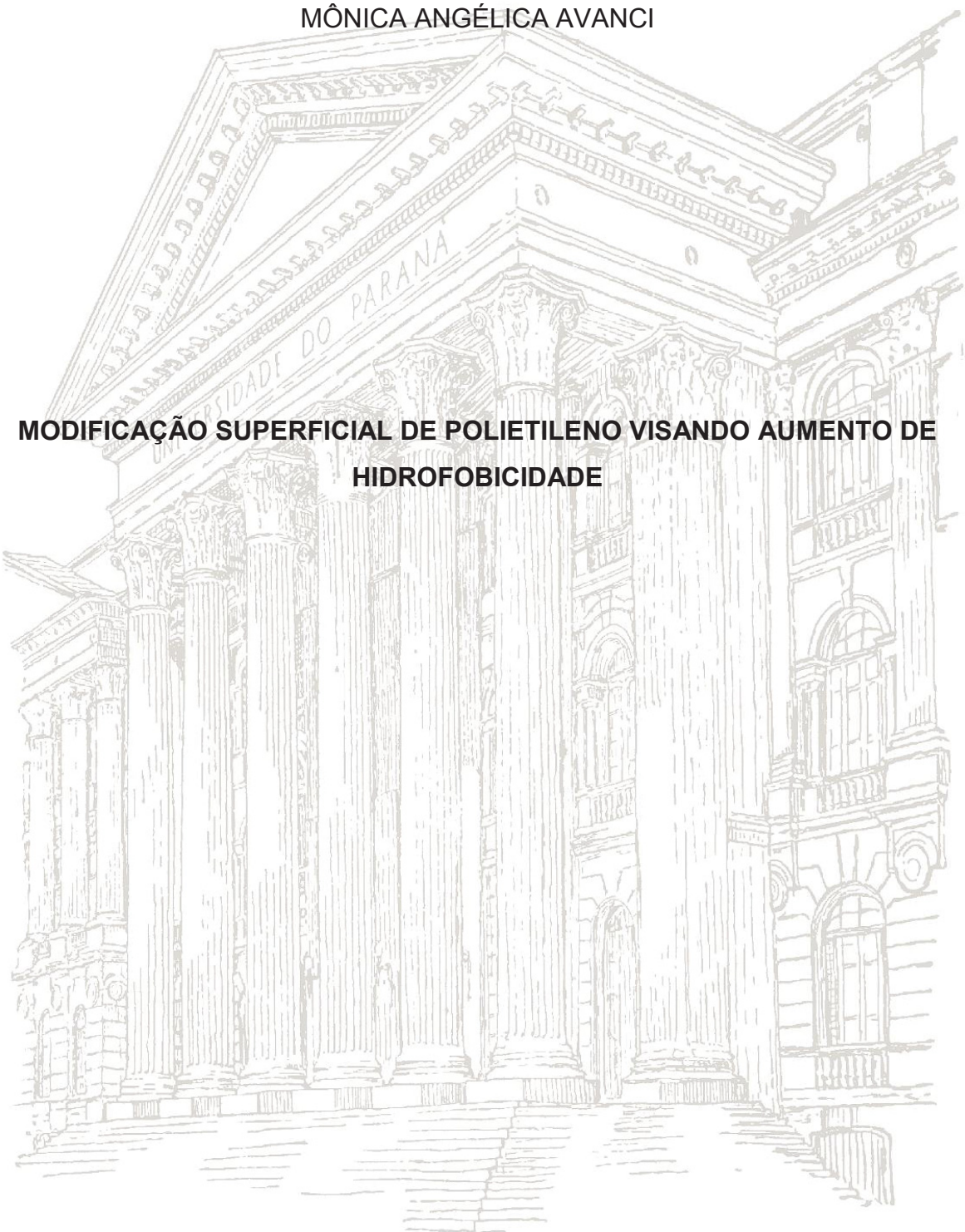
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MÔNICA ANGÉLICA AVANCI

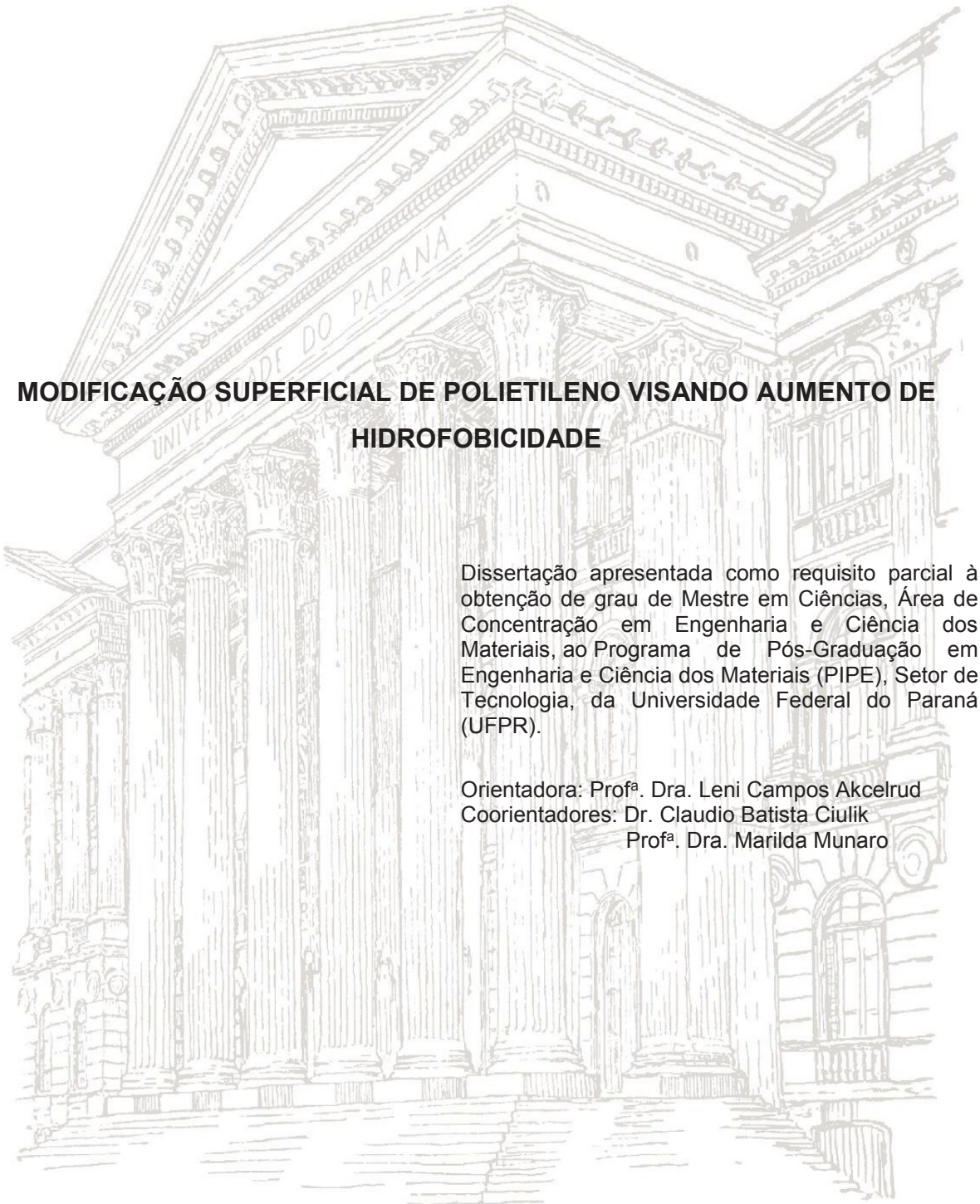


MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLIETILENO VISANDO AUMENTO DE HIDROFOBICIDADE

CURITIBA

2018

MÔNICA ANGÉLICA AVANCI



MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLIETILENO VISANDO AUMENTO DE HIDROFOBICIDADE

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Ciências, Área de Concentração em Engenharia e Ciência dos Materiais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE), Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientadora: Profª. Dra. Leni Campos Akcelrud
Coorientadores: Dr. Claudio Batista Ciulik
Profª. Dra. Marilda Munaro

CURITIBA

2018

Catalogação na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A946m Avanci, Mônica Angélica
Modificação superficial de polietileno visando aumento de hidrofobicidade / Mônica Angélica Avanci. – Curitiba, 2018.
113 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Leni Campos Akcelrud – Coorientador: Claudio Batista Ciulik – Coorientador: Marilda Munaro.

Bibliografia: p. 90-98.

1. Polietileno. 2. Nanopartículas. 3. Superfícies hidrofóbicas. 4. Hidrofobicidade. I. Universidade Federal do Paraná. II.Akcelrud, Leni Campos. III. Ciulik, Claudio Batista. IV. Munaro, Marilda. V. Título.

CDD: 541.372

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MÔNICA ANGELICA AVANCI** intitulada: **MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE POLIETILENO VISANDO AUMENTO DE HIDROFOBICIDADE**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2018.

LENI CAMPOS AKCELRUD
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

VITOLDO SWINKA FILHO
Avaliador Interno (UFPR)

EDGAR WINTER JUNIOR
Avaliador Externo (FAPI)

Dedico esse trabalho às minhas filhas, Letícia e Heloíse, por me amarem incondicionalmente e estarem sempre presentes quando preciso.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof.ª Dra. Leni Campos Akcelrud, com quem tive o privilégio de trabalhar ao longo dessa jornada. Uma das pesquisadoras mais brilhantes que já conheci. O entusiasmo, visão e sabedoria com que coordenou os trabalhos foram excepcionais, podendo ser considerada como o modelo de orientadora e pesquisadora que um dia espero me tornar.

Ao Dr. Cláudio Batista Ciulik, que também se tornou um referencial para mim. O Dr. Cláudio atuou como co-orientador e, além de proporcionar um ganho substancial ao trabalho, permitiu o aprimoramento do meu espírito crítico de forma extraordinária. Somado a isso, o Dr. Cláudio tornou-se um grande amigo nesta jornada, motivando, tirando dúvidas e até oferecendo desafios para uma continuidade do trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa - Lapps, por toda amizade, companheirismo, apoio e auxílio oferecido.

À Prof.ª Dra. Sônia Faria Zawadzki pela oportunidade de aprender e crescer acadêmica e profissionalmente. Seu apoio, ensinamentos e amizade levarei para toda a vida.

Ao Prof. Dr. Ney Pereira Mattoso Filho por sua ajuda e amizade, que foram cruciais nesta jornada.

Aos professores Dr. Carlos Mauricio Lepienski, Dr. Vitoldo Swinka Filho e Dr. Edgar Winter Júnior pelas contribuições e sugestões no trabalho.

Aos professores Dr. Ismael Leandro Graff e Dr. Dante Homero Mosca Junior pela ajuda com as análises.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, em especial ao Técnico Érico Sito Szameitat, pelas análises realizadas e pela ajuda com a disponibilização de material técnico para estudo.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, na figura da Química Grazielli da Rocha pelas análises de FTIR.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, do Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, por me proporcionar a oportunidade de cursar o mestrado.

À funcionária do PIPE, Carla Marcondes, por estar sempre pronta a cooperar.

Ao LACTEC por ter permitido a utilização de seu espaço e seus equipamentos para a realização do trabalho desenvolvido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pelo apoio financeiro.

À todos os amigos que fiz durante o curso, em especial à Luiza e à Heloíse por todos os momentos compartilhados e todas as risadas dadas.

À minha família, por acreditarem em mim, estarem sempre torcendo pelo meu sucesso e me incentivarem a correr atrás de meus sonhos.

Aos meus pais, João e Jane, espero continuar levando comigo o que Deus me deu de melhor: os ensinamentos de vocês.

Finalmente, agradeço às minhas filhas, Letícia e Heloíse, por todo amor e carinho, por terem estado ao meu lado ao longo desta jornada, vivendo todos os momentos de felicidade ou frustração junto comigo. Esta conquista é nossa!

"Não prestamos para nada se só formos bons para nós próprios. "

Voltaire

"Nem o Sol poderá brilhar se o céu não se abrir. "

William Shakespeare

"Quem come do fruto do conhecimento é sempre expulso de algum Paraíso. "

Melanie Klein

RESUMO

Superfícies funcionais com molhabilidade especial têm atraído a atenção de pesquisadores nos últimos anos devido aos inúmeros benefícios que apresentam em suas diversas aplicações. No presente trabalho, um estudo sistemático objetivando o aumento da hidrofobicidade superficial foi efetuado nos tipos de polietileno (PE's) mais utilizados comercialmente. As superfícies foram recobertas com nanopartículas (NP's) de dióxido de titânio (TiO_2), funcionalizadas com um organosilano, visando à obtenção de um material superhidrofóbico. A técnica consistiu em imersão em única etapa (*dip coating*) do polímero na solução de tratamento, em temperatura ideal de trabalho, definida preliminarmente, e com variações nos parâmetros tempo de imersão e concentração de um aditivo do tipo alcano. As superfícies tratadas foram analisadas e caracterizadas através de medição de ângulo de contato estático (WCA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM) e perfilometria óptica. Após o recobrimento, foram obtidas superfícies superhidrofóbicas com ângulo de contato (WCA) $\geq$ 150º, para todos os tipos de polietileno utilizados. A inserção do aditivo consiste em inovação e os valores de WCA foram os mais altos reportados na literatura até o momento.

Palavras-chave: Superhidrofobicidade, molhabilidade, polietileno, modificação superficial, superfícies superhidrofóbicas, nanopartículas.

ABSTRACT

Functional surfaces with special wettability have drawn the researchers' attention in recent years due to the numerous benefits they present in their various applications. In the present work, a systematic study aiming at the increase in surface hydrophobicity was carried out on the most commercially used types of polyethylene (PE). The surfaces were coated with nanoparticles (NP's) of titanium dioxide (TiO_2), functionalized with an organosilane, in order to obtain a superhydrophobic material. The technique consisted of a single layer immersion (dip coating) of the polymer in the treatment solution, at an optimally defined working temperature, and with variations in the parameters immersion time and concentration of the alkane additive. The treated surfaces were analyzed and characterized by static contact angle measurement (WCA), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and optical profilometry. After the coating, superhydrophobic surfaces with WCA$\geq$ 150º were obtained for all types of PE used. The insertion of the additive consists of innovation and the WCA values were the highest reported in the literature to the present date.

