

## OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS DE POLIPROPILENO ATRAVÉS DO RECOBRIMENTO COM NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS

Gabriela Ramos Chagas<sup>1\*</sup> e Daniel Eduardo Weibel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> PGCIMAT – Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS - Laboratório de Fotoquímica e Superfícies, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Porto Alegre, RS – Brasil (gabrielarchagas@hotmail.com)

**Resumo**– Superfícies superhidrofóbicas são caracterizadas por apresentarem um ângulo de contato com a água igual ou maior que 150° e estas têm sido muito desejadas nos últimos anos devido às suas inúmeras aplicações. Neste trabalho, o polipropileno (PP) foi modificado superficialmente através de um recobrimento com nanopartículas (NPs) de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) funcionalizadas com o trimetóxi-propil-silano (TMPSi) com o objetivo de se obter superhidrofobicidade. Análises de ângulo de contato (WCA), espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfilometria foram utilizadas para fins de caracterizar as amostras de PP funcionalizadas. A preparação das amostras de PP superhidrofóbicas consistiu em uma simples imersão das placas poliméricas em diferentes solventes à temperatura controlada por uns poucos segundos. Amostras de PP com recobrimento de NPs hidrofóbico apresentaram molhabilidade muito baixa com WCA maiores à 150° e em alguns casos com propriedades auto-limpantes (histereses menores a 10°). Dados de perfilometria permitem ter uma correlação entre as histereses observada e rugosidade da superfície. A morfologia da superfície de PP tratado e a presença das NPs de TiO<sub>2</sub> foi determinada por medidas de MEV e FTIR-ATR, respectivamente.

**Palavras-chave:** Polipropileno, superhidrofobicidade, nanopartículas, dióxido de titânio, silano.

### Introdução

O estudo de superfícies superhidrofóbicas têm chamado a atenção de pesquisadores nos últimos anos devido às suas propriedades auto-limpantes, anti-contaminantes, anti-corrosivas e anti-aderentes, que têm sido bastante desejáveis para a área de materiais [1-3]. Para um material ser considerado superhidrofóbico, ele deve apresentar ângulo de contato entre a gota de água e a superfície igual ou maior que 150° e sua molhabilidade está diretamente relacionada com duas propriedades: a energia superficial e a rugosidade [1-4].

A superhidrofobicidade é encontrada na Flor de Lótus, cujas folhas são micro e nanoestruturadas, dificultando a fixação da molécula da água, fazendo com que ela se contraia em gotículas esféricas e deslize pela superfície, a qual apresenta características de auto-limpeza [1-3]. Assim se uma superfície tem propriedades auto-limpantes disse-se que apresenta um valor de histerese (diferença entre os ângulos de contato com água de avanço e de recuo) igual ou menor a 10°. Por conta dessa propriedade, inúmeros trabalhos têm sido realizados nos últimos anos a fim de obter esse tipo de material artificialmente [5-9].

Nanopartículas têm sido amplamente utilizadas no desenvolvimento dessas superfícies superhidrofóbicas, pois estas se caracterizam pela formação de aglomerados na superfície das amostras, aumentando a rugosidade do material e com isso, aumentando seu ângulo de contato com a água [1,3,8-10]. O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) são exemplos de óxidos metálicos inorgânicos que tem sido bastante empregados para estes fins, pois além de conferirem um aumento de superhidrofobicidade à superfície do material, também apresentam excelente estabilidade química e térmica quando comparado à materiais orgânicos [8-10].

O polipropileno (PP) é uma poliolefina obtida pela polimerização do propileno que tem sido amplamente utilizado pela indústria em diversas aplicações, como embalagens de alimentos, materiais domésticos, automóveis, materiais hospitalares, etc. É um polímero que possui excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas e pode ser aplicado em diversas áreas por se tratar de um polímero inerte [11-12]. Pelo crescente uso de polímeros em diversas indústrias, este trabalho objetiva a modificação superficial do PP através do recobrimento com TiO<sub>2</sub> funcionalizado com silano, para fins de se obter uma superfície com propriedades repelente à água.

