar para aumentar a velocidade das reações de condensação.
- 6) O material é retirado do forno e mergulhado em ácido esteárico 1% durante 60 minutos e, novamente, levado ao forno para secagem. Ao retirar do forno, o material apresenta imediatamente propriedades super-hidrofóbicas ou oleofóbicas permanentes dependendo se o organossilano utilizado é hidrogenado ou fluorado, respectivamente.

Exemplo

[0044] O exemplo descrito a seguir é somente ilustrativo do processo utilizado e o invento não está limitado, por motivo algum, a esse exemplo. Ao contrário, o processo pode ser aplicado a uma grande diversidade de tecidos, inclusive algodão puro. Para facilitar a descrição do presente invento as propriedades

obtidas nos tecidos de algodão/poliéster serão divididas em tecidos repelentes à água e tecidos repelentes a óleo, levando em conta que um tecido repelente ao óleo é um tecido também super-hidrofóbico, ou seja, impermeável à água.

[0045]i) Tecidos super-repelentes à água

[0046] Neste exemplo os tecidos foram tratados previamente em soluções alcalinas de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) durante alguns minutos a temperaturas moderadas, depois enxaguados com água deionizada para eliminar o excesso de base e finalmente neutralizados. Após a neutralização os tecidos foram colocados em água deionizada até obter o pH da mesma (entre 5-6), e deixados na estufa para secagem. A funcionalização do tecido provém da utilização de uma solução aquosa diluída de TMPSi, da qual as amostras foram imersas durante uma hora e secadas logo após. Neste exemplo os tecidos resultaram repelentes à água após os tratamentos devido ao tipo de organossilano utilizado que não continha flúor.

[0047] Quando uma gota de água é depositada diretamente no tecido antes da funcionalização, se observa a absorção rápida do líquido pelo tecido em uns poucos segundos demonstrando à alta hidrofilicidade superficial do mesmo devido à alta energia livre na superfície. Esses tecidos foram modificados superficialmente pelo tratamento conforme descrição das etapas de 1 a 6 acima, obtendo um resultado final de super-hidrofobicidade (ângulo de contato, WCA, > 150 graus). São apresentados, a seguir, os resultados experimentais que mostram a evolução das distintas etapas do tratamento.

[0048] Com o objetivo de aumentar a hidrofobicidade e diminuir sua energia livre de superfície, efetuou-se o tratamento com organossilano que neste exemplo em particular foi o TMPSi. O tecido é previamente tratado conforme explicado na seção correspondente. O tecido foi imerso na solução de TMPSi 5% por uma hora e levado ao forno a ~100° C para secagem. Em seguida o tecido é imerso em ácido esteárico 1% por uma hora e novamente levado ao forno a ~100° C por uma hora para secagem. O resultado foi um material com uma superfície super-hidrofóbica.

[0049] Quando o tecido é funcionalizado com TMPSi e/ou ácido esteárico os ângulos de contato medidos estavam compreendidos entre 140° C até 160° C. Apesar do ângulo estático não mostrar em muitos casos super-hidrofobicidade no sentido de serem iguais ou maiores a 150° C, os tecidos apresentaram uma histerese muito baixa evidenciando que a medida do WCA não reflete o estado real da superfície funcionalizada, já que uma propriedade auto-limpante é sinônimo de superfície super-hidrofóbica. A presença de fibras super-hidrofóbicas irregulares sobre a superfície do tecido conforme Figura 2, dificulta localizar uma linha plana para a determinação do WCA e em consequência os WCA não refletem a energia livre real da superfície.

[0050] A super-hidrofobicidade obtida pode ser entendida pela presença de um composto de baixa energia livre como o TMPSi somado à obtenção de uma micro-nano estrutura superficial. A combinação destes dois componentes, o químico e o morfológico, é a condição para obter superfícies super-hidrofóbicas auto-limpantes. Isso é evidenciado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentadas na Figura 3.