Key words: Superhydrophobicity, wettability, polyethylene, surface modification, superhydrophobic surfaces, nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO ENTRE UM LÍQUIDO E UMA SUPERFÍCIE SÓLIDA 26
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DE UMA GOTA D'ÁGUA SOBRE (A) UMA SUPERFÍCIE HIDROFÍLICA, (B) UMA SUPERFÍCIE SUPERHIDROFÓBICA E (C) UMA SUPERFÍCIE RUGOSA, NO MODELO DE MOLHABILIDADE DE CASSIE-BAXTER (GOTA DE FAQUIR) 27
FIGURA 3 - COMPORTAMENTO DE UMA GOTA DE LÍQUIDO SOBRE UMA SUPERFÍCIE RUGOSA: (A) MODELO DE YOUNG, (B) MODELO DE WENZEL E (C) MODELO DE CASSIE-BAXTER.....28
FIGURA 4 - UMA GOTA DE LÍQUIDO MOSTRANDO O ÂNGULO DE CONTATO θ EM EQUILÍBRIO COM TRÊS INTERFACES.....29
FIGURA 5 - OS ESTADOS DE MOLHABILIDADE HOMOGÊNEO (A) E HETEROGÊNEO (B) 30
FIGURA 6 - GOTAS DE ÁGUA MILIMÉTRICAS (DE MESMO VOLUME) DEPOSITADAS SOBRE UM SUBSTRATO SUPERHIDROFÓBICO.....31
FIGURA 7 - ÂNGULO DE AVANÇO, θ_A, E ÂNGULO DE RECUO, θ_R MEDIDOS: (A) PELA INCLINAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA GOTA OU (B) PELO (B) INCREMENTO E SUCÇÃO DE LÍQUIDO NA GOTA.....33
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DAS FORÇAS DE ATRAÇÃO ENTRE AS MOLÉCULAS EM UM MATERIAL.....36
FIGURA 9 - FIGURA ESQUEMÁTICA DE UMA GOTA D'ÁGUA EM CONTATO COM UMA PÉTALA DE ROSA E COM UMA FOLHA DE LÓTUS.....38
FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MONOCRISTAL DE POLIETILENO.....41
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EMPACOTAMENTO DAS CADEIAS DOBRADAS EM UM MONOCRISTAL.....41
FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM PLANO DE DOBRAMENTO MOSTRANDO AS IMPERFEIÇÕES QUE PODEM OCORRER NA ESTRUTURA.....42
FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO: A) LINEAR; B) POUCO

RAMIFICADO; C) MUITO RAMIFICADO.....43
FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MORFOLOGIA DE UM ESFERULITO.....43
FIGURA 15 – DIÓXIDO DE TITÂNIO.....47
FIGURA 16 – FLUXOGRAMA DA CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....52
FIGURA 17 - FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA O TESTE COM XILENO.....53
FIGURA 18 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO TESTE COM XILENO.....54
FIGURA 19 – FLUXOGRAMA DO PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO.....55
FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TIO_2.....55
FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO DO PREPARO DA SOLUÇÃO AVANÇADA.....56
FIGURA 22 – REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO USADO PARA O RECOBRIMENTO DAS SUPERFICIES.....57
FIGURA 23 – VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO (WCA) COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO PADRÃO (SP) PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.....62
FIGURA 24 - WCA PARA PEBD, PEMD E PEAD APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO CONTENDO XILENO E ALCANO (90/10)%V/V, NOS TEMPOS DE 5 E 15 S, A TEMPERATURA DE 110 º C 63
FIGURA 25 – VARIAÇÃO DO WCA COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SPA5 PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.....64
FIGURA 26 - VARIAÇÃO DO WCA COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SPA10 PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.....64
FIGURA 27 - VARIAÇÃO DO WCA COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SPA 20 PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.....65
FIGURA 28 - VARIAÇÃO DO WCA COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SPA 50 PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.....65
FIGURA 29 – WCA'S OBTIDO PARA O PEBD APÓS IMERSÃO POR 10S EM: A) SPA5. B) SPA20. C) SPA50.....66
FIGURA 30 – WCA'S OBTIDO PARA O PEMD APÓS IMERSÃO POR 10S EM: A) SPA5. B) SPA20. C) SPA50.....67
FIGURA 31 – WCA'S OBTIDO PARA O PEAD APÓS IMERSÃO POR 10S EM:

A) SPA5. B) SPA20. C) SPA50.....68
FIGURA 32 - VALORES DA RUGOSIDADE MÉDIA (R_A) E DA RUGOSIDADE MÉDIA QUADRÁTICA (R_Q) PARA O PEBD (L), PEMD (M) E PEAD (H) APÓS IMERSÃO PELOS TEMPOS DE 5 E 15 SEGUNDOS EM SOLUÇÃO CONTENDO APENAS XILENO E ALCANO (XIA).....70
FIGURA 33 – MICROIMAGENS EM 3D OBTIDAS POR AFM DAS SUPERFÍCIES DE PEBD TRATADAS POR IMERSÃO EM A) SP, B) SPA5 E C) SPA20, PELO TEMPO DE:10S.....72
FIGURA 34 – MICROIMAGENS EM 3D OBTIDAS POR AFM DAS SUPERFÍCIES DE PEMD TRATADAS POR IMERSÃO EM A) SP, B) SPA5 E C) SPA20, PELO TEMPO DE:10S.....73
FIGURA 35 – MICROIMAGENS EM 3D OBTIDAS POR AFM DAS SUPERFÍCIES DE PEAD TRATADAS POR IMERSÃO EM A) SP, B) SPA5 E C) SPA20, PELO TEMPO DE:10S.....73
FIGURA 36 - VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE MÉDIA (R_A) COM O ÂNGULO DE CONTATO PARA O PEBD SEM TRATAMENTO E APÓS IMERSÃO EM SP, SPA5, SPA10 E SPA20.....74
FIGURA 37 - VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE MÉDIA (R_A) COM O ÂNGULO DE CONTATO PARA O PEMD SEM TRATAMENTO E APÓS IMERSÃO EM SPA5, SPA10 E SPA20.....74
FIGURA 38 - VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE MÉDIA (R_A) COM O ÂNGULO DE CONTATO PARA O PEAD SEM TRATAMENTO E APÓS IMERSÃO EM SP, SPA5, SPA10 E SPA20.....75
FIGURA 39 - ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA O PEAD ANTES E APÓS IMERSÃO EM XIA, SP, SPA5, SPA10, SPA20 E SPA50 PELO TEMPO DE 5 SEGUNDOS.....76
FIGURA 40 - ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA O PEAD ANTES E APÓS IMERSÃO EM XIA, SP, SPA5, SPA10, SPA20 E SPA50 PELO TEMPO DE 10 SEGUNDOS.....77
FIGURA 41 - ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA O PEAD ANTES E APÓS IMERSÃO EM XIA, SP, SPA5, SPA10, SPA20 E SPA50 PELO TEMPO DE 15 SEGUNDOS.....77
FIGURA 42 – ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA O PEAD ANTES E APÓS IMERSÃO EM XIA, SP, SPA5, SPA10, SPA20 E SPA50 PELO TEMPO DE

15 SEGUNDOS (ESCALA AMPLIADA).....78
FIGURA 43 – MAPEAMENTO DE EDS DA SUPERFÍCE DO PEAD TRATADO COM SP POR 10 S: A) TODAS AS CAMADAS; B, C, D, E) CADA ELEMENTO QUÍMICO INDIVIDUALMENTE.....81
FIGURA 44 – MAPEAMENTO DE EDS DA SUPERFÍCE DO PEAD TRATADO COM SPA20 POR 10 S: A) TODAS AS CAMADAS; B, C, D, E) CADA ELEMENTO QUÍMICO INDIVIDUALMENTE.....82
FIGURA 45 - IMAGENS DE MEV DA SUPERFÍCIE DO PEAD:A)SEM TRATAMENTO; B) APÓS IMERSÃO EM SP; C) APÓS IMERSÃO EM SPA5; D) APÓS IMERSÃO EM SPA20.....83
FIGURA 46 – IMAGENS DE MEV DE SUPERFÍCIES DE PEAD TRATADAS COM: A) SP, B) SPA20 (MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX) E C) SP, D) SPA20 (MAGNIFICAÇÃO DE 20 KX).....84
FIGURA 47 – ESPECTRO RAMAN DE FILME DE TIO_2 DEPOSITADO SOBRE SUPERFÍCIE DE PEAD APÓS IMERSÃO EM SP POR 10 SEGUNDOS.....86
FIGURA 48 – ESPECTRO RAMAN DE FILME DE TIO_2 DEPOSITADO SOBRE SUPERFÍCIE DE PEAD APÓS IMERSÃO EM SPA20 POR 10 SEGUNDOS.....86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - VARIAÇÃO DOS ÂNGULOS DE CONTATO (WCA) DOS PE'S APÓS LIMPEZA E APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE XILENO (XI) E EM SOLUÇÃO DE XILENO ACRESCIDO DE ALCANO, A TEMPERATURA DE 110ºC.....63
TABELA 2 - VALORES DE WCA, RUGOSIDADE MÉDIA (R_A), E RUGOSIDADE MÉDIA QUADRÁTICA (R_Q) OBTIDAS PARA O PEBD, APÓS 10S DE IMERSÃO.....70
TABELA 3 - VALORES DE WCA, RUGOSIDADE MÉDIA (R_A), E RUGOSIDADE MÉDIA QUADRÁTICA (R_Q) OBTIDAS PARA O PEMD, APÓS 10S DE IMERSÃO 71
TABELA 4 - VALORES DE WCA, RUGOSIDADE MÉDIA (R_A), E RUGOSIDADE MÉDIA QUADRÁTICA (R_Q) OBTIDAS PARA O PEAD, APÓS 10S DE IMERSÃO 71
TABELA 5 – ESPESSURA DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE OS PE'S APÓS IMERSÃO EM SP E SPA20 POR 10 S.....72
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE PEAD TRATADA COM SP POR 10 SEGUNDOS, OBTIDA ATRAVÉS DE EDS.....79
TABELA 7 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE PEAD TRATADA COM SPA20 POR 10 SEGUNDOS, OBTIDA ATRAVÉS DE EDS.....80

LISTA DE SIGLAS

3D – Três Dimensões

A – Interface

A_{LV}, A_{SL}, A_{SV} – Interfaces entre sólido, líquido e vapor

Å – Ângstron, 10^{-10}m

AFM – *Atomic Force Microscopy*, Microscopia de Força Atômica

Alc – Alcano

ATR – *Attenuated Total Reflectance*, Refletância Total Atenuada

BR – *Branch*, ramificação

CAH – *Contact Angle Hysteresis*, Histerese angular

CB – Cassie-Baxter

CBD - *Chemical Bath Deposition*, Deposição por banho químico

CH – Tipo de ligação química

CVD - *Chemical Vapor Deposition,* Deposição Química por Vapor

Dip coating – Recobrimento por Imersão

Dynamic Sessile Drop – Gota séssil

et al. – e outros

f_S - Relação entre a área total da interface sólido-líquido e a área total das interfaces sólido-líquido e líquido-ar em uma área geométrica plana íntegra, paralela à superfície áspera

Fps – *Frames per second*, Quadros por segundo

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

h – Horas

J/m^2 – Joule/metro quadrado (energia por área)

Lactec - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento

LBL – *Layer by layer deposition*, Deposição de camada por camada ou Deposição camada a camada

MEV ou SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura, *Scanning Electron Microscopy*

min – Minutos

N/m – Newton/metro (força por unidade de comprimento)

nm – Nanômetro

NP – Nanopartícula

P.A. – Para Análise

PC - Policarbonato

PE – Polietileno

PEAD ou HDPE – Polietileno de Alta Densidade

PEBD ou LDPE – Polietileno de Baixa Densidade

PEMD – Polietileno de Média Densidade

PET – Politereftalato de etileno

PIPE - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

r – Fator de rugosidade

r_f - Proporção de rugosidade da fração

R – Raio do disco

R_a – Rugosidade média

R_q ou RMS – Rugosidade média quadrática

s – Segundos

SI – Sistema Internacional

Si- Silício

SiO_2 – Dióxido de silício

SP – Solução Padrão

SPA - Soluções contendo n-hexadecano (Solução Avançada)

T_m – Temperatura de fusão

Tilting Plate – Placa basculante

TiO_2 – Dióxido de titânio

UFPR – Universidade Federal do Paraná

V_2O_5 - Pentóxido de vanádio

WCA – *Water Contact Angle*, Ângulo de Contato da Água

XiA - Solução contendo apenas o solvente xileno e o alcano (hexadecano), na proporção de 90/10%v

XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios-X

ZnO – Óxido de zinco

LISTA DE ABREVIATURAS

ed. - Edição

Eq. - Equação

Inc. - Incorporação

Ref. - Referência

Trat. - Tratamento

LISTA DE SÍMBOLOS

@ - arroba

© - copyright

° - Graus (ângulo)

°C - Graus Celsius

θ - Ângulo de contato intrínseco ou de Young ou ângulo de contato “real”

θ_W* - Ângulo de contato de Wenzel aparente

θ_{CB}* - Ângulo de contato de Cassie-Baxter

θ_s - Ângulo de contato estático

θ_a - Ângulo de avanço

θ_r - Ângulo de recuo

γ - Tensão superficial

γ_{LV} - Tensão superficial na interface líquido- vapor

γ_{SL} - Tensão superficial na interface sólido-líquido

γ_{SV} - Tensão superficial na interface sólido-vapor

μm - Micrometro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 20
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
1.1.1 Cenário científico 20
1.1.2 Molhabilidade 25
1.1.2.1 Modelos de molhabilidade 28
1.1.2.2 Ângulos de contato e histerese 32
1.1.2.2.1 Ângulo de contato estático 33
1.1.2.2.2 Ângulo de contato dinâmico 33
1.1.2.2.3 Histerese 34
1.1.2.3 Transição entre os estados Wenzel e Cassie-Baxter 34
1.1.2.4 Tensão superficial e energia livre de superfície 35
1.1.3 Superfícies superhidrofóbicas 36
1.1.3.1 Superfícies superhidrofóbicas na natureza 36
1.1.3.2 Superfícies superhidrofóbicas artificiais 38
1.1.4 Polietileno 40
1.1.4.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) 44
1.1.4.2 Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) 44
1.1.4.3 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD OU LLDPE) 45
1.1.5 Dióxido de titânio (TiO_2) 46
1.1.6 Silano 47
2 OBJETIVOS 50
2.1 OBJETIVOS GERAIS 50
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 50
3 MATERIAIS E MÉTODOS 51
3.1 MATERIAIS 51
3.2 METODOLOGIAS 51
3.2.1 Confecção dos corpos de prova (CP) 51
3.2.2 Teste com xileno 52
3.2.3 Preparo das soluções 54
3.2.3.1 Solução Padrão (SP) 54
3.2.3.2 Solução avançada (SPA) 56
3.2.3.3 Solução Xileno-Alcano (XiA) 56

3.2.4 Revestimento por imersão (*dip coating*) 56
3.2.5 Caracterizações 57
3.2.5.1 Determinação dos ângulos de contato estáticos. 57
3.2.5.2 Determinação da rugosidade 58
3.2.5.3 Determinação da espessura do filme de TiO_2 formado 58
3.2.5.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada – FTIR-ATR 58
3.2.5.5. Microscopia eletrônica de varredura - MEV 59
3.2.5.6 Espectroscopia por dispersão de energia - EDS 59
3.2.5.7 Espectroscopia Raman 59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 60
4.1 TESTE COM XILENO 60
4.2 ÂNGULO DE CONTATO 61
4.3 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO FILME DEPOSITADO 69
4.3.1 Perfilometria óptica e microscopia de força atômica (AFM) 69
4.3.2 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR) 75
4.3.3 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) 79
4.3.4 Espectroscopia Raman 85
5 CONCLUSÕES 87
6 TRABALHOS FUTUROS 89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 90
APÊNDICE 1 – GRÁFICOS DE RUGOSIDADES (R_a) E (R_q) 99
APÊNDICE 2 – FTIR-ATR 103
ANEXO 1 – MAPAS DE EDS 106

1 INTRODUÇÃO

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 Cenário científico

Nesta revisão bibliográfica, constam descrições do estado da arte relativas a teoria e a resultados experimentais. Nem todas foram relevantes para este trabalho, notadamente na parte teórica. No entanto, estão presentes nesta dissertação para contextualização do assunto e também como um documento ou guia para ser seguido para estudos mais aprofundados.