### Parte Experimental

#### Preparo das amostras

As amostras de PP foram processadas através de moldagem por injeção e posteriormente foram lavadas no ultrassom com uma sequência de solventes para a remoção de resíduos orgânicos e secas a temperatura ambiente. Após,

as amostras foram cortadas em placas de tamanho 1cm x 1cm. Para o preparo da solução de imersão, o solvente estudado (água, etanol ou xileno) foi dissolvido com trimetóxiopropil-silano (TMPSi) (Aldrich com pureza de 97%) em uma proporção de 95/5 (%v/v). Nanopartículas (NPs) de TiO<sub>2</sub> (Degussa Corporation: AEROXIDE® TiO<sub>2</sub>-P25) foram adicionadas e a solução foi levada ao ultrassom por 3 horas. Após, a solução é aquecida até uma temperatura de 120°C, no caso da solução preparada com xileno (Xi) (Merck, Brazil), e a 50°C, no caso do preparo com água e etanol (Merck, Brazil), para a imersão das placas de PP. Posteriormente, as amostras foram secas em uma estufa a 100°C durante 1 hora. Dois parâmetros foram estudados na primeira etapa do trabalho: o solvente utilizado no preparo da solução e o tempo de imersão das amostras.

#### *Análise e caracterização das placas de PP funcionalizadas*

Análises de ângulo de contato (WCA) foram realizadas para fins de avaliar a superhidrofobicidade das superfícies das placas de PP. A molhabilidade foi determinada por medições de WCA utilizando o método de gota sésil onde gotas de 2-4 µL de água deionizada são depositadas sobre o substrato utilizando uma microseringa. As imagens foram digitalizadas utilizando um equipamento “Drop Shape Analysis System”, Kruss DSA 30. Medições de Infravermelho no modo ATR foram realizadas utilizando um equipamento Alpha-P modelo, Bruker com uma resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. Medidas de perfilometria foram realizadas utilizando um perfilômetro Ambios XP-2 com um estilete de 2,5 mm de raio para que a rugosidade média quadrática (R<sub>q</sub>) fosse calculada.

## Resultados e Discussão

Primeiramente foram realizadas as análises de WCA das amostras imersas na solução de 1,0% de NPs de TiO<sub>2</sub> (%m/v) funcionalizadas com TMPSi com os diferentes solventes estudados: água, etanol e xileno. A Figura 1 apresenta a imagem dos WCA das amostras que relacionam os três diferentes solventes, onde é possível se visualizar a diferença nos WCA existente entre eles. Na Figura 2 observa-se os valores dos WCA mostrados nas imagens da Figura 1. Quando as placas de PP são imersas nas soluções com água e etanol os WCAs das amostras não atingem a superhidrofobicidade, assim como na solução com xileno, onde o ângulo obtido foi de 158,1°. Uma possível explicação é a temperatura de amolecimento do PP que é igual a 155°C, a qual está mais próxima da temperatura de imersão das placas de PP na solução com xileno (120°C). Com um leve amolecimento da superfície do PP, as NPs se aderem mais facilmente à superfície do polímero em comparação com as demais soluções, água e etanol, que estão a uma temperatura inferior (50°C).

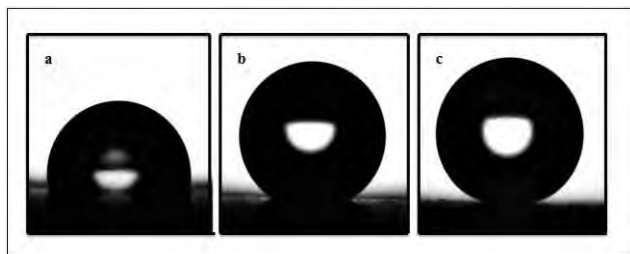


Figura 1: Imagens das gotas de água na superfície do PP quando imerso em diferentes solventes, onde em (a) imersão em água, (b) etanol e (c) xileno.