[0051] Além de se ter alcançado a super-hidrofobicidade no sentido estático, nos tratamentos apresentados, também se alcançou a característica de super-hidrofobicidade no sentido dinâmico, observando-se uma baixíssima histerese angular que foi avaliada de forma qualitativa, devido à grande dificuldade de conseguir colocar a gota na superfície do tecido funcionalizado. Imediatamente a gota era depositada no tecido, esta rolava em qualquer direção fora do mesmo demonstrando uma excelente propriedade auto-limpante na superfície. A super-hidrofobicidade obtida nos tecidos não somente foi evidenciada com água destilada pura, senão também com soluções complexas que contem diferentes produtos químicos como mostra a figura 7, quando gotas de vinho tinto foram colocadas sobre o tecido. As superfícies do tecido continuaram sendo super-hidrofóbicas auto-limpantes a esses tipos de soluções aquosas.

[0052] A super-hidrofobicidade mostrada na figura 2, como foi explicada anteriormente, precisa de uma combinação morfológica de dimensões micro/nanométricas conforme a figura 3 e a presença de um composto de baixa

energia livre de superfície, que na presente metodologia é aportado pelo TMPSi após hidrólise e polimerização. A figura 4 mostra dois espectros de emissão de fotoelétrons (XPS) para o tecido após tratamento em meio alcalino e após funcionalização com TMPSi. Quando o tecido é tratado em meio alcalino se observa uma pequena fração de Si proveniente, provavelmente, dos tratamentos a que o tecido é submetido antes de ser finalmente comercializado. Quando o tecido tratado em meio alcalino é funcionalizado com solução de TMPSi o espectro de XPS mostra claramente a presença de Si na superfície (aumento de aproximadamente 10 vezes na concentração de silício superficial, conforme demonstrado na figura 4 e um aumento na concentração de oxigênio junto a uma diminuição proporcional na concentração de carbono). Essas mudanças de concentrações atômicas após a funcionalização superficial com TMPSi confirmam a presença deste composto de baixa energia livre nas camadas superficiais do tecido.

[0053] Um aspecto muito importante na obtenção de superfícies super-hidrofóbicas é a resistência do material a condições de uso no dia a dia, ou seja, o manuseio, resistência à tração ou atrito, etc. A importância dessa propriedade foi mencionada em recentes publicações científicas [2-4]. A possibilidade de utilizar o material com a superfície modificada para uma determinada aplicação representa o aspecto mais importante desde o ponto de vista do uso desse material. No caso de um tecido super-hidrofóbico um aspecto muito importante a ser considerado é sua resistência ao ser lavado em água. Com o objetivo de testar a durabilidade do tratamento super-hidrofóbico, os tecidos tratados foram lavados com um produto comercial comumente obtido nos mercados (sabão em pó marca comercial OMO). Os lavados foram realizados deixando os tecidos na solução de sabão em pó a concentração de 0,5 g/100mL sob agitação magnética por 45 minutos. Logo após o tecido foi enxaguado e seco na estufa. O tecido lavado apresentou WCA um pouco menores que antes do lavado (figura 5) e ainda super-hidrofóbicos, no entanto apresentaram histerese mais alta que foi evidenciada pela adesão da gota com o tecido quando o mesmo era inclinado em uma direção. Apesar disso os

tecidos depois de lavados continuaram sendo repelentes/super-repelentes à água sem permitir sua absorção e molhamento.

[0054]ii) Tecidos repelentes ou super-repelentes a óleo

[0055] Neste exemplo os tecidos foram tratados utilizando a mesma metodologia usada na preparação de tecidos super-hidrofóbicos com a diferença que o organossilano utilizado é perfluorado, ou seja os hidrogênios estão substituídos totalmente por átomos de flúor. É conhecido que as condições superoleofóbicas são obtidas quando a última camada do material tem uma superfície totalmente fluorada [4-6]. Os resultados obtidos e apresentados nesta seção correspondem à utilização de um organossilano fluorado e nanopartículas de SiO₂, mas não são restritos a esses compostos e sim que podem ser utilizados em outros organossilanos perfluorados e outras nanopartículas.