Polímeros são importantes materiais em uma ampla gama de aplicações, tais como embalagens, revestimentos protetores, compósitos e eletrodomésticos e, mais recentemente, em materiais biológicos, dispositivos microeletrônicos e membranas de alto desempenho. Entre os polímeros sintéticos, as poliolefinas, como o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), estão entre os mais amplamente utilizados, devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas. Para aplicações em larga escala, destacam-se as propriedades dielétricas de importância crucial no setor de distribuição de energia elétrica. No entanto, por apresentarem superfície inerte, as poliolefinas não possuem propriedades de superfície importantes como capacidade de impressão, molhabilidade especial, rugosidade, lubricidade e permeabilidade seletiva, que são relevantes para o sucesso em aplicações específicas. [1]

Um dos grandes desafios atuais do setor elétrico na distribuição de energia consiste na fabricação de isoladores de cabos com propriedades superhidrofóbicas, pois, com isso, a água escorreria removendo a sujeira da superfície do isolador, que é um fator deletério para a característica isolante do equipamento [2]. Com a superfície superhidrofóbica são obtidas peças auto-limpantes, evitando-se ou reduzindo-se a necessidade de manutenção nas redes energizadas, uma vez que a conservação das mesmas representa aproximadamente 10% dos custos diretos de uma linha de distribuição e, indiretamente, trazem prejuízos ao setor elétrico no caso da interrupção no fornecimento de energia ou “apagões”. [3]

O polietileno (PE) é bastante utilizado em isolamento de cabos elétricos, pois apresenta alta resistência mecânica, térmica e ao envelhecimento, combinadas às

suas características dielétricas. A perda da hidrofobicidade em um isolador elétrico acarreta modificação na distribuição do campo elétrico. A poluição atmosférica, acumulando resíduos na superfície, juntamente com a umidade, incidência luminosa e variações de temperatura, induz uma distorção na distribuição do campo elétrico [3]. A grande demanda de PE como isolante elétrico torna importante o conhecimento e melhoria de seu desempenho, visando evitar em particular o trilhamento elétrico, prolongando a vida útil dos equipamentos em redes de distribuição de energia. [2]

As propriedades da superfície são de especial interesse, pois a interação de qualquer polímero com seu ambiente ocorre principalmente na superfície. A geração de superfícies tecnologicamente úteis, com interfaces desejadas, usando técnicas de modificação destas, tornou-se uma ferramenta importante para converter os polímeros usados em larga escala (“commodities”) em produtos de maior valor agregado. Nos últimos anos, numerosos avanços foram alcançados na alteração das propriedades químicas e morfológicas de superfície com mudanças insignificantes nas propriedades mássicas do polímero. [4]

A preparação de superfícies e filmes superhidrofóbicos requer uma combinação de rugosidade superficial e baixa energia livre de superfície, característica para cada material [5]. Dentre as várias metodologias existentes, a aplicação de recobrimento com nanopartículas (NP’s) de óxidos inorgânicos tem sido muito utilizada. Através do controle da topologia das superfícies sólidas, nanopartículas vêm sendo empregadas para desenvolver superfícies superhidrofóbicas, devido a sua característica de formarem aglomerados na superfície, aumentando a rugosidade e consequentemente, o ângulo de contato com a água. Dentre os óxidos inorgânicos, os óxidos metálicos como o óxido de zinco (ZnO), pentóxido de vanádio (V_2O_5), dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de silício (SiO_2) têm sido bastante aplicados, pois, além de conferirem superhidrofobicidade à superfície do material, esses compostos também são estáveis química e termicamente. [6-9]

Nanopartículas (NP’s) de dióxido de titânio (TiO_2) têm recebido especial interesse de pesquisadores por exibirem propriedades eletrônicas e ópticas que podem ser modificadas, possibilitando sua aplicação em muitos campos, como na fotocatálise, células solares e em aplicações biomédicas [10,11]. Superfícies superhidrofóbicas, a base de TiO_2, podem ser fabricadas através de dois tipos de abordagens: modificar uma superfície rugosa de TiO_2 com materiais de baixa energia

livre de superfície ou criar uma superfície de TiO_2 com uma morfologia especial, como por exemplo uma estrutura semelhante à da folha de Lótus [5]. De acordo com a literatura, ainda há campo de estudo para o desenvolvimento de métodos eficientes para a preparação de superfícies superhidrofóbicas baseadas em TiO_2 [11].

A modificação superficial de nanopartículas de TiO_2 é frequentemente conduzida por método físico ou químico. O método químico estabelece uma interação muito mais forte entre as NP's inorgânicas e a matriz. Os agentes de acoplamento de silano são geralmente empregados para realizar a modificação química. Os grupos hidrolisáveis se ligam às partículas inorgânicas através de agentes de acoplamento de silano. Após a formação da ligação, os grupos funcionais de organosilano formam uma camada hidrofóbica na superfície das NP's inorgânicas. [12]

As publicações encontradas na literatura científica e em patentes descrevem pesquisas em uma ampla gama de substratos poliméricos e aplicações potenciais usando uma extensa variedade de técnicas de modificação [13]. Apesar da ampla literatura sobre modificação superficial de polímeros, constantes esforços têm sido dispendidos para desenvolver técnicas com o mínimo de falhas e máxima precisão a fim de se obter materiais com propriedades e arquiteturas de superfície desejadas. As expectativas sobre materiais inteligentes são a principal força motriz que move a pesquisa na área de modificação de superfície. [4]

Para descrever o estado da arte relativo ao aumento da hidrofobicidade empregando nanopartículas, restringindo-se somente a superfícies poliméricas, os seguintes avanços, listados a seguir, foram os mais significativos:

Emprego de técnica de revestimento por imersão para criar superfícies superhidrofóbicas transparentes em diferentes substratos (vidro, policarbonato (PC) e poli(metacrilato de metila) (PMMA)), usando múltiplos tipos de NP's (SiO_2, ZnO e óxido de índio estanho – ITO). [14].

Preparação de superfície superhidrofóbica por deposição rotacional (*spin coating)* de solução de NP's de SiO_2 funcionalizadas com trimetilsiloxano (TMS-SiO_2) sobre uma camada de poliuretano pré-revestida (PU). [15].

Desenvolvimento de método para preparar revestimentos de substrato antirefletivos e superhidrofóbicos usando uma suspensão de NP's de sílica hidrofóbica e precursor de sílica catalisada por ácido na atmosfera ambiente. Os revestimentos exibiram superhidrofobicidade e excelente propriedade auto-limpante mesmo após

contaminação por óleo. O revestimento pode ser pulverizado em vários substratos, incluindo vidro, tereftalato de polietileno (PET), policarbonato (PC) e poli (metacrilato de metila) (PMMA). [16]

Obtenção de tecido auto-limpante através da tecelagem de fios de nanofibra de fluoreto de polivinilideno/polietilenoglicol/dióxido de silício (PVDF/PEG/SiO_2), que foi fabricado usando eletrodeposição conjugada. [17]

Fabricação de revestimentos transparentes, estáveis e superhidrofóbicos através de imersão simples de poli(tereftalato de etileno) (PET) e vidro em uma mistura de partículas de sílica coloidal (SCPs) e nanopartículas de sílica reticulada com dietoxidimetilsiliano (DDS-SNPs). [18]

Tratamento de polipropileno (PP) e poliestireno (PS) com plasma de radiofrequência (RF) ou micro-ondas de tetrafluoreto de carbono (CF_4). [19]

Cultivo de nanohastes de ZnO em microfibras de tecido de poli(tereftalato de etileno) (PET) por método de semeadura para desenvolver superhidrofobicidade. As nanohastes foram modificadas com octadeciltrimetoxisilano (ODS) por dois métodos: deposição de solução e deposição de vapor. [20]

Preparo de membranas de nanocompósitos contendo NP's de poliamida (PA) e TiO_2. A PA foi polimerizada por meio de uma reação interfacial entre as soluções de m-fenil diamina (MPD) aquosa e de cloreto de trimesil orgânico (tricloreto de 1,3,5-benzeno-tricarbonilo, TMC). As NP's de TiO_2 foram pré-dispersas em fase orgânica para ajudar o confinamento do mesmo dentro das cadeias poliméricas da PA. [21]

Um método simples de revestimento de nanocompósitos em amostras de polipropileno (PP) moldadas por injeção, através de imersão em uma única etapa em xileno contendo NP's de TiO_2 funcionalizadas com trimetoxipropil silano. Alternativamente, as amostras de PP foram mergulhadas em uma mistura de NP's funcionalizadas e grãos (*pellets*) de PP dissolvidos. [22]

Analogamente, foram produzidas superfícies superhidrofóbicas de PP após um simples processo de imersão. As amostras de PP foram revestidas com NP's de dióxido de titânio previamente funcionalizadas com trimetoxipropil silano (TMPSi). Água, etanol ou xileno foram utilizados como solventes nas suspensões de nanopartículas. [8]

Sendo o polietileno amplamente utilizado em vários equipamentos do setor elétrico, seria de se esperar um enfoque maior em tentativas de conferir

superhidrofobicidade a este polímero. No entanto, o levantamento bibliográfico mostrou que existem relatos de abordagens para produzir superfícies superhidrofóbicas de poliolefinas que consideram polipropileno (PP), mas praticamente não há informações sobre o assunto empregando o polietileno, em particular, a partir de NP's de TiO_2. Para o PE, as abordagens encontradas na literatura incluem controle da cristalização [23,24], moldagem [25-27] tratamento com plasma [28-30,94], graftização induzida por irradiação (*photografting)* [31,32], laminação de um gabarito [33], gravação (*etching*) [34], método de pressão [35,36], moldagem [37].

Em relação ao recobrimento de PE com nanopartículas para a mesma finalidade, a literatura é bastante escassa, tendo sido encontrados somente os relatos de utilização de NP's de TiO_2, descritos a seguir: desenvolvimento de um processo baseado em micromoldagem térmica com auxílio de NP's de TiO_2 para criar uma superfície superhidrofóbica estável de polietileno [38]; um método de laminação para fabricar superfícies de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) e TiO_2 exibindo superhidrofobicidade, molhabilidade reversível induzida por UV e propriedades auto-limpantes [33]; preparação de um tecido superhidrofóbico primeiro criando-se fibras de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) com plasma de ar, seguido por um método de crescimento de TiO_2 *in situ* [39].

A grande maioria dos métodos existentes para aumento da hidrofobicidade em materiais se enquadra em uma das duas categorias descritas anteriormente: (1) emprego de um material de baixa energia de superfície ou (2) métodos para adaptar a microtextura dos revestimentos. A metodologia utilizada neste estudo engloba as duas classes acima mencionadas e visa ao aumento da hidrofobicidade do material com particular interesse para aplicação em isoladores elétricos.

A motivação do presente trabalho foi desenvolver um método de modificação da superfície do PE de modo a conferir a maior hidrofobicidade possível, através do recobrimento com NP's de TiO_2 funcionalizadas com silano. Tomou-se como base o procedimento apresentado na ref. 8, relativo a polipropileno (PP), como ponto de partida para o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de PE. Modificações foram introduzidas, como o emprego de um alcano de cadeia longa, objetivando a redução da energia superficial das NP's e o aumento da aderência das mesmas ao substrato polimérico. Optou-se pelo método de imersão (*dip coating*) por ser um

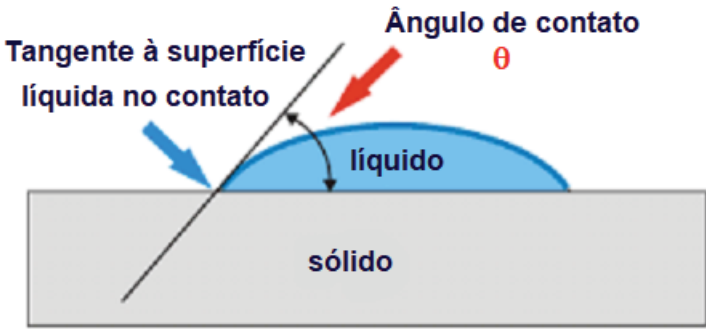
processo simples e de baixo custo, sendo facilmente adaptável a escalas maiores, podendo ter aplicação industrial.

1.1.2 Molhabilidade

Molhabilidade é uma propriedade fundamental das superfícies sólidas, que representa um importante papel na nossa vida diária. Há alguns anos, um maior interesse entre os pesquisadores pelo estudo de superfícies funcionais com molhabilidade especial foi observado, com particular atenção às superfícies superhidrofóbicas, devido às suas propriedades auto-limpantes, antiaderentes, anti-contaminantes e anticorrosivas. O comportamento de uma gota de líquido em uma superfície sólida depende principalmente de duas propriedades dominantes: a energia superficial, determinada pela natureza química da camada molecular de fronteira do sólido considerado, e a rugosidade da superfície. Numerosos estudos confirmaram que a combinação de rugosidade hierárquica (associação de rugosidade em micro e nanoescala), juntamente com valores baixos de energia livre de superfície, leva à fabricação de superfícies superhidrofóbicas. [5,40]

A molhabilidade refere-se à tendência de um líquido espalhar-se ou não sobre a superfície. Quando esse líquido é a água, as propriedades de molhabilidade são definidas pelos termos hidrofóbico (ou hidrofobicidade) e hidrofílico ou (hidrofilicidade). Uma superfície repelente à água é hidrofóbica, enquanto uma superfície que se molha facilmente é dita hidrofílica. O fenômeno de molhabilidade de uma superfície é complexo e diversos parâmetros podem influenciá-lo, como a natureza química do material, rugosidade superficial, heterogeneidade da superfície, entre outros. A Figura 1 apresenta uma ilustração esquemática do ângulo de contato formado entre um líquido e a superfície de um sólido. [41]

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO ENTRE UM LÍQUIDO E UMA SUPERFÍCIE SÓLIDA.

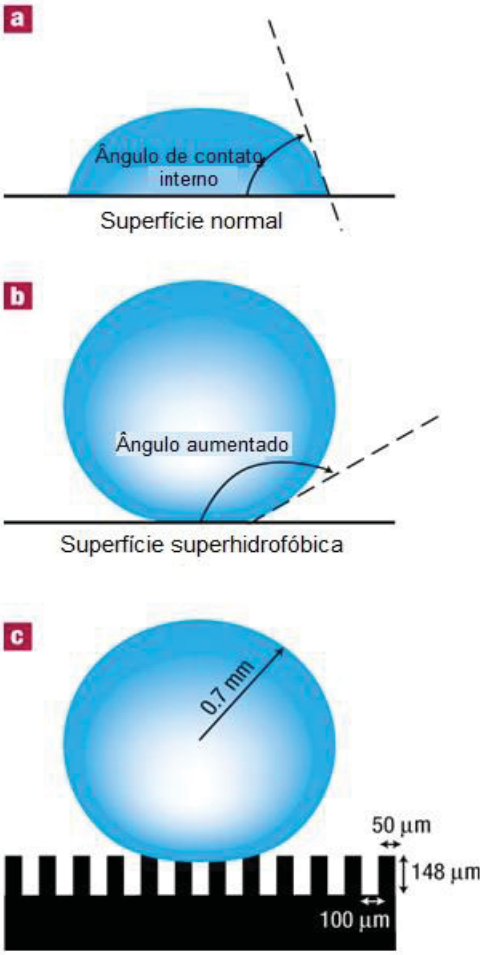


FONTE: Adaptado de *ramé-hart instrument co, Information on Contact Angle* (2017). [42]

Quanto maior o ângulo de contato, menor é a proporção da área superficial de uma gota de líquido em contato com uma superfície sólida. Superfícies hidrofílicas são facilmente umedecidas pela água, possuem alta tensão superficial e apresentam ângulo de contato (WCA, *water contact angle*) entre 0º e 90º. Uma superfície é dita hidrofóbica quando é repelente à água, e possui baixo nível de molhabilidade, baixa tensão superficial e WCA entre 90º e 180º. Para ser considerada superhidrofóbica, o ângulo de contato entre a água e a superfície deve ser maior ou igual a 150º (WCA ≥ 150º). Nesse tipo de superfície, uma gota d'água mantém um formato completamente esférico, deslizando facilmente sobre a mesma. Superfícies que apresentam ângulos de contato inferiores a 10º (WCA ≤ 10º) são denominadas superhidrofílicas. A Figura 2 apresenta um desenho de uma gota sobre uma superfície hidrofílica e sobre uma superfície hidrofóbica. [43-50]

As teorias que interpretam os fenômenos de molhabilidade são principalmente focadas nos modelos de Young, de Wenzel e de Cassie-Baxter (Figura 3). Com base nessas teorias, entendeu-se que a energia da superfície ou a estrutura da superfície (rugosidade) podem influenciar o ângulo de contato das gotículas de líquido em superfícies sólidas. No entanto, as equações correspondentes a cada modelo não são suficientes para explicar satisfatoriamente os mecanismos do fenômeno da molhabilidade, apesar de ainda serem úteis. [43-50]

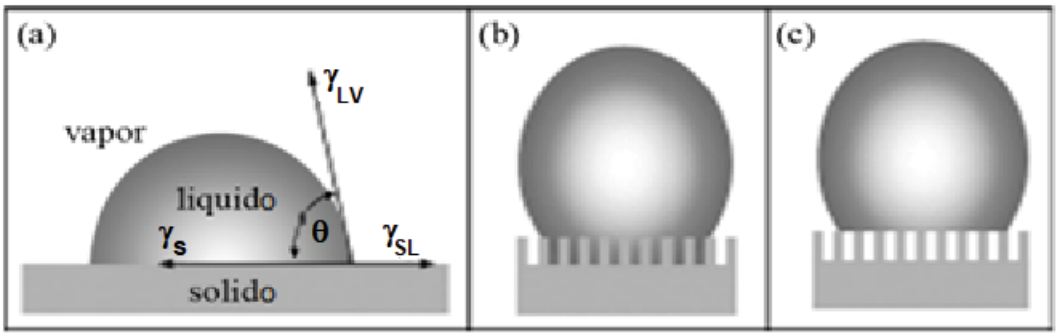
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DE UMA GOTA D'ÁGUA SOBRE (A) UMA SUPERFÍCIE HIDROFÍLICA, (B) UMA SUPERFÍCIE SUPERHIDROFÓBICA E (C) UMA SUPERFÍCIE RUGOSA, NO MODELO DE MOLHABILIDADE DE CASSIE-BAXTER (GOTA DE FAQUIR).