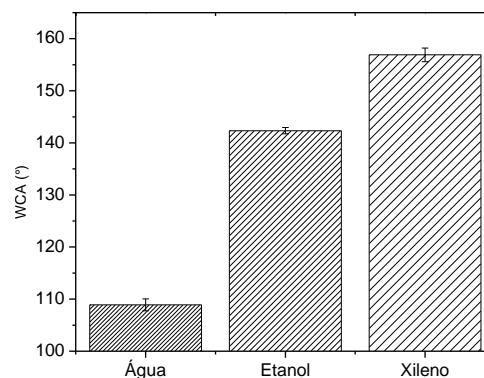


Figura 2: WCA das amostras de PP após imersão em soluções contendo 1,0% de NPs de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas com TMPSi nos solventes estudados.

Outro parâmetro avaliado foi o tempo de imersão das placas de PP na solução de Xi com 0,5% e 1,0% (%m/v) de NPs. Na Figura 3(a) estão apresentados os resultados referentes às análises de WCA para as amostras com 1,0% de NPs. É possível se observar que em todos os tempos de imersão estudados a superhidrofobicidade é alcançada, passando de um ângulo de 104° do PP puro (PP sem o recobrimento com NPs) para um máximo de 153,6° para o PP imerso à 15 segundos. Entretanto, os tempos de 1, 10 e 15 segundos apresentaram um desvio-padrão relativamente grande para os resultados apresentados. O tempo de 1 segundo acredita-se que é muito curto para se obter superhidrofobicidade, apresentando em uma das amostras um ângulo de 140,3°. Já nos tempos de 10 e 15 segundos observou-se que as amostras sofriam um leve derretimento da superfície no momento da imersão. Na Figura 3(b) são apresentadas as medidas de WCA para as amostras imersas em soluções de Xi-TMPSi com 0,5% de NPs. Como é possível se observar, os tempos de 1 e 5 segundos apresentaram WCA superiores a 150°, entretanto, os tempos de 10 e 15 segundos não atingiram a superhidrofobicidade apresentando ângulos máximos de 145,43° e 147,50°.

respectivamente. Levando em conta que o tempo de 1 segundo foi um tempo curto para a funcionalização no caso das amostras a 1,0%, o tempo de 5 segundos foi escolhido como o melhor tempo de imersão das placas de PP na solução de Xi-TMPSi para ambas as concentrações utilizadas de NPs. Sendo assim, as demais análises foram realizadas nessas condições.

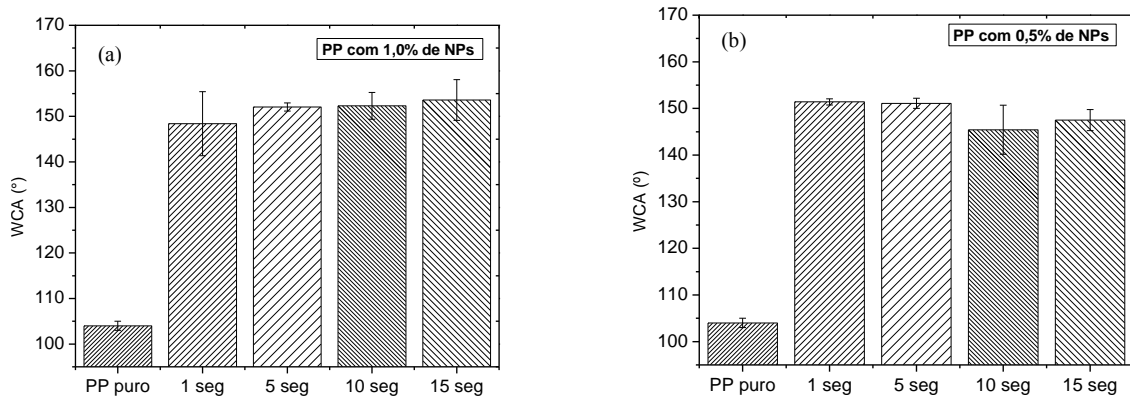


Figura 3: WCA das amostras de PP puro e de PP funcionalizado com NPs relacionado com os diferentes tempos de imersão estudados onde em (a) a concentração de NPs é de 1,0% e em (b) é de 0,5%.