[0056] Os tecidos tratados foram testados frente a sua molhabilidade com líquidos de menor energia livre de superfície como glicerol, etileno glicol e óleo de canola cujos resultados são mostrados na figura 6 a, b e c, respectivamente. Como pode ser observado na figura 6 o tecido tratado continua sendo repelente a estes líquidos. Inclusive um resultado extremamente interessante é obtido com óleo de canola onde o óleo, apesar de não mostrar um resultado superoleofóbico, permanece vários meses sem ser absorvido pelo tecido. A tabela 1 mostra os resultados comparativos dos líquidos utilizados para conferir a repelência do tecido e as energias livres de superfícies correspondentes. Como pode ser observado os tecidos continuam sendo super-hidrofóbicos e superoleofóbicos a exceção do óleo de canola. É necessário levar em consideração que a superoleofobicidade é definida para ângulos superiores a 130-140° quando as superfícies são testadas com líquidos de extremamente baixa energia livre superficial como o óleo de canola e o hexadecano. Devido ao fato de que a área de fabricação de superfícies superoleofóbicas é muito recente, o critério quantitativo de superoleofobicidade ainda não foi definido, assim como o líquido a ser utilizado [7, 8].

[0057] **Tabela 1.** Resultados comparativos de ângulo de contato dos líquidos utilizados para conferir a repelência do tecido a esses líquidos e suas energias livres de superfícies correspondentes. Os tecidos tratados mantiveram a oleofobicidade depois de lavados com solução de sabão em pó a concentração de 0,5g/100mL sob agitação magnética por 45 minutos.

Líquido utilizado	Ângulo de contato inicial (graus)
Glicerol	135,6 ± 0,6
Etileno glicol	126,8 ± 0,8
Óleo de canola	114,7 ± 0,6

[0058] A figura 8 apresenta um espectro de XPS típico do tecido repelente aos compostos de baixa energia livre preparado e que mostrava os ângulos de contatos da figura 6. Como pode ser observado na figura 8 o espectro de XPS mostra que a superfície foi totalmente fluorada com o tratamento realizado. Ao comparar o espectro da figura 8 com a figura 4, onde a superfície foi funcionalizada com um organossilano, se pode observar uma alta concentração de flúor que cobre toda a superfície ficando somente uma baixa concentração de oxigênio e praticamente nada de Si. Os resultados de XPS permitem entender porque este mesmo tecido agora é repelente ao óleo. A presença de flúor em alta concentração superficial proporciona a esse material, propriedades oleofóbicas ou superoleofóbicas.

Reivindicações

1. MÉTODO DE PREPARO DE SUPERFÍCIES REPELENTES E SUPER-REPELENTES A ÁGUA E ÓLEOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL, **caracterizado por** compreender as etapas de:

- a) pré - tratamento das superfícies em soluções alcalinas de bases fortes;
- b) enxague em água deionizada para neutralização e eliminação do excesso de base;
- c) tratamento da superfície com solução de organossilanos fluorados ou não;
- d) realizar um tratamento térmico na superfície em temperatura moderada.

2. MÉTODO DE PREPARO DE SUPERFÍCIES REPELENTES E SUPER-REPELENTES A ÁGUA E ÓLEOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL de acordo com o item (c) da reivindicação 1, **caracterizado por** utilizar opcionalmente nanopartículas de SiO_2 , TiO_2 , ou outros óxidos previamente funcionalizados com compostos organossilanos.

3. MÉTODO DE PREPARO DE SUPERFÍCIES REPELENTES E SUPER-REPELENTES A ÁGUA E ÓLEOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado pelas** nanopartículas de sílica preparadas ou comerciais podem ser funcionalizadas com diferentes, organossilanos aromáticos ou alifáticos, fluorados ou não.

4. MÉTODO DE PREPARO DE SUPERFÍCIES REPELENTES E SUPER-REPELENTES A ÁGUA E ÓLEOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo** preparo das nanopartículas envolver as etapas:

- i) as nanopartículas de TiO_2 , SiO_2 e outros óxidos, são preparadas misturando-se os compostos organossilanos, formando uma solução coloidal que é mantida em agitação magnética durante uma noite;
- ii) as nanopartículas de SiO_2 são obtidas a partir da mistura de duas soluções, a primeira solução de ortossilicato de tetraetila em metanol,

com razão volumétrica entre 1/4 e 1/8 e a segunda contendo hidróxido de amônio em metanol, com razão volumétrica entre 1/5 e 1/15; a mistura final permanece sob agitação durante 3 horas, formando uma dispersão de nanopartículas de sílica;

iii) a funcionalização das nanopartículas de sílica NPs pode ser feita usando-se organossilanos; na funcionalização adiciona-se o organossilano diretamente a dispersão metanólica de nanopartículas; as relações volumétricas que podem ser utilizadas são de 1/100 até 1/500 de organossilano/dispersão de nanopartículas.