FONTE: Adaptado de QUÉRÉ, David. (2002).[44]

Embora alguns trabalhos de pesquisa tenham sido realizados para estudar a molhabilidade em superfícies superhidrofóbicas, algumas questões sem solução ainda persistem. Por exemplo, ainda não é totalmente conhecido como e quando um estado úmido estável pode ser alcançado. [43-50]

FIGURA 3 - COMPORTAMENTO DE UMA GOTA DE LÍQUIDO SOBRE UMA SUPERFÍCIE RUGOSA: (A) MODELO DE YOUNG, (B) MODELO DE WENZEL E (C) MODELO DE CASSIE-BAXTER.



FONTE: LATTHE et al. (2012). [48]

1.1.2.1 Modelos de molhabilidade

O ponto de partida para os modelos de molhabilidade é definido pela equação de Young, obtida para uma gota séssil, ou seja, uma gota fixa e imóvel em uma superfície ideal, rígida, homogênea, plana e inerte. A gota entra em contato com seu substrato em forma de um disco de raio R, onde as três fases do sistema coexistem, e a chamada linha de contato trifásica é formada, como mostrado na Figura 4, abaixo. O líquido encontra o sólido a um ângulo de contato θ. Cada interface forma uma linha de contato de modo a minimizar a área de superfície correspondente, equilibrando as tensões superficiais na direção do movimento potencial, de forma a produzir uma relação atribuída a Young, como mostrado na Eq. 1: [43-51]

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

Onde γ é a tensão superficial que indica a energia por unidade de superfície da interface. A equação de Young relaciona o ângulo de contato intrínseco θ (ângulo de contato de Young) com as tensões interfaciais (energias), sendo γ_{SV} a tensão superficial na interface sólido-vapor, γ_{SL} a tensão entre sólido-líquido e γ_{LV} a tensão entre líquido-vapor. No entanto, como as condições de superfícies reais variam, na prática, a maioria das hipóteses em relação aos ângulos de contato não pode ser totalmente explicada pela equação de Young. Foi então que Wenzel propôs uma equação relativa ao ângulo de contato introduzindo o fator rugosidade da superfície (r) além das energias de superfície: [109]

$$r = \frac{\cos \theta_W^*}{\cos \theta} \qquad \text{Eq.2}$$

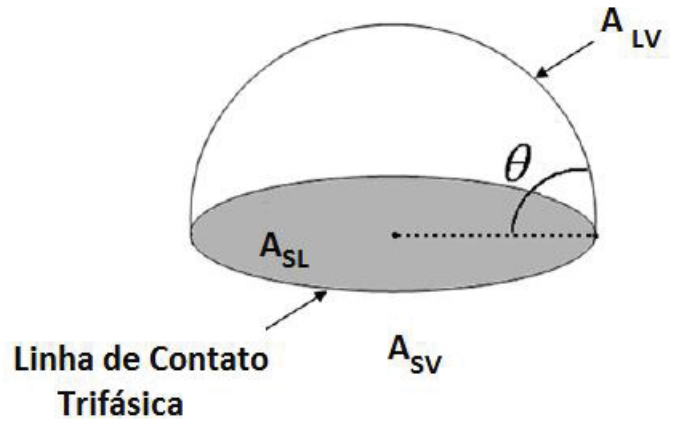
Dessa forma, a equação de Wenzel pode ser escrita como: [43-51]

$$r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos \theta_W^* \qquad \text{Eq.3}$$

Onde θ_w^* é o ângulo de contato de Wenzel aparente, que mede o ângulo de contato aparente influenciado pela rugosidade das superfícies sólidas, “r” corresponde ao "fator de rugosidade", também referido como a relação da área da rugosidade da superfície real (área superficial + área ocupada pela rugosidade) em relação à superfície geométrica (área sem levar em consideração a rugosidade da superfície). A equação reformada de Wenzel, em relação a Equação 3, é normalmente escrita da seguinte forma: [43-51]

$$\cos \theta_w^* = r \cos \theta \qquad \text{Eq. 4}$$

FIGURA 4 - UMA GOTA DE LÍQUIDO MOSTRANDO O ÂNGULO DE CONTATO Θ EM EQUILÍBRIO COM TRÊS INTERFACES.



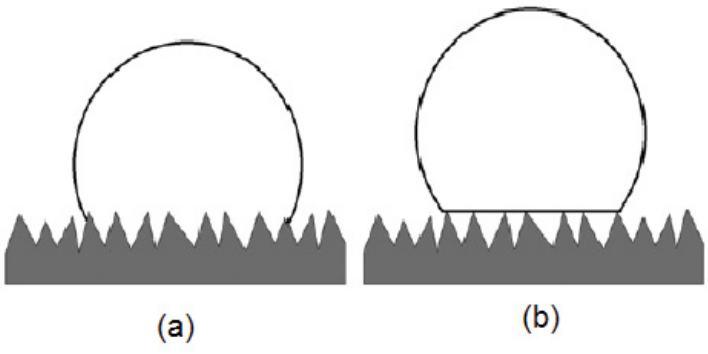
NOTA: A letra 'A' indica as interfaces, bem como suas áreas de contato. SV, SL e LV correspondem às interfaces entre sólido, líquido e vapor, respectivamente.
FONTE: Adaptado de YAN e BARTHLOTT (2011). [43]

A equação de Wenzel pressupõe que a água penetra nos sulcos causados pela rugosidade da superfície e, portanto, a equação de Wenzel está relacionada ao regime de molhabilidade homogêneo. O ângulo de contato “aparente" de Wenzel θ_w^* difere do ângulo "real" θ, porque a observação criteriosa de uma superfície áspera

sempre revelaria o ângulo de contato "real" em qualquer elemento que pudesse ser considerado como regular e plano. Deste modo, a medida dos ângulos de contato pode ser considerada relativamente arbitrária, pois se poderia prosseguir com esse argumento para dimensões moleculares ou atômicas. Para fins práticos, é possível ter uma separação razoável de superfícies em 'lisa' e 'áspera'. A equação de Wenzel afirma que a molhabilidade pode ser melhorada pela rugosidade da superfície para uma superfície hidrofílica, pois como a água penetra nos sulcos, a hidrofilicidade seria aumentada, ao passo que a hidrofobicidade seria diminuída. [43-51]

Em geral, existem dois tipos de estados de molhabilidade estáveis, chamados estado de molhabilidade homogêneo e estado de molhabilidade heterogêneo, e os estados metaestáveis entre eles. Enquanto a equação de Wenzel é aplicável ao regime de molhabilidade homogêneo, a equação de Cassie-Baxter corresponde ao regime de molhabilidade heterogêneo. Se a rugosidade da superfície for ilustrada como pilares ou protrusões, os esquemas bidimensionais desses estados de molhabilidade podem ser ilustrados na Figura 5. Assim, um estado homogêneo corresponde ao fato de que a gota de líquido penetra nas ranhuras da rugosidade [Figura 5a] e a equação de Wenzel é aplicada. Um estado heterogêneo indica que as bolhas de ar estão presas dentro das ranhuras debaixo do líquido [Figura 5b] e a equação de Cassie-Baxter (CB) seria mais adequada.

FIGURA 5 - OS ESTADOS DE MOLHABILIDADE HOMOGÊNEO (A) E HETEROGÊNEO (B).



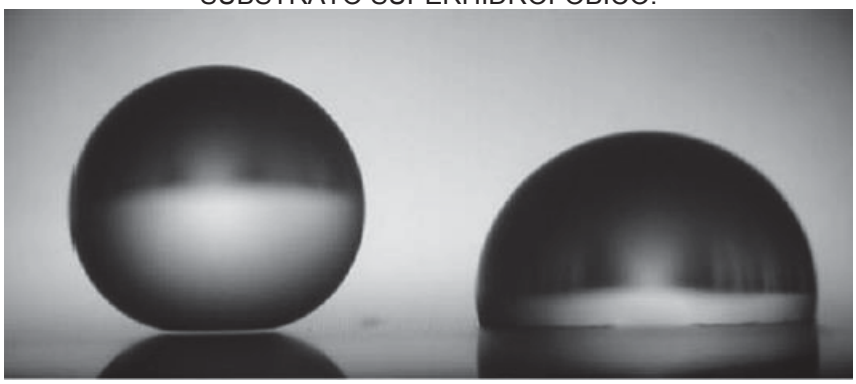
NOTA: No estado (a) aplica-se a teoria de Wenzel, e no (b) a teoria da Cassie-Baxter.
FONTE: Adaptado de ROACH et al. (2008). [52]

No estado heterogêneo, o líquido entra em contato com o sólido apenas na parte superior das protrusões em uma fração denotada como ϕ_S, que é a relação entre a área total da interface sólido-líquido e a área total das interfaces sólido-líquido e

líquido-ar em uma área geométrica plana íntegra, paralela à superfície áspera. Se houvesse apenas ar presente entre o sólido e o líquido, o ângulo de contato seria de 180°. O ângulo de contato θ* de uma gota de "faquir" (Figura 6, esquerda) é causado pelo sólido e pelo ar, e isso gera a seguinte equação: [43-51]

$$\cos\theta^{*} = \phi_s \cdot \cos\theta - (1-\phi_s) \qquad \text{Eq.5}$$

FIGURA 6 - GOTAS DE ÁGUA MILIMÉTRICAS (DE MESMO VOLUME) DEPOSITADAS SOBRE UM SUBSTRATO SUPERHIDROFÓBICO.



NOTA: O estado heterogêneo (esquerda) e o estado homogêneo (direita) podem coexistir.
FONTE: CALLIES (2005). [53]

A Eq. 5 explica a rugosidade multicamada e é mais adequada para a estrutura superficial hierárquica, que é morfologicamente mais próxima do modelo de superfícies superhidrofóbicas naturais. Assim, compreende-se que tanto a rugosidade da superfície quanto a sua estrutura (morfologia) pode ter impacto sobre o valor dos ângulos de contato e, portanto, sobre os estados de molhabilidade. Se o ângulo de contato intrínseco de uma superfície repelente à água é fixo para um material específico, será a maneira de preparar as superfícies que irá determinar a molhabilidade das mesmas. [43-51]

Em resumo, a equação de Young fornece a teoria básica para o fenômeno de molhabilidade em superfícies lisas ideais. A equação de Wenzel é válida se a superfície estiver homogeneamente molhada, enquanto a equação de CB se aplica a um estado heterogêneo. No estado de Wenzel, as gotas de água tocam a superfície em um modo de contato úmido sem qualquer movimento, mesmo que a superfície seja inclinada verticalmente ou virada de cabeça para baixo. No estado de Cassie, as gotas de água adotam um modo de contato não molhado na superfície sólida e podem rolar facilmente devido à sua baixa aderência à superfície. [43-51,55]

As teorias aqui descritas rapidamente são uteis, mas não suficientes para descrever completamente os fenômenos de molhabilidade em superfícies sólidas. [43]

1.1.2.2 Ângulos de contato e histerese

A medição do ângulo de contato é a ferramenta mais fundamental, precisa e significativa para determinar a molhabilidade de uma superfície. Uma vez que é muito difícil obter informações detalhadas de uma superfície sólida por qualquer outra técnica, a medida do ângulo de contato sólido/líquido/vapor (S/L/V) emerge como um dos métodos mais sensíveis de determinação [4]. A base da técnica de ângulo de contato é o equilíbrio de três planos, que existe no ponto de contato na interface sólido/líquido/vapor. Este equilíbrio é normalmente considerado em termos de tensão superficial e interfacial ou de energias superficiais e interfaciais livres. O contato é regido pelo equilíbrio de forças no limite trifásico e é definido pela equação de Young [55].

A maioria dos líquidos ao molhar uma superfície sólida exibe um ângulo de contato. Um ângulo de contato em um sistema estático pode ser medido no equilíbrio. A maioria das superfícies possui composição heterogênea e não é perfeitamente lisa e a molhabilidade de tal superfície pode atingir o equilíbrio ou permanecer em um estado metaestável. No caso de uma superfície ideal, a adição ou remoção de um pequeno volume de líquido da gota resultará no avanço ou recessão da mesma e o ângulo de contato retornará ao seu valor de equilíbrio. No caso de uma superfície que possua rugosidade e heterogeneidade, há um atraso no movimento da gota de líquido em resposta à adição ou remoção do liquido. Esse fenômeno é denominado histerese. Para descrever um estado superhidrofóbico, deve-se medir tanto o ângulo de contato estático (WCA, *water contact angle*), quanto o ângulo de contato dinâmico (CAH, *contact angle hysteresis*) entre o líquido e a superfície sólida. Para um material ser considerado superhidrofóbico, ele deve apresentar um ângulo de contato entre a sua superfície e a gota d'água igual ou superior a 150º. Para uma superfície ser auto-limpante, ela deve apresentar um valor de histerese (diferença entre os ângulos de contato com a água de avanço e de recuo) igual ou menor a 10º. Valores baixos de histerese fazem com que a gota deslize com facilidade para fora da superfície, até mesmo com pequenos ângulos de inclinação. Em um estado superhidrofóbico estável, o ângulo de contato estático deve ser o mais alto possível, e o CAH o menor possível. Caso contrário, o estado de molhabilidade alcançado pode mudar para um outro estado diferente. [43-55]

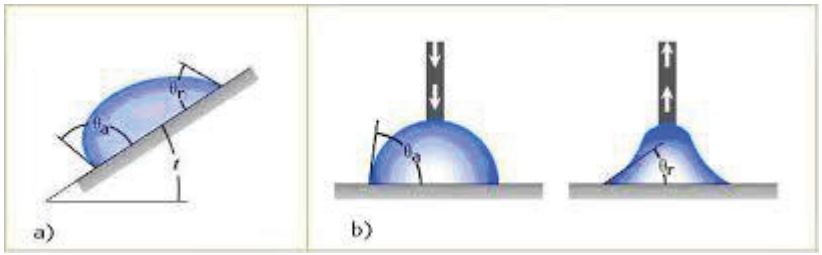
1.1.2.2.1 Ângulo de contato estático

Quando uma gota de líquido se encontra em repouso na superfície de um sólido e há um gás em contato com ambos, as forças atuantes nas interfaces devem estar em equilíbrio e o ângulo formado entre a gota e a superfície é denominado de ângulo de contato estático (WCA ou θ_s). [54,57]

1.1.2.2.2 Ângulo de contato dinâmico

Gotas, em uma superfície sólida inclinada, apresentam dois ângulos diferentes, o ângulo de avanço (θ_a) e o ângulo de recuo (θ_r). Estes ângulos também são obtidos ao se adicionar ou remover um pequeno volume de líquido da gota. O ângulo de avanço é o ângulo interno da gota entre a superfície sólida inclinada e a gota, na parte inferior da mesma (Figura 7) ou o ângulo de contato formado como resultado da adição de líquido. O ângulo de recuo é o ângulo interno entre a superfície sólida inclinada e a gota, na parte mais elevada da gota (Figura 7) ou o ângulo formado pela remoção do líquido. [41,43,45,47,54,57]

FIGURA 7 - ÂNGULO DE AVANÇO, θ_A, E ÂNGULO DE RECUO, θ_R MEDIDOS: (A) PELA INCLINAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA GOTA OU (B) PELO INCREMENTO E SUCÇÃO DE LÍQUIDO NA GOTA.