A presença de NPs de TiO<sub>2</sub> funcionalizadas com TMPSi na superfície do PP é confirmada através dos espectros de infravermelho (FTIR-ATR) representados na Figura 4. É possível se observar que à medida que aumenta a concentração de NPs na superfície das amostras, as bandas correspondentes aos estiramentos C-H em 2915 cm<sup>-1</sup> e do C-C em 1362,6 e 1459,7 cm<sup>-1</sup> do PP sofrem uma redução na sua intensidade. Já o oposto é observado referente à banda que corresponde ao estiramento Ti-O em 441,10 cm<sup>-1</sup>, a qual não está presente no espectro do PP puro e com o aumento da concentração das NPs, a intensidade da banda também é aumentada.

Na Figura 5 estão apresentados os resultados referentes às análises de perfilometria das placas de PP nas concentrações de 0,5% e 1,0% de NPs. Através do gráfico é possível se observar que houve um aumento da rugosidade superficial das amostras quando submetidas à funcionalização com as NPs em ambas as concentrações quando os dados foram comparados aos do polímero puro, onde o valor do R<sub>q</sub> passou de 0,22 μm no PP puro para um valor de 1,60 μm no PP recoberto com 1,0% de NPs.

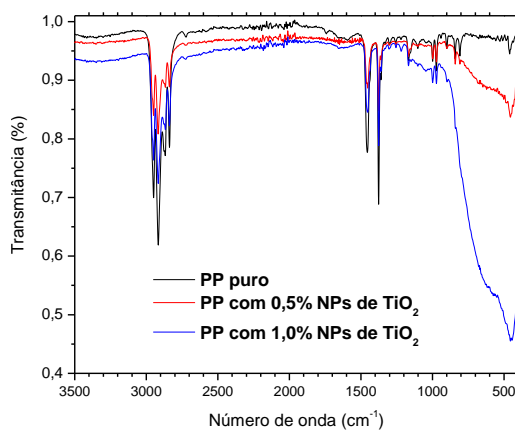


Figura 4: Espectros de FTIR-ATR das amostras de PP puro e de PP com recobrimento de 0,5% e 1,0% de NPs.

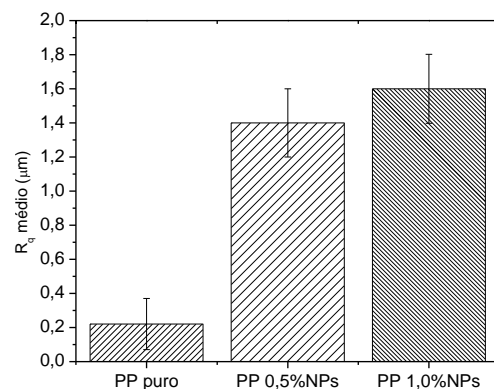


Figura 5: Dados de rugosidade média quadrática (R<sub>q</sub>) do PP puro e do PP após imersão durante 5 segundos na solução de Xi-TMPSi nas concentrações de 0,5% e 1,0% de NPs.

Os resultados encontrados já eram esperados, pois a adição das NPs ao polímero forma pequenos aglomerados na superfície polimérica o que resulta no aumento da rugosidade. Esses aglomerados podem ser observados quando as amostras são analisadas por MEV, como mostra a Figura 6. Com a ampliação da imagem é possível se observar os pequenos aglomerados de NPs que se formaram na superfície do PP quando este foi imerso na solução de Xi-TMPSi. Sendo assim, com o aumento da concentração de NPs, ocorre um aumento dos aglomerados na superfície do polímero e, com isso, maior será sua rugosidade.