5. MÉTODO DE PREPARO DE SUPERFÍCIES REPELENTES E SUPER-REPELENTES A ÁGUA E ÓLEOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL de acordo com as reivindicações de 1 a 4, **caracterizado pelo** tecido ser mergulhado em uma das soluções das reivindicações anteriores por 60 (sessenta) minutos e, em seguida, ser colocado num forno em atmosfera de ar para aumentar a velocidade das reações de condensação; o material é retirado do forno e mergulhado em ácido esteárico 1% durante 60 minutos e, novamente, levado ao forno para secagem.

Figuras

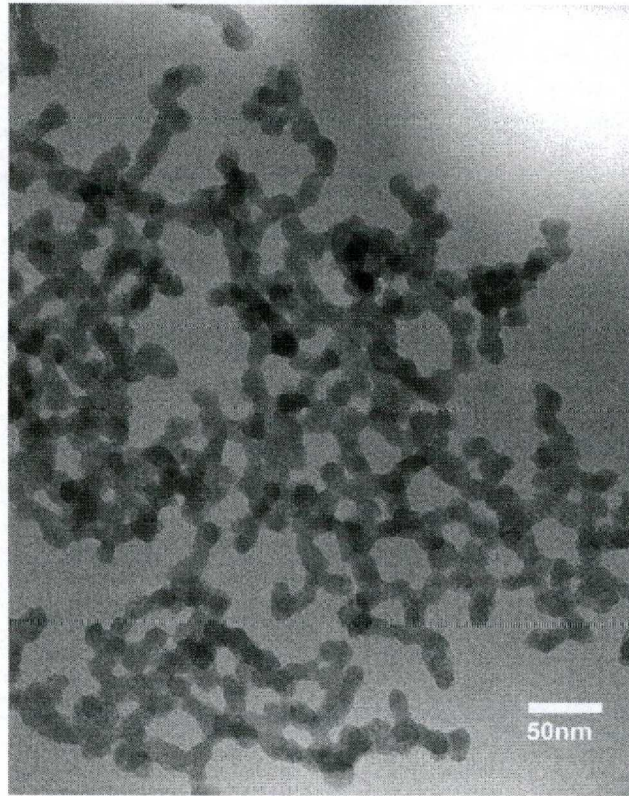


Figura 1

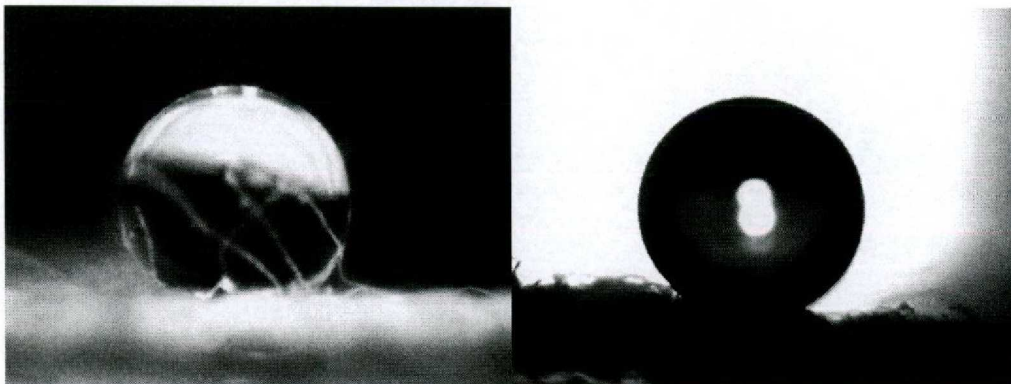


Figura 2

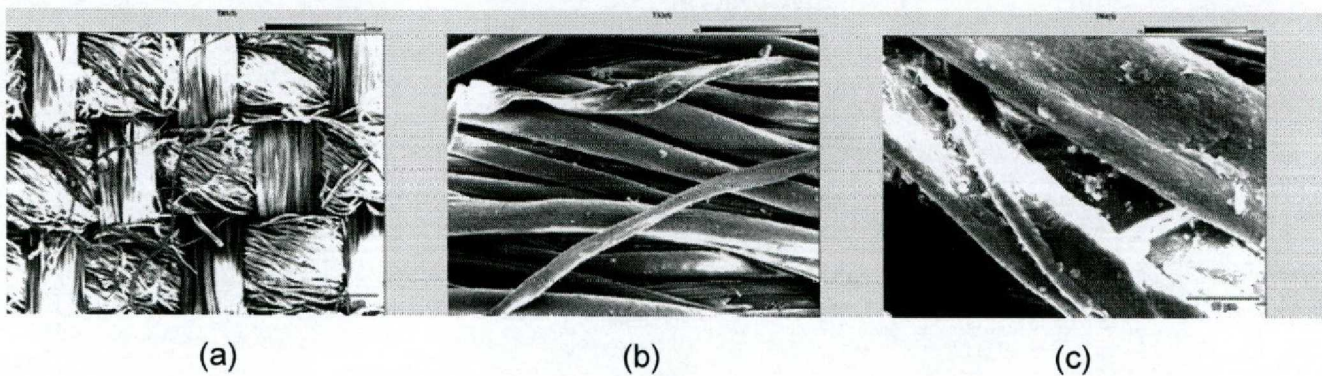


Figura 3

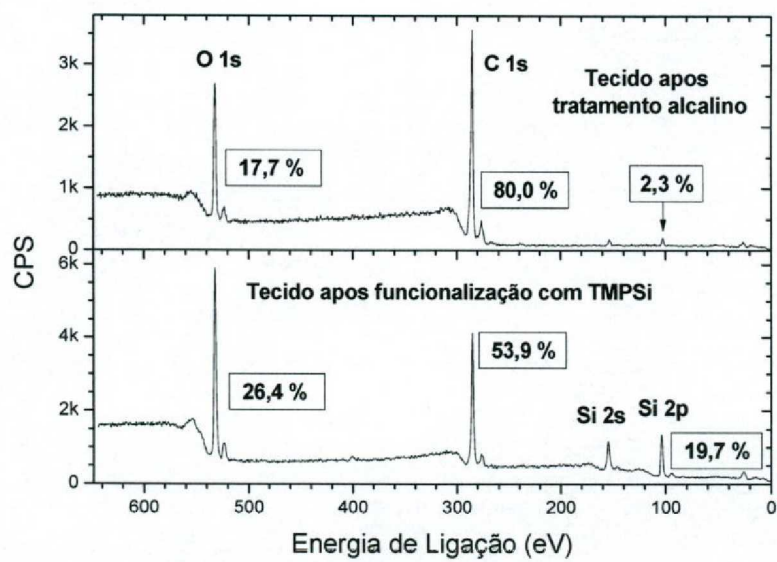


Figura 4

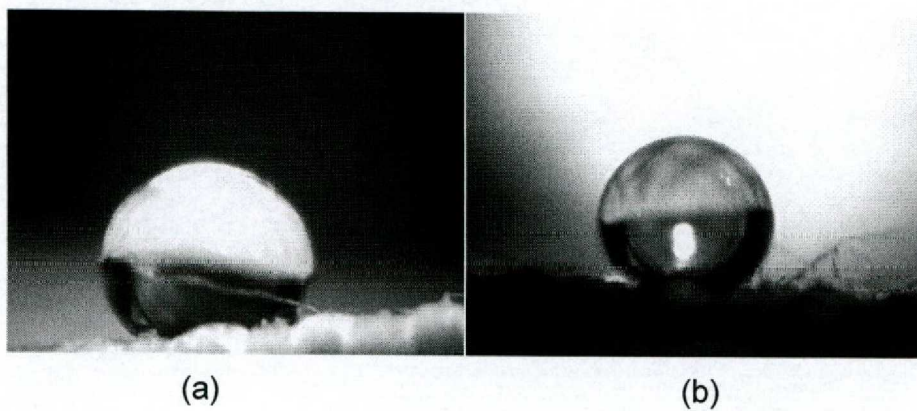


Figura 5

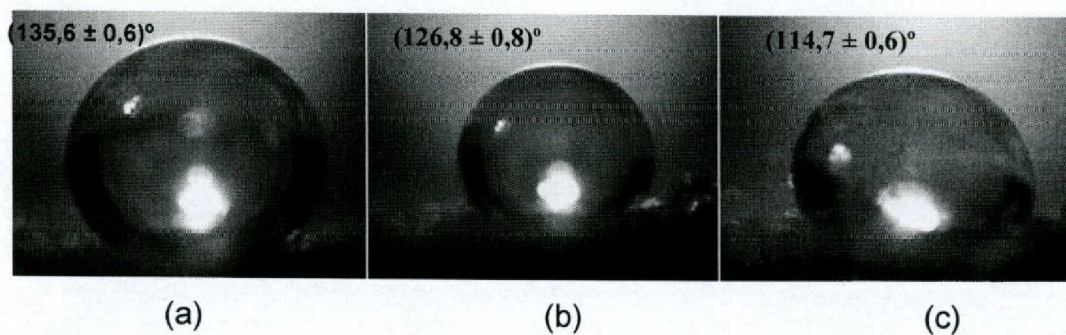


Figura 6

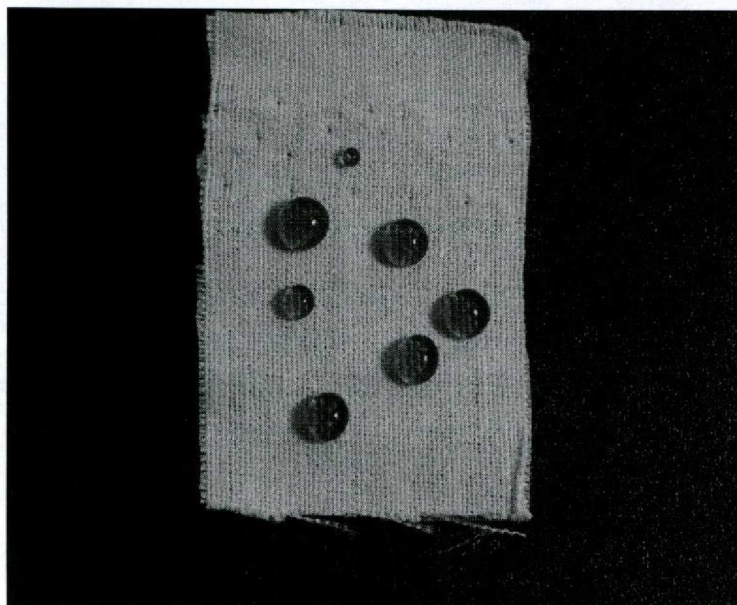


Figura 7

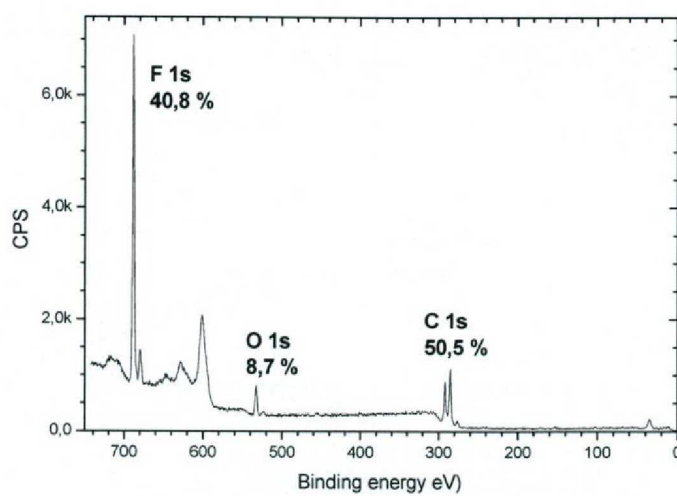


Figura 8

Resumo**MÉTODO DE PREPARO DE SUPERFÍCIES REPELENTES E SUPER-REPELENTES A
ÁGUA E ÓLEOS VIA FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL**

A presente invenção descreve um processo para produzir superfícies repelentes à água e/ou óleo, denominadas de super-hidrofóbicas, superoleofóbicas ou omnifóbicas através da funcionalização química superficial. Essas superfícies, devido a sua baixa molhabilidade, permitem que as gotas de água e/ou óleo rolem e propiciem a auto-limpeza da superfície ou impeçam a absorção de líquidos como água ou óleos. A invenção se situa na área da química, petroquímica, biomédica, tintas, agrotóxicos, herbicidas, assistência hospitalar, metalurgias (usinagem), setores que produzem materiais de limpeza, entre outros.