NOTA: A histerese angular é uma medida de superhidrofobicidade dinâmica, dada pela diferença entre o ângulo de avanço, θ_a, e o ângulo de recuo, θ_r.
FONTE: Adaptado de *ramé-hart instrument co, Information on Contact Angle* (2017). [42]

Se o ângulo de recuo for zero ($\theta_r = 0$), a superfície é considerada totalmente molhada e há a formação de um filme líquido quando o mesmo se move ao longo da superfície sólida inclinada. A relação entre os ângulos de avanço, de recuo e de contato estático é estabelecido em $\theta_r \leq \theta_s \leq \theta_a$. [41,43,45,47,54,57]

1.1.2.2.3 Histerese

A diferença entre os ângulos de avanço e de recuo, quando na iminência do deslocamento da gota devido à inclinação da superfície é denominada histerese angular (CAH). Os ângulos de avanço e de recuo podem ser medidos pelos métodos do prato basculante (*Tilting Plate*) (Figura 7a) ou da gota séssil dinâmica (*Dynamic Sessile Drop*) (Figura 7b). [57]

1.1.2.3 Transição entre os estados Wenzel e Cassie-Baxter

Na maioria dos casos, o estado de molhabilidade não se exibe muito claramente quando um alto ângulo de contato é desenvolvido. Os estados de Wenzel e Cassie-Baxter podem ser ambos adequados para superfícies superhidrofóbicas. Em geral, o CAH no estado CB é normalmente menor do que no estado Wenzel e, portanto, o estado CB é mais estável. Há uma aparente diferença entre esses dois estados. Se o CAH é relativamente grande, uma transição ocorre, e isso torna a molhabilidade menos estável ou metaestável. Na realidade, o modo de contato sólido/líquido mudará do estado Cassie para o estado Wenzel sob certas condições de pressão, impacto ou vibração das gotículas. [43,45,47,56]

Koishi et al. (2009) demonstraram que os dois estados podem coexistir em uma superfície nanopilar[49]. Eles mostraram a evidência de simulação do estado Wenzel/Cassie coexistindo em gotículas de água sobre uma superfície hidrofóbica com pilares. Geralmente, existe uma altura crítica do pilar além da qual as gotas de água nas superfícies hidrofóbicas com pilares podem estar no estado biestável Wenzel/Cassie, dependendo da localização inicial das gotículas. [58]

Quando se trata de uma superfície hidrofóbica, o ângulo de avanço pode ser maior que 90° e ângulo de recuo inferior a 90°. De modo geral, esses estados não são 100% superhidrofóbicos ou hidrofóbicos, pois os ângulos de avanço e recuo podem alterar os estados de molhabilidade. Essa alteração no modo de molhabilidade pode ser atribuída à distribuição incoerente e não homogênea das propriedades estruturais e químicas ao longo superfície. Esses fatores, incluindo as propriedades estruturais e químicas e mesmo a força adesiva, podem causar a histerese de ângulos de contato e a fixação das gotículas de líquido. [59]

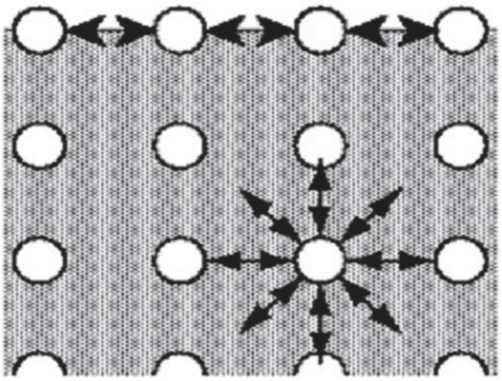
1.1.2.4 Tensão superficial e energia livre de superfície

Embora a tensão superficial seja definida como a energia livre por unidade de área, pode também ser igualmente compreendida como a força por unidade de comprimento, que é medida em N/m. A energia livre de superfície é uma característica importante de toda superfície ou interface. Em um material, existem ligações químicas entre as moléculas e para que sejam quebradas é necessário aplicar uma certa quantidade de energia. As moléculas que não possuem interações no lado da superfície têm energia maior (potencial) do que aquelas que participam das interações dentro do volume. Esta energia adicional causada pela maior energia é chamada de energia livre de superfície ou de interface e é medida nas unidades de energia por área, ou seja, no sistema SI, J/m^2. A Figura 8 representa as forças de atração entre as moléculas de um corpo. As moléculas na superfície estão com metade das suas interações atrativas não completadas, ou não “satisfeitas”. As forças em desequilíbrio para as moléculas na superfície levam a uma energia adicional. Essa energia livre adicional na superfície é conhecida como energia de superfície. Esta é a razão fundamental por trás dos líquidos ajustando suas formas para expor a menor área possível. [4,47,53,60]

Termodinamicamente, os conceitos de tensão superficial, força de tensão superficial, densidade de energia superficial e energia livre de superfície são diferentes. No entanto, esses conceitos, quando aplicados ao estudo de superfícies superhidrofóbicas ou superhidrofílicas, são numericamente equivalentes uns aos outros quando a temperatura e a pressão são consideradas constantes. Deve-se assumir que não há adsorção nas interfaces também. Essa é a condição ideal para a suposição de que a tensão superficial é equivalente à energia livre da superfície [110].

Para uma superfície superhidrofóbica, a área seca deve ter uma energia superficial mais baixa do que a área em contato com a gota. E uma gota sobre uma superfície superhidrofóbica assume espontaneamente uma forma a mais esférica possível a fim de minimizar sua energia. Desse modo, a superfície líquido-ar se define. A rugosidade da superfície pode regular o efeito da energia da superfície, atuando como um amplificador. Por isso, em superfícies de mesma rugosidade, uma gota de líquido forma um alto ângulo de contato na superfície de baixa energia e um baixo ângulo de contato na superfície de alta energia. [53,60]

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DAS FORÇAS DE ATRAÇÃO ENTRE AS MOLÉCULAS EM UM MATERIAL.



FONTE: Adaptado de https://science.nasa.gov (2017).

1.1.3 Superfícies superhidrofóbicas

De acordo com as equações de Wenzel e CB, a rugosidade da superfície e a sua estrutura desempenham um papel significativo na obtenção de altos ângulos de contato. Além disso, em virtude das descobertas relacionadas à superfície das folhas de lótus, foram iniciadas pesquisas inspiradas na biologia a fim de compreender e projetar superfícies repelentes à água. Tal empreendimento abrange a investigação de superfícies naturais com rugosidade complexa e alta hidrofobicidade. A pesquisa inclui não apenas plantas, mas também animais. Ademais, com o conhecimento e as tecnologias adquiridas, é possível desenvolver artificialmente superfícies superhidrofóbicas com base em abordagens biomiméticas, relacionadas ao aprendizado da natureza. [51,59,61]

1.1.3.1 Superfícies superhidrofóbicas na natureza

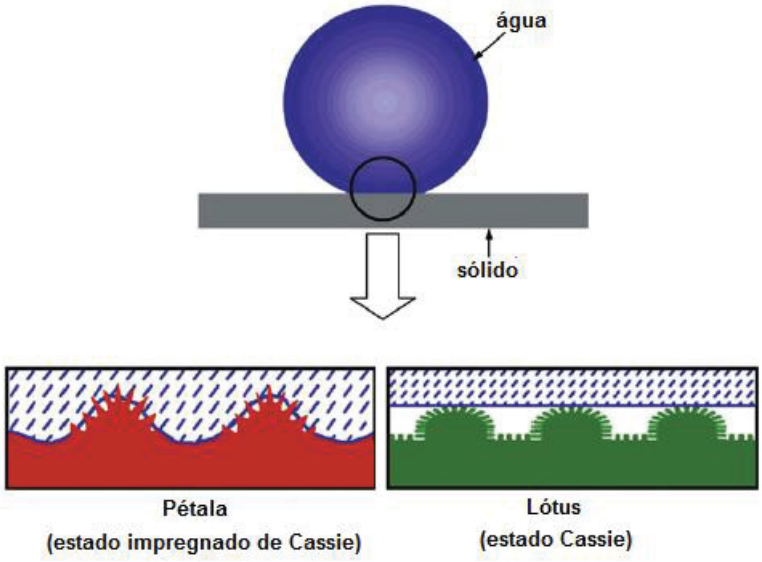
A superhidrofobicidade é encontrada na natureza em diversos animais e plantas, como, por exemplo, na flor de Lótus, cujas folhas são micro e nanoestruturadas, dificultando a fixação da molécula de água, fazendo com que ela deslize pela superfície, apresentando características auto-limpantes; no gecko (pequeno réptil, espécie de lagartixa), cujos pés possuem micro e nanoestruturas hierárquicas que conferem superaderência, permitindo ao mesmo locomover-se em paredes e tetos; na aranha d'água, cujas pernas são cobertas por uma grande quantidade de minúsculos pelos (*microsetae*), separados por nano-sulcos, que lhe possibilita caminhar sobre as águas, dentre outros.[5,62,92,93]

Os trabalhos preliminares de Barthlott e Neinhuis deram início às pesquisas de superfícies superhidrofóbicas inspiradas pela natureza. A cutícula da planta é um material composto por ceras hidrofóbicas, com estrutura superficial apresentando diversos níveis hierárquicos (combinação de 2 camadas, ou mais, em diferentes tamanhos). Observou-se que a forma com que a estrutura superficial está organizada tem grande influência na molhabilidade de materiais sólidos. É essencial ressaltar que a cutícula da superfície e suas ceras são importantes para a molhabilidade da superfície, dobrando a cutícula ou formando cristais de cera tridimensionais na superfície da planta. [40,43,62]

Assim sendo, verificou-se que superfícies naturais com estrutura hierárquica e rugosidade são capazes de apresentar superhidrofobicidade significativa, não apenas em plantas, mas também em animais.

Diferente do efeito lótus, há também o chamado efeito pétala. Esse efeito retrata o fenômeno em que uma gota d'água sobre a superfície de uma pétala de rosa apresenta um formato esférico, mas não se desloca sobre a superfície mesmo quando a pétala é virada de cabeça para baixo. Isso ocorre porque a configuração distinta na microestrutura da superfície na pétala de rosa causa uma molhabilidade dinâmica diferente da observada nas folhas de Lótus. Quando uma gota d'água molha a superfície da pétala, o filme líquido impregna a rugosidade, molhando, porém, apenas as ranhuras entre os pilares, deixando os "platôs" secos, formando o que é conhecido como estado impregnado de Cassie, ilustrado na Figura 9. As dimensões das micro e nanoestruturas hierárquicas encontradas nas superfícies das pétalas são maiores que as encontradas nas folhas de lótus. No regime de molhabilidade de impregnação de Cassie, as gotas d'água entram nos "grandes" sulcos da pétala, mas não nos "pequenos". [63,64]

FIGURA 9 - FIGURA ESQUEMÁTICA DE UMA GOTA D'ÁGUA EM CONTATO COM UMA PÉTALA DE ROSA E COM UMA FOLHA DE LÓTUS.



Fonte: Adaptado de YAN e BARTHLOTT (2011). [43]

Isso explica porque as gotículas d'água depositadas sobre as micropapilas ficariam agarradas à superfície da pétala, apresentando um alto CAH mesmo que a superfície seja virada de cabeça para baixo. [63,64]

Assim, os mecanismos das superfícies superhidrofóbicas naturais não são os mesmos entre si em todos os aspectos. No entanto, a característica comum a todas as superfícies com tais propriedades é a estrutura hierarquicamente organizada em micro e nanoescala. [40,41,43,63,64]

1.1.3.2 Superfícies superhidrofóbicas artificiais

Pesquisadores vêm tentando imitar as estruturas superficiais existentes na natureza a fim de transferir as propriedades desejadas aos materiais desenvolvidos. As superfícies superhidrofóbicas artificiais são fabricadas com base nas inspirações da folha de lótus, empregando dois tipos de abordagens: criando estruturas hierárquicas (micro e nanoestruturas) em substratos hidrofóbicos, ou modificando quimicamente uma superfície estruturada hierarquicamente com um material de baixa energia livre de superfície. Assim, vários métodos podem ser usados para construir micro e nanoestruturas em superfícies. [52,65]

Fica evidente que a maioria das superfícies superhidrofóbicas naturais mencionadas possui rugosidade acentuada e estrutura complexa organizada

hierarquicamente em micro e nanoescala. Essas superfícies foram utilizadas como modelos pelos pesquisadores a fim de recriar a superhidrofobicidade nos materiais. Pode-se produzir este tipo de morfologia em diferentes materiais, através de diversas técnicas. As teorias de Wenzel e Cassie-Baxter também têm apontado que uma superfície áspera é essencial para melhorar a hidrofobicidade e a hidrofilicidade. [66,67]

A seleção da técnica para modificação superficial tem grande relevância, uma vez que as restrições impostas pela metodologia determinarão as propriedades finais do produto obtido. Dentre as metodologias existentes, a aplicação de recobrimento com nanopartículas (NP's) de óxidos inorgânicos tem sido muito utilizada [7,8] e foi a abordagem escolhida para o desenvolvimento deste trabalho.

Uma rápida descrição de alguns métodos é apresentada a seguir:

Abordagens *top-down*

A abordagem *top-down* é uma terminologia geral usado em microeletrônica para se referir à fabricação de materiais e dispositivos por métodos que envolvam esculpir, moldar ou usinar materiais a granel com ferramentas e lasers. Para a geração de superfícies superhidrofóbicas, podem ser utilizadas técnicas de impressão e modelagem que envolvem litografia, uso de réplicas (*templates*) e tratamentos com plasma. A característica comum da litografia e do *template* é que eles geralmente precisam de uma peça mestra e um substrato de réplica, enquanto que um tratamento com plasma é de alguma forma relacionado com fazer uma gravação na superfície. Essas tecnologias não são necessariamente independentes umas das outras, mas, pelo contrário, podem ser usadas como uma combinação para criar uma superfície superhidrofóbica. [4,7,8,22,47]

Abordagens (*bottom-up)*

Contrariamente à abordagem *top-down*, os métodos *bottom-up* envolvem a construção (ou o design) de objetos maiores e mais complexos por meio da integração de blocos de construção ou componentes menores. A abordagem *bottom-up* envolve muitas vezes automontagem e auto-organização. A automontagem é um método de integração onde os componentes se agrupam espontaneamente em solução ou em fase gasosa até atingir uma estrutura estável de energia mínima. As técnicas *bottom-up* para a preparação de superfícies superhidrofóbicas incluem métodos de deposição química, tais como deposição química de banho (CBD, *chemical bath deposition*),

deposição química de vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) e deposição eletroquímica, deposição camada a camada (LBL, *layer-by-layer*) via montagem eletrostática, montagem coloidal, métodos sol-gel, ligação de hidrogênio, síntese química, *spray*, *spin* ou *dip coating*, entre outros. As vantagens da abordagem *bottom-up* são o controle molecular da química, da composição, e até mesmo da espessura dos produtos. No entanto, é difícil prever as propriedades hidrofóbicas até a última etapa. [4,7,8,22,47]

Combinação das abordagens *top-down* e *bottom-up*

A combinação das abordagens *bottom-up* e *top-down* pode apresentar as aparentes vantagens de ambas as técnicas. É particularmente útil na criação de arquiteturas com duas escalas de rugosidade, semelhante à estrutura da folha de lótus. Os métodos de combinação geralmente consistem em duas etapas. Normalmente, a primeira etapa é a abordagem *top-down* para a criação de uma superfície áspera e o segundo passo é o processo *bottom-up* para a criação da rugosidade fina. No entanto, alguns métodos de combinação não mostram necessariamente um processo distinto em duas etapas. Por exemplo, a separação de fases envolve a moldagem de filme fino e a subsequente separação de fases, controlando as condições ambientais. Exemplos de combinação das duas abordagens são as técnicas de “fiação elétrica” (*electrospinning)* e de separação de fases. [4,7,8,22,47]

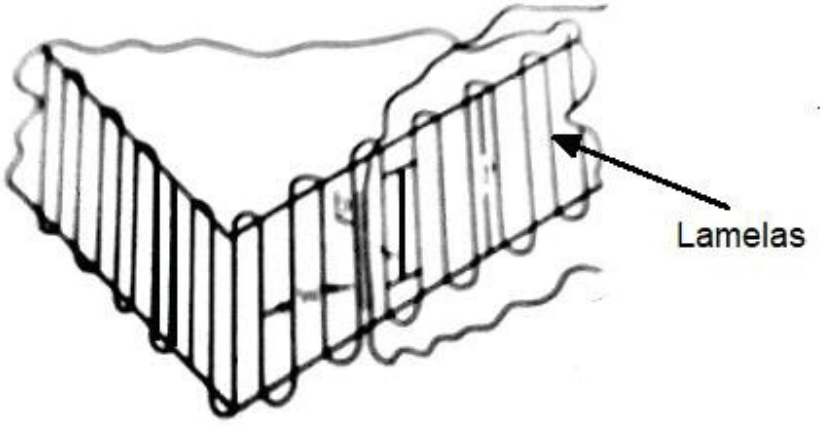
No presente trabalho foi utilizada a metodologia *bottom up.*

1.1.4 Polietileno

O polietileno (PE) é um polímero parcialmente cristalino, obtido pela polimerização do etileno, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Os cristais de PE apresentam estruturas em forma de plaquetas planares ou pirâmides ocas (Figura 10). Essas plaquetas recebem o nome de lamelas. As lamelas, menores unidades cristalinas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal, dobradas em zig-zag. A altura das lamelas é denominada de período de dobramento. O plano de dobramento do PE necessita de 5 átomos de carbono, ou seja, a cada 5 sequências metilênicas, a cadeia muda a sua direção. A Figura 11 mostra um esquema do topo de um cristal de PE, onde as linhas curvas representam as regiões de dobramento. A

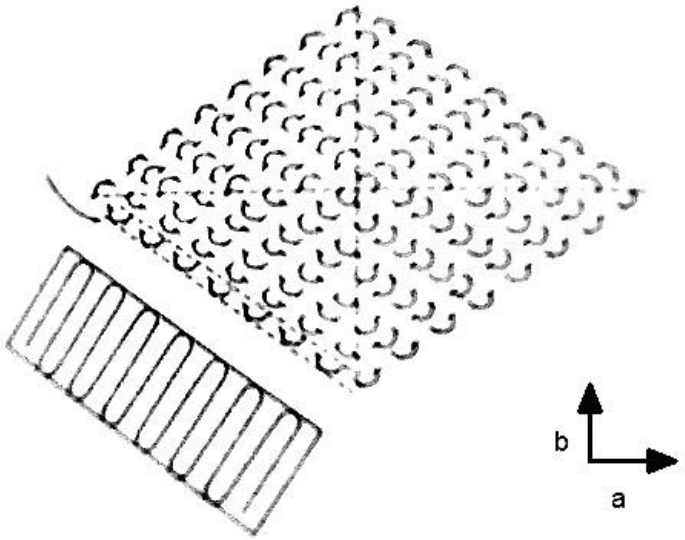
Figura 12 apresenta uma visão lateral do plano de dobramento, com as imperfeições que podem surgir durante o processo de cristalização. [1,68]

FIGURA 10 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM MONOCRISTAL DE POLIETILENO.



Fonte: Adaptado de Akcelrud (2007). [68]

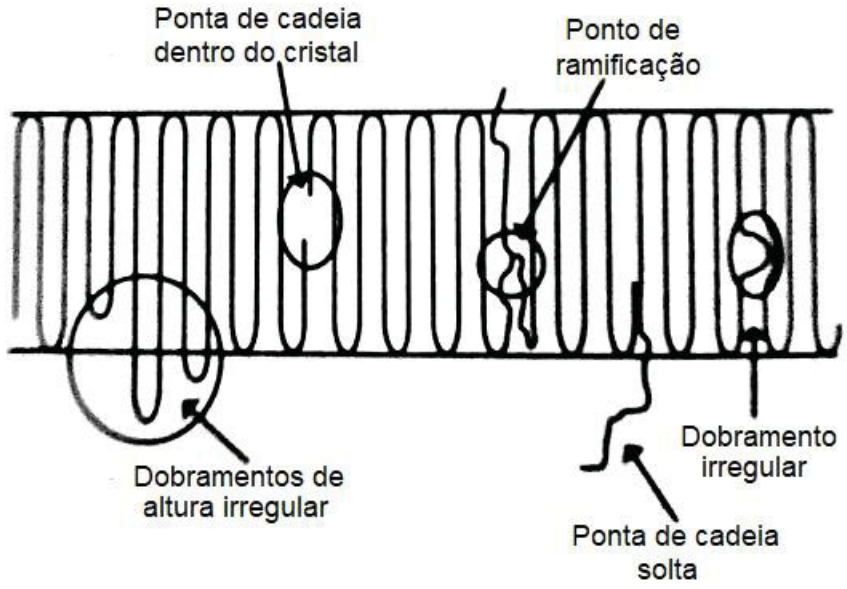
FIGURA 11 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EMPACOTAMENTO DAS CADEIAS DOBRADAS EM UM MONOCRISTAL.



Fonte: Akcelrud (2007). [68]

O grau de cristalinidade do PE é determinado pelo o grau de ramificação. As ramificações podem ser longas ou curtas e com diferentes espaçamentos, dependendo do processo de polimerização empregado (Figura 13). Essas cadeias laterais inibem a cristalização e plastificam internamente o polímero, portanto, quanto maior o grau de ramificação, menor a interação molecular e menor a cristalinidade do material. [1,68-71]

FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM PLANO DE DOBRAMENTO MOSTRANDO AS IMPERFEIÇÕES QUE PODEM OCORRER NA ESTRUTURA.



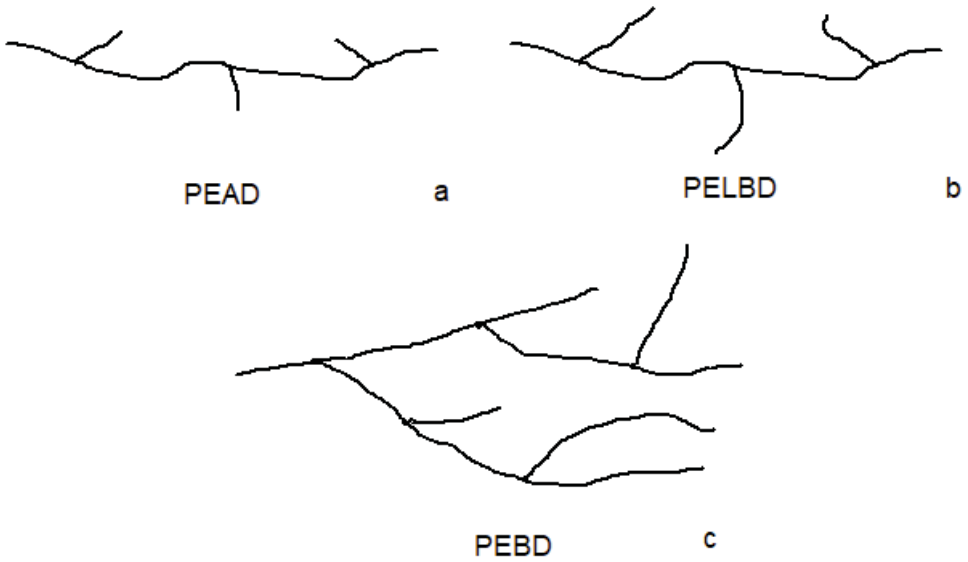
Fonte: Akcelrud (2007). [68]

Os PE's em estudo foram obtidos a partir da cristalização do fundido. Quando um polímero cristalizável é resfriado, há a formação de núcleos cristalinos com posterior crescimento dos mesmos. As cadeias se dobram, formando as lamelas. Entretanto, uma grande quantidade de cadeias se liga aos núcleos de qualquer forma e em qualquer direção.

O grau de cristalinidade de um polímero obtido dessa forma varia entre um valor mínimo até cerca de 90%. Monocristais podem ser obtidos em condições muito especiais em laboratório, e são importantes para a compreensão dos materiais comuns. O grau de cristalinidade é o fator determinante da densidade, e é o diferencial entre os diversos tipos de PE. A figura 14 apresenta um esquema da morfologia molecular de um esferulito, onde se pode verificar que o material amorfo fica alojado entre as fitas lamelares de um esferulito ou entre os próprios esferulitos. [1,68-71]

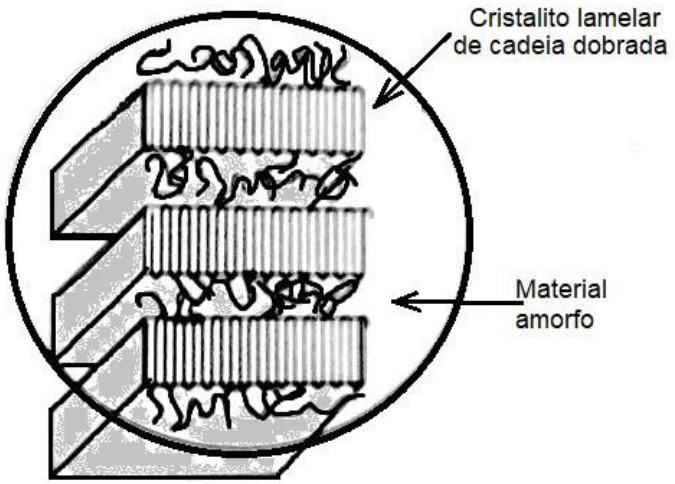
Os PE's são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Não são tóxicos em condições normais, podendo ser utilizado em embalagens para produtos alimentícios e farmacêuticos. Em temperaturas abaixo de 60ºC, são praticamente insolúveis em solventes orgânicos comuns. [72-76]

FIGURA 13 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO: A) LINEAR; B) POUCO RAMIFICADO; C) MUITO RAMIFICADO.



Fonte: A autora (2017).

FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MORFOLOGIA DE UM ESFERULITO.



Fonte: Adaptado de Akcelrud (2007). [68]

O PE possui uma superfície não polar, não porosa e inerte. Por este motivo, os adesivos não podem se ligar química ou mecanicamente às superfícies de polietileno não tratadas. Uma vez que o polietileno é relativamente inerte para a maioria dos solventes, a cimentação por solvente também não pode ser utilizada. Para a ligação a si próprio ou a outros materiais, deve ser utilizado um método de

preparação de superfície adequado. Existem várias técnicas de tratamento de superfície adequadas para este fim, incluindo métodos químicos. [1,4,54]

Atualmente, os PE's são descritos mais apropriadamente como polietilenos ramificados e polietilenos lineares. [1,71]

São cinco tipos diferentes de PE's produzidos, dependendo das condições da reação e do sistema catalítico usado:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD OU LLDPE)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)
- Polietileno de ultrabaixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

1.1.4.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)

Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50-60%), com temperatura de fusão (T_m) entre 110 e 115ºC. O PEBD contém cadeias ramificadas, apresentando em média 3 ramificações longas e entre 20 a 30 ramificações curtas como metila, etila, butila e amila para cada 1000 átomos de carbono da cadeia (Figura 13-c). É obtido em processo de alta pressão, usando peróxidos como iniciador. [1,68,74-78]

O PEBD apresenta alta resistência ao impacto e à água, boa tenacidade, alta flexibilidade, estabilidade, baixa permeabilidade à água, boa processabilidade e excelentes propriedades dielétricas. [1,68,74-78]

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção, sendo utilizado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, embalagens para alimentos, produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras. [1,68,74-78]

1.1.4.2 Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)

O que diferencia os processos de polimerização de etileno sob alta pressão e sob baixa pressão é o tipo de sistema iniciador empregado. Os catalisadores empregados para a polimerização sob pressões próximas à pressão atmosférica foram descobertos por Ziegler e Natta. O primeiro sistema de catalisadores com

resultados satisfatórios foi uma combinação de trietil-alumínio e tetracloreto de titânio. Existem outros processos que empregam outros tipos de catalisadores, como o processo Phillips, que emprega catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina. [22,68,75]

O PEAD é linear, não possuindo ramificações longas, apenas curtas (Figura 13-a). PEAD obtido pelo processo Ziegler apresenta, em média, de 5 a 7 etilas para cada 1000 átomos de carbono, enquanto o polímero formado pelo processo Phillips possui cerca de 3 metilas ao longo da cadeia. Este baixo teor de ramificações possibilita um maior empacotamento macromolecular e consequentemente, maior cristalinidade e densidade. [22,68,69,75]

As propriedades elétricas são muito pouco afetadas pela densidade, mas as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pela massa molar, pelo teor de ramificação, da estrutura morfológica e pela orientação. [69]

Devido ao efeito da massa molar na cinética de cristalização, na cristalinidade final e no caráter morfológico da amostra, este parâmetro tem grande influência sobre as propriedades do PEAD. O seu efeito depende de sua extensão. Um aumento na quantidade de ramificações reduz a cristalinidade e provoca uma variação das características mecânicas, pois aumenta o alongamento na ruptura e reduz a resistência à tração. A orientação das cadeias poliméricas também afeta as propriedades mecânicas do polímero. [22,68,71,75]

PEAD é insolúvel nos solventes conhecidos, à temperatura ambiente. Solventes como o xileno causam um efeito de inchamento do polímero. Sob altas temperaturas, PEAD se dissolve em alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Em processos químicos sob alta temperatura, em meio inerte ou no vácuo, há a ruptura e/ou a formação de ligações cruzadas nas cadeias poliméricas. O oxigênio ataca as macromoléculas, sob altas temperaturas, reduzindo seu peso molecular e, sob baixas temperaturas, pode ocorrer degradação foto-oxidativa. [76]

O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente.

1.1.4.3 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD OU LLDPE)

Intermediariamente, situa-se o PELBD, também chamado de polietileno de média densidade (PEMD), que apresenta ramos laterais mais curtos e em maior grau

que o PEAD (Figura 13-b). As ramificações de cadeia curta têm influência sobre a morfologia, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração porque a estrutura ramificada de algumas regiões da molécula impede um arranjo ordenado das cadeias. As ramificações de cadeia longa têm maior influência sobre a reologia do fundido devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos [76]. Verificou-se que o PELBD é mais cristalino que o PEBD devido ao baixo teor de ramificações curtas e à ausência de ramificações longas [68]. As ramificações de cadeia curta controlam a cristalinidade dos polímeros e a morfologia dos cristais. O PELBD, com suas cadeias lineares de baixo grau de ramificações curtas, apresenta melhores propriedades mecânicas, melhores características ópticas e maior temperatura de fusão que o PEBD. [64,71]

A cristalinidade do PELBD é maior que a do PEBD e muito menor que a do PEAD. Essa maior cristalinidade, aliada a linearidade das cadeias poliméricas, são o que conferem ao PELBD melhores propriedades mecânicas sem diminuir suas características ópticas. [76,78]

As características descritas dos principais tipos de polietileno são determinantes para suas propriedades químicas e físicas, que diferem em larga escala. Da mesma forma são importantes para a morfologia de superfície de cada um, e este fato será abordado na sequência, já que foram usados neste trabalho três tipos diferentes do polímero.

1.1.5 Dióxido de titânio (TiO_2)

A incorporação de nanopartículas (NP's) em superfícies de materiais estruturais é um método para funcionalizar essas superfícies a fim de se obter uma ampla gama de aplicações potenciais, como absorventes ópticos, elementos catalíticos, armazenamento magnético, marcadores biológicos entre outros. Dentre as NPs utilizadas, os nanocristais de TiO_2 são o material mais promissor devido à sua estabilidade química, fácil controle de tamanho e forma, largo *band gap* (banda proibida, ou diferença energética entre estados fundamental e excitado) e baixo custo. Devido à alta relação superfície/volume, as propriedades intrínsecas das NPs de TiO_2 levaram à exploração em muitos campos, como na fotocatálise, células solares e em aplicações biomédicas. [59,80-91]

O dióxido de titânio (TiO_2) é a substância mais amplamente empregada no mundo como pigmento branco [82] (Figura 15). Por ser quimicamente estável, ter custo relativamente baixo e apresentar comprimento de onda de absorção 365 nm, torna-se interessante para diversas aplicações como no melhoramento do brilho, opacidade e alvura na indústria de tintas. [83]

FIGURA 15 – DIÓXIDO DE TITÂNIO.

Fonte: A autora

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatásio (tetragonal), rutilo (tetragonal) e bruquita (ortorrômbica). Estas formas de TiO_2 podem ser encontradas na natureza em minerais naturais ou podem ser sintetizadas, sendo que apenas as fases anatásio e rutilo são produzidas comercialmente. O anatásio e bruquita são fases metaestáveis que se transformam exotérmica e irreversivelmente para o rutilo (polimorfo termodinamicamente estável). Devido às diferenças na energia superficial, as fases anatásio e a bruquita são mais estáveis do que a fase rutilo em tamanho nano, e a fase anatásio é mais estável do que a fase bruquita em tamanhos ainda menores (geralmente abaixo de 15-30 nm). A transformação de fase anatásio-rutilo não se dá em uma temperatura de transição definida por não haver um equilíbrio de fase envolvido. Sendo assim, a transformação de fase anatásio-rutilo ocorre sobre uma extensa faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175ºC. [84-88]

1.1.6 Silano

Silano, também chamado de hidreto de silício, é qualquer um de uma série de compostos covalentemente ligados contendo apenas os elementos de silício e hidrogênio. Os silanos são análogos estruturais dos hidrocarbonetos saturados (alcanos), mas são muito menos estáveis. Estes compostos contêm ligações simples

Si-H e Si-Si. O silício possui orbitais de valência **d** vazios, o que faz com que a química dos silanos seja bem diferente da dos compostos correspondentes de hidrocarbonetos. O termo silano é ampliado para incluir compostos nos quais qualquer ou todos os átomos de hidrogénio foram substituídos por outros átomos ou grupos de átomos, como no tetraclorossilano, SiCl4. A instabilidade dos silanos resulta da reatividade da ligação silício-hidrogênio. [87]

Os silanos podem conter ainda outros átomos, como oxigênio, em cadeia lateral, apresentando a seguinte estrutura química genérica,

$$R_n\text{-Si-}(R'X)_{(4-n)}$$

onde R é um alcóxi, X representa uma organofuncionalidade e R' é uma ponte de alquila (ou espaçador de alquila) que liga o átomo de silício e a organofuncionalidade. [60]

Todos os silanos queimam ou explodem em contato com o ar, e são decompostos por soluções alcalinas com a formação de hidrogênio e sílica hidratada. Após o aquecimento, os silanos se decompõem em hidrogênio e silício; eles reagem com os halogêneos ou halogenetos de hidrogênio para formar silanos halogenados, e com olefinas para formar alquilsilanos. [87]

Os silanos organofuncionais são excelentes agentes de acoplamento pois podem criar adesão interfacial na superfície de várias fases. Os agentes de acoplamento de silano são utilizados numa vasta gama de aplicações devido à sua capacidade única de ligar polímeros com materiais diferentes, tais como óxidos inorgânicos. A ligação assim formada tem boa resistência inicial exibe excelente retenção de força mesmo após o envelhecimento ambiental severo. A matéria siliciosa ou o metal podem estar na forma de fibras, enchimentos em partículas ou estruturas maciças. [95,96]

Os silanos foram inicialmente utilizados para acoplar compósitos plásticos reforçados com cargas inorgânicas, como a fibra de vidro [54]. A aplicação de agentes de acoplamento de silano para promover ligação conduziu a propriedades físicas melhoradas de materiais compósitos. A eficácia do acoplamento depende da interação entre a organofuncionalidade do silano e a matriz plástica, particularmente em termos de compatibilidade, emaranhamento físico e até formação de ligação covalente. [60]. Atualmente, o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) são as matrizes mais utilizadas. Os diferentes graus de ramificação, cristalinidade e polimerização das

cadeias também são fatores determinantes que influenciam a eficácia do acoplamento. [54]

O organosilano é um material híbrido inorgânico/orgânico, que tem sido sistematicamente aplicado em diferentes materiais para modificar suas superfícies. Com o surgimento de nanomateriais e nanocompósitos, o organosilano como modificador de superfície recebeu um grande interesse na pesquisa, já que a maioria dessas aplicações exige que as nanopartículas sejam quimicamente estáveis, de tamanho uniforme e bem dispersas no meio em que sejam adicionadas [96,97].

Durante a modificação da superfície ocorre primeiramente a hidrólise de silanos em silanóis, seguida da reação de condensação entre os silanóis e grupos hidroxílicos de superfície no substrato. A formação de ligações covalentes M-O-Si-C (M de partícula) ou ligações de hidrogénio (M-OH e HO-Si-C) entre diferentes grupos moleculares de grupos silano e OH na superfície da partícula é o processo químico chave da modificação da superfície. [97]

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho visa à modificação superficial do polietileno (PE) através do recobrimento com TiO_2 funcionalizado com alcóxi-silano visando a obtenção de superfície com propriedades superhidrofóbicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Funcionalização eficiente das NP's de TiO_2;
- Utilização da técnica de recobrimento por imersão (*dip-coating*) para efetuar o revestimento de diversos tipos de polietileno com camada superhidrofóbica;
- Definir as condições ótimas de processamento, como temperatura e tempo de imersão para obtenção de superhidrofobicidade;
- Utilizar um novo componente para aperfeiçoar os resultados alcançados, no caso alcano de cadeia média.
- Definir a melhor proporção solução padrão-alcano para obtenção de superhidrofobicidade no material em estudo;
- Caracterização do polímero antes e após o tratamento a fim de avaliar as alterações promovidas pela camada de TiO_2 formada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

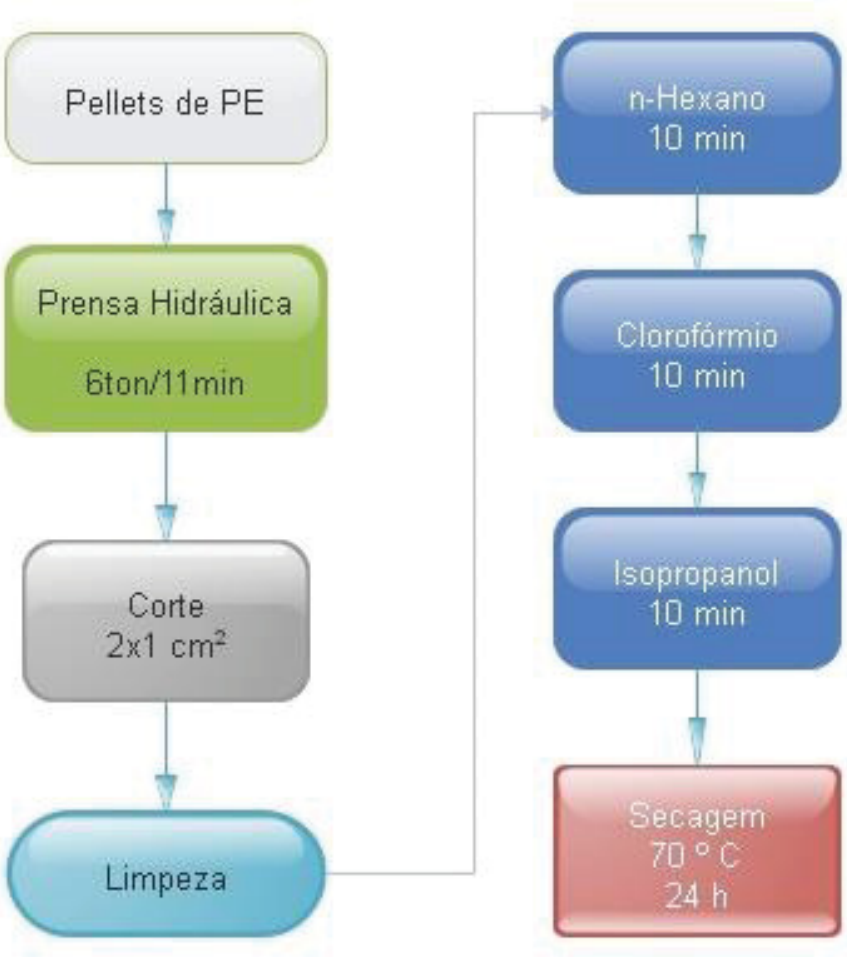
Placas de polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de média densidade (PEMD) da Braskem, confeccionadas e fornecidas pelo LACTEC. Dióxido de titânio (TiO_2) em pó, com tamanhos de partículas em torno de 21 nm e grau de pureza ≥ 99,5% da Aldrich. Foram utilizadas soluções de trimetóxi-propil-silano (TMPSi) com grau de pureza de 97% da Aldrich, p-xileno com grau de pureza de 99% da Acros Organics, n-hexano da Neon, clorofórmio com grau de pureza de 99,8% da Neon, álcool isopropílico da Biotec e n-Hexadecano da Biotec. Todos os solventes adquiridos possuem grau PA e foram usados sem tratamento posterior.

3.2 METODOLOGIAS

3.2.1 Confecção dos corpos de prova (CP)

As placas de PEAD, PEBD e PEMD foram confeccionadas a partir de grãos (*pellets*) dos PE's, moldadas (6 ton ,11 min) em prensa hidráulica Schulz-PHS 15, resfriadas a temperatura ambiente e recortadas nas dimensões de 2x1 cm^2. As placas foram então lavadas para a remoção de possíveis impurezas. Para a limpeza foram realizados banhos de 10 minutos em ultrassom com hexano, clorofórmio e isopropanol em sequência. As placas foram então secas em estufa à vácuo por 24h a temperatura de 70^oC. A Figura 16 apresenta um fluxograma esquematizando a confecção dos corpos de prova (CP).

FIGURA 16 – FLUXOGRAMA DA CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.

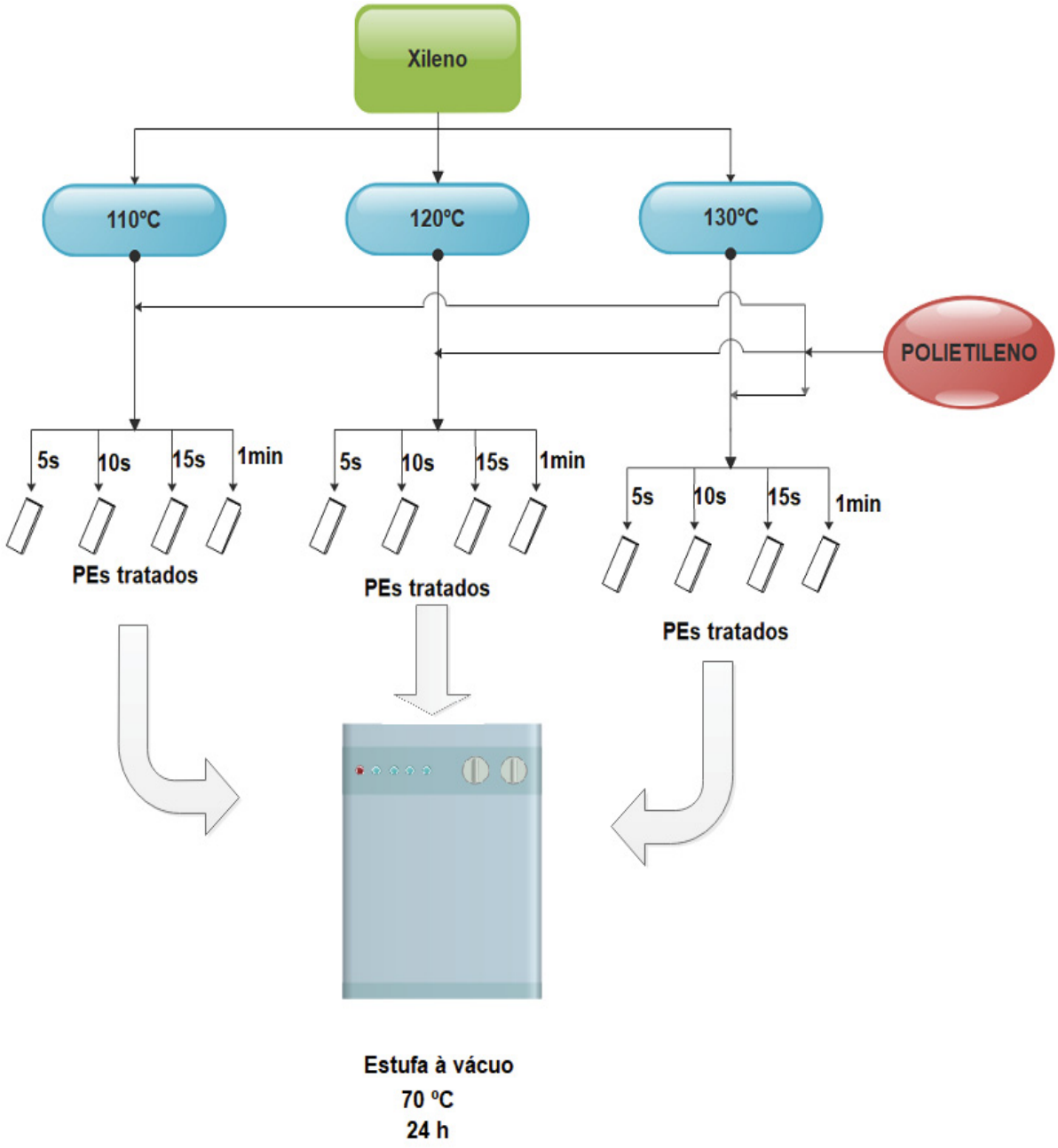


Fonte: A autora (2017).

3.2.2 Teste com xileno

Os corpos de prova foram tratados, através de imersões em xileno puro, em temperaturas de 110º, 120º e 130º C pelos tempos de 5s, 10s, 15s e 1min. A Figura 17 mostra um fluxograma representativo da metodologia utilizada para a realização do teste com xileno.

FIGURA 17: FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA UTILIZADA PARA O TESTE COM XILENO.



Fonte: A autora (2017).

Um esquema representativo da realização do teste com xileno pode ser observado na Figura 18.

FIGURA 18 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO TESTE COM XILENO.

Fonte: A autora (2017).

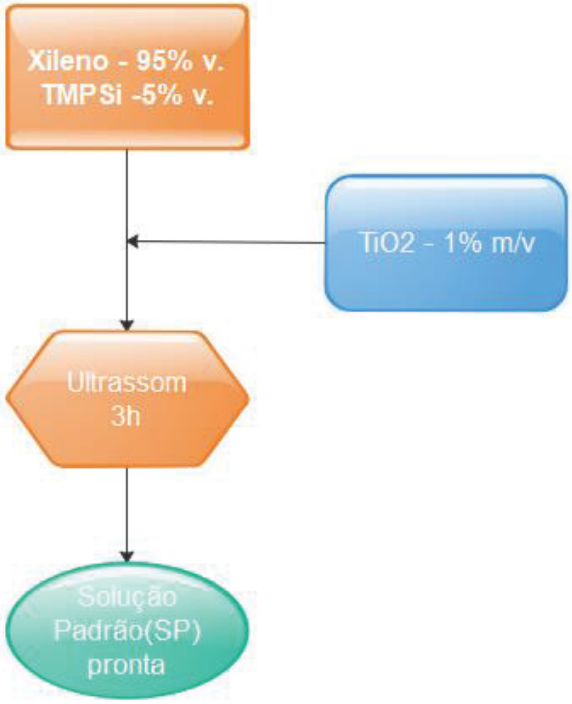
3.2.3 Preparo das soluções

A denominação “soluções” refere-se ao material resultante da adição das NP’s à fase liquida, obtendo-se a rigor uma dispersão coloidal de aspecto leitoso. Foi usado o termo solução com a finalidade de simplificar a denominação desses materiais.

3.2.3.1 Solução Padrão (SP)

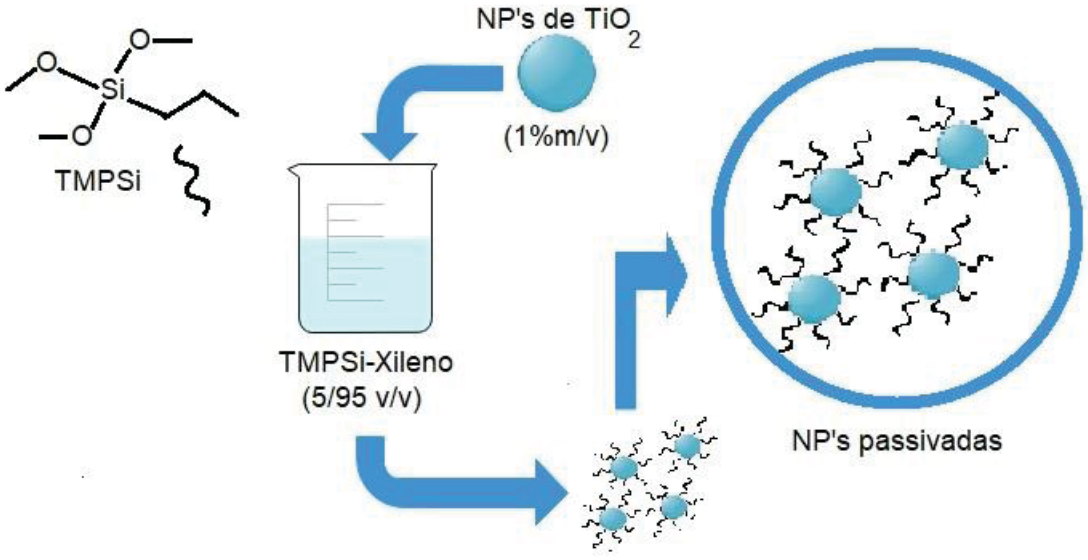
O ponto de partida para o preparo da solução foi o método apresentado por CHAGAS e WEIBEL (2014) [16]. Foram colocados xileno e trimetoxipropil-silano em um béquer, na proporção de 95/5%v/v. A essa mistura adicionou-se TiO_2, na proporção de 1%m/v. Foi utilizada para pesagem uma balança analítica marca Shimadzu, modelo AUW 220D, com precisão de $\pm$ 0,1 mg. A solução formada foi, então sonicada, em um ultrassom da marca Unique, modelo MaxiClean1400A, durante 3h. Essa solução foi denominada de Solução Padrão (SP) (Figura 19). A Figura 20 representa como se dá a funcionalização das NP’s de TiO_2 na solução TMPSi-Xileno.

FIGURA 19 – FLUXOGRAMA DO PREPARO DA SOLUÇÃO PADRÃO.



Fonte: A autora (2017).

FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE TiO_2.



Fonte: A autora (2017).

3.2.3.2 Solução avançada (SPA)

A partir da SP, foram preparadas soluções contendo n-hexadecano. Essa solução recebeu a denominação de Solução Avançada, sendo representada pela sigla SPA. Foram preparadas soluções com concentrações de n-hexadecano de 5%, 10%, 20% e 50%v/v, denominadas SPA5, SPA10, SPA20 e SPA50, respectivamente, representadas na Figura 21.

FIGURA 21 – REPRESENTAÇÃO DO PREPARO DA SOLUÇÃO AVANÇADA.

NOTA: Concentrações expressas em ml de alcano/100 ml de solução total.
Fonte: A autora (2017).

3.2.3.3 Solução Xileno-Alcano (XiA)

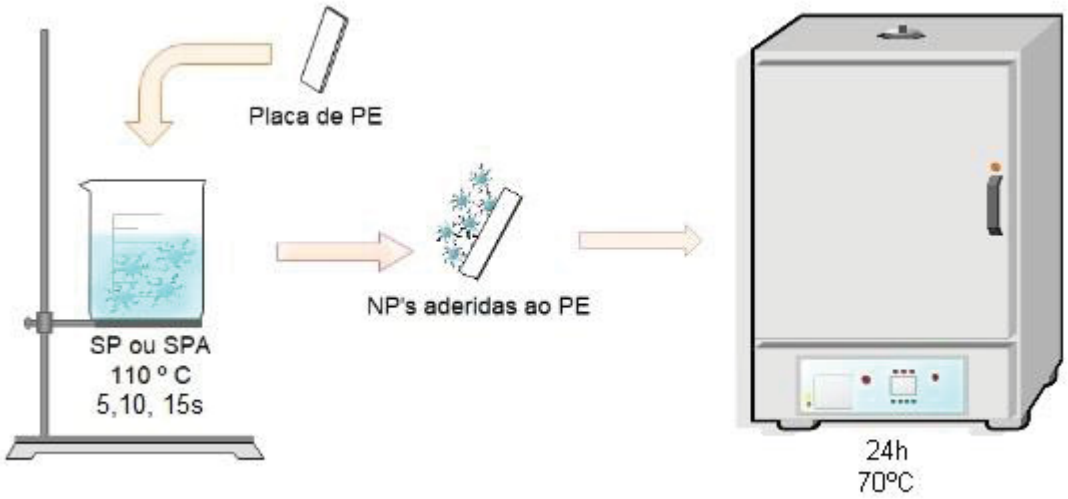
O preparo da solução contendo apenas o solvente xileno e o alcano (n-hexadecano), sem NP´s, ocorreu na proporção de 90/10%v/v. Essa solução foi designada pelo nome de XiA.

3.2.4 Revestimento por imersão (*dip coating*)

A solução foi previamente aquecida até a temperatura de interesse (110 ºC,) sob agitação constante. Ao atingir-se a temperatura desejada, as placas de PE foram imersas na solução por intervalos de tempos predeterminados de 5, 10 e 15 segundos.

Após o processo, as placas foram secas em estufa à vácuo a 70 ºC por 24h. A Figura 22 exemplifica a técnica usada para a deposição das NP's de TiO_2 à superfície dos PE's. Para cada solução utilizada no teste, foram realizadas imersões de 3 CP's de cada PE para cada condição de tempo, perfazendo um total de 180 amostras, sendo 60 amostras de cada tipo de PE. As amostras sem tratamento, após limpeza, foram identificadas como Referência (Ref.).

FIGURA 22 – REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO USADO PARA O RECOBRIMENTO DAS SUPERFICIES.



Fonte: A autora (2017).

3.2.5 Caracterizações

Foram empregadas diversas técnicas para a caracterização tanto dos substratos puros quanto dos corpos de prova após a realização das imersões, listadas a seguir.

3.2.5.1 Determinação dos ângulos de contato estáticos.

A molhabilidade da superfície foi determinada através das medições dos ângulos de contato estáticos (WCA, *water contact angle*). Para esta avaliação, foram depositadas gotas d'água de 5 μl de volume no substrato e capturadas imagens das mesmas a partir do momento que atingem a superfície, a 76 fps, com o tensiômetro óptico Theta Lite TL100, da Biolin Scientific. As medidas foram registradas no software do equipamento que tratava as imagens fornecendo precisamente os valores de WCA.

Foram realizadas medidas em 3 pontos da superfície de cada CP, perfazendo um total de 540 medições de WCA. As médias e desvios padrões foram calculados de 9 medidas (variando tipo de PE, solução empregada e tempo de imersão).

3.2.5.2 Determinação da rugosidade

A fim de investigar a influência da rugosidade na determinação da hidrofobicidade das amostras, foram executadas análises de perfilometria óptica no perfilômetro de contato BRUKER Dektak XT com resolução de 4Å, os dados de rugosidade média (R_a) e de rugosidade média quadrática (RMS ou R_q) foram obtidos com o auxílio do software do equipamento. Para a caracterização da superfície em escala nanométrica, foram obtidas imagens de microscopia de força atômica (AFM) no equipamento Alpha 300 s A/R, fabricante Witec Focus Innovations, com resolução lateral de até 1 nm e resolução de profundidade <0,3 nm. As imagens e dados obtidos foram processados pelo software NanoScope 8.10, da BRUKER. Para cada CP, foram analisados 3 pontos por perfilometria e 3 pontos por AFM. As médias foram determinadas para essas medidas.

3.2.5.3 Determinação da espessura do filme de TiO_2 formado

Foram efetuados cortes através do filme até chegar ao substrato de PE, sendo então realizadas análises de perfilometria óptica no perfilômetro de contato BRUKER Dektak XT com resolução de 4Å para determinar a espessura da camada de TiO_2 depositada.

3.2.5.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada – FTIR-ATR

Espectros no infravermelho com transformada de Fourier no modo de refletância total atenuada foram feitos no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, utilizando o espectrômetro modelo Vertex 70, da Bruker com acessório de refletância feito de seleneto de zinco (ZnSe), com índice de refração de 2,4 e ângulo de incidência de 45°. O intervalo usado foi de 4000 a 600 cm-1 com

resolução espectral de 4 cm^{-1}. As placas foram colocadas em contato direto com o cristal e uma média de 32 varreduras foi tomada para cada superfície. Os dados foram processados utilizado o software Opus 6.5.

3.2.5.5. Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A análise da morfologia das superfícies antes e após os tratamentos realizados, foi realizada através de micrografias feitas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná, com Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU. Análise dos aspectos tridimensionais por estereoscopia de elétrons secundários processadas pelo programa Mex da Alicona.

3.2.5.6 Espectroscopia por dispersão de energia - EDS

As análises das composições químicas das superfícies foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná, através do sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm^2 do Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU.

3.2.5.7 Espectroscopia Raman

Análises químicas por espectroscopia Raman realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), da Universidade Federal do Paraná, em Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R, com resolução lateral de 200 nm, resolução vertical de 500 nm. Foram utilizados três lasers 532 nm, 633 nm e 785 nm, e dois espectrômetros com resolução de 0,02 cm^{-1}. Espectros obtidos utilizando potência de laser de 10mW. Os resultados foram analisados pelo software Witec Control FOUR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TESTE COM XILENO

Com a finalidade de aumentar a área exposta da fase amorfa do PE de modo a permitir maior contato da superfície com as NP's foi usado um solvente que tivesse a capacidade de "abrir" as cadeias poliméricas. Sendo o PE solúvel em xileno a quente, fez-se necessário avaliar as condições nas quais tanto a temperatura como o solvente não causariam danos aos copos de prova. A fim de se determinar a melhor temperatura e tempo para imersão dos substratos, foram realizadas imersões dos corpos de prova em xileno aquecido às temperaturas de 110 º, 120 º e 130 ºC pelos tempos de 5, 10, 15 segundos e 1 minuto, em cada temperatura.

Observou-se que a temperatura de 130 ºC levou todos os substratos à perda de sua integridade dimensional, independentemente do tempo de imersão. As placas de PEBD e PEMD apresentaram amolecimento excessivo e as de PEAD tornaram-se mais opacas, exibindo um inchamento acentuado, não sendo possível eliminar todo o xileno adsorvido. A temperatura de 120 ºC também se demonstrou impraticável para a realização do teste, as amostras apresentaram características semelhantes àquelas observadas na temperatura de 130 ºC. A temperatura de 110º C foi a única que provocou uma alteração superficial leve o suficiente para melhorar a adesão das NP's aos substratos sem causar a deformação dos materiais, sendo por isso definida como a ideal para a execução das imersões.

O polietileno, quando em contato com o xileno, tende a inchar, através da difusão das moléculas do solvente para dentro da massa polimérica, formando um gel superficial distendido. É nesta fase que se processa a interação do agente de acoplamento com o polímero. Assim, o papel da imersão em xileno consiste em permitir a abertura das cadeias para propiciar o ancoramento do agente de acoplamento e por consequência a adesão das NPs. Tempos de imersão maiores acarretam na entrada de mais solvente no material, levando à dissolução parcial, surgimento de coloração e, por fim, desintegração completa do material. Dessa forma, tempos de imersão superiores a 15 segundos comprovaram-se impraticáveis, tanto pelo efeito do solvente quanto da temperatura sobre os corpos de prova.

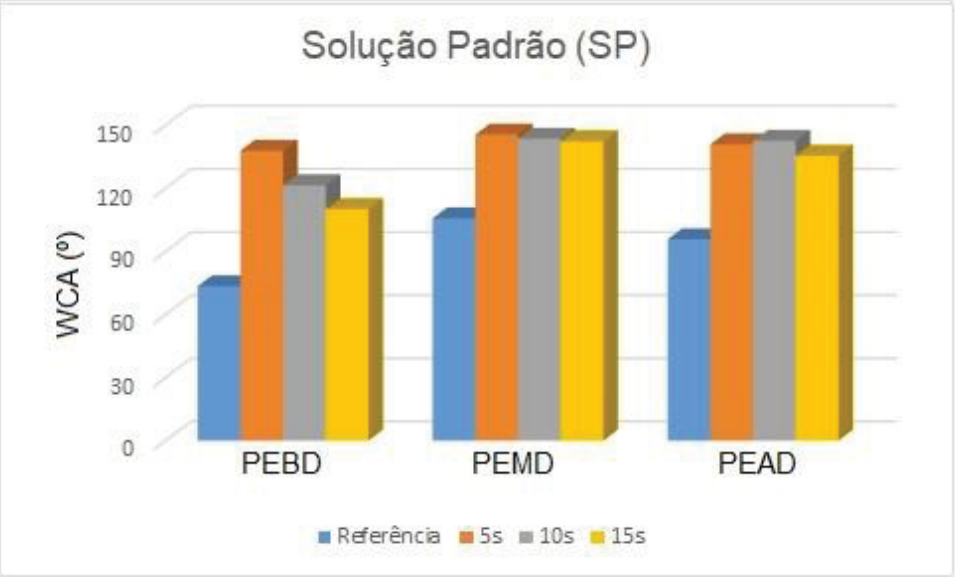
A partir dos resultados obtidos, estabeleceu-se a temperatura de 110 ºC e os tempos de 5, 10 e 15 segundos como os parâmetros ideais para condução dos testes.

4.2 ÂNGULO DE CONTATO

A molhabilidade das superfícies foi investigada primeiramente, através da medição dos ângulos de contato estáticos (WCA) dos substratos. As placas ainda não tratadas com as soluções preparadas para o recobrimento apresentaram, após a limpeza das mesmas, WCA inferiores a 110º, conforme Tabela 1. Investigação dos WCA's realizada nos substratos após imersão apenas no solvente xileno, nas condições de temperatura e tempo previamente estabelecidas para os testes, demonstrou que houve pequena alteração na superfície dos materiais o que acarretou em um leve aumento dos ângulos obtidos (Tabela 1).

Após imersão dos corpos de prova na SP, os ângulos de contato de todos os PE's apresentaram um aumento considerável para todos os tempos de imersão (Figura 23), porém sem alcançar a superhidrofobicidade (WCA≥150º). O maior incremento no WCA foi apresentado pelo PEBD (de 73.4º para 137,81º). Isto ocorreu pelo fato da temperatura de imersão ser bastante próxima à temperatura de fusão (T_m) do PEBD (110°C < T_m <115°C), o que possibilitou uma abertura maior das cadeias poliméricas, aumentando a interação das NP's funcionalizadas com o substrato. Acredita-se que o inchamento superficial do polímero, promovido pelo xileno, possibilite a difusão das alquilas do agente de acoplamento para camadas mais interiores do polímero, devido à interação alquila-polietileno, por similaridade molecular. Observou-se também que a elevação no tempo de imersão provocou uma diminuição na hidrofobicidade dos materiais em estudo, o que está relacionado com o maior tempo de exposição do substrato ao solvente, acarretando em um ataque (desgaste) indesejado da superfície. O aumento no tempo de imersão leva a uma maior dissolução das camadas superiores das placas de polietileno com a consequente redução do número de NP's de TiO_2 adsorvidas na superfície. Pesquisadores obtiveram melhores resultados ao utilizarem a mesma solução em substratos diferentes. Chagas e Weibel (2014) atingiram um estado superhidrofóbico para o polipropileno (PP), com um WCA de 158,1º [8]. Ramanathan e Weibel (2012) fabricaram uma superfície superhidrofóbica sobre vidro, com WCA de 160º, usando dióxido de titânio e trimetoxipropil silano em solvente de xileno vertido sobre uma placa de Petri [7].

FIGURA 23 – VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO (WCA) COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SOLUÇÃO PADRÃO (SP) PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.

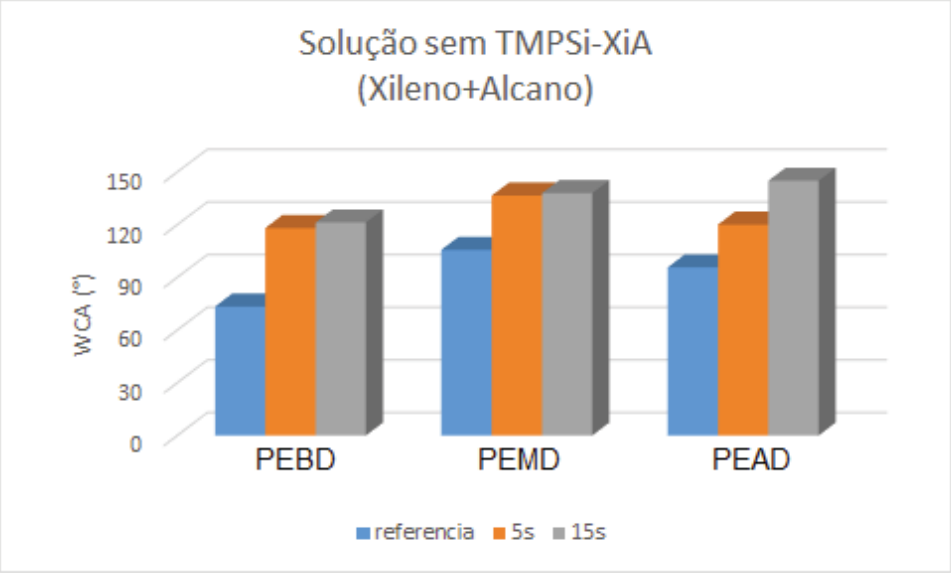


FONTE: A autora (2017).

Considerando que a interação da porção orgânica do agente de acoplamento com a superfície do polímero seja o principal fator para a fixação das NP´s na porção amorfa exposta na superfície, surgiu a ideia de que a adição de hidrocarboneto similar a matriz atuasse reforçando esta interação, devido à similaridade química entre as duas partes. Assim, foi tentada a adição do n-hexadecano na solução padrão. Para a verificação da eficiência desta estratégia, efetuou-se a imersão dos substratos em solução contendo apenas o solvente xileno e o alcano (XiA), na proporção de 90/10%v/v, nos tempos de 5 e 15s (Figura 24), mantendo as demais condições operacionais constantes. Constatou-se um aumento na hidrofobicidade dos PE's devido a diminuição da energia superficial conferida pelo alcano ao material, conforme demonstrado na Tabela 