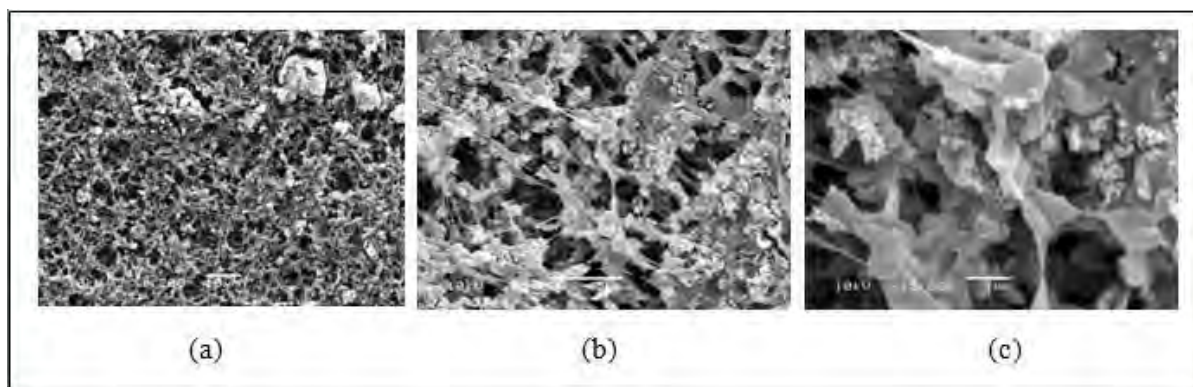


Figura 6: Imagens de MEV das amostras de PP com 0,5% de NPs imersas durante 5 segundos na solução de Xi-TMPSi com uma aproximação de 1200x em (a), 5000x em (b) e 15000x em (c).

### Conclusão

Diante dos resultados apresentados neste trabalho, foi concluído que a funcionalização das placas de PP com recobrimento de NPs de  $\text{TiO}_2$  funcionalizadas com TMPSi é um tratamento eficiente para o desenvolvimento de superfícies poliméricas superhidrofóbicas estáveis. Este tratamento foi confirmado pelos espectros de FTIR-ATR, que apresentaram um aumento nos picos de Ti-O e redução dos picos de C-C e C-H e pelas medidas de WCA das amostras, visto que os WCA das amostras foram superiores quando adicionadas as NPs. A superhidrofobicidade foi alcançada através de uma combinação de uma elevada rugosidade com do aumento da concentração de aglomerados de NPs na superfície do polímero e do uso de compostos de baixa energia livre superficial no recobrimento com NPs funcionalizadas com TMPSi.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a CAPES e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME).

### Referências

- [1] Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M.; Li, X. *Chemical Society Reviews*. 36, (2007), 1350-1368.
- [2] Yan, Y. Y. et al. *Advances in Colloid and Interface Science*. 169, (2011), 80-105.
- [3] Xue, C-H. et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11, (2010), 1-15.
- [4] Weibel, D. E. et al. *J. Phys. C*. 114, (2010), 13219-13225.
- [5] Sohrab, R.; Isimjan, T. T.; Wang, T. *Chemical Engineering Journal*. 210, (2012), 182-187.
- [6] Men, X. et al. *J. Mater. Chem.* 22, (2012), 2834-2837
- [7] Lee, J. Fearing, R. S. *Langmuir*. 28, (2012), 15372-15377.
- [8] Zhang, X. et al. *Applied Surface Science*. 261, (2012), 628-632.
- [9] Yilgor, I. et al. *Polymer*. 53, (2012), 1180-1188.
- [10] Hou, W.; Wang, Q. *Langmuir*. 12, (2009), 6875-6879.
- [11] Erbil, H. Y. et al. *Science*. 299, (2003), 1377-1380.
- [12] Karian, H. G. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. Second edition. 2003. Marcel Dekker, Inc. Whitmore Lake, Michigan, USA, 2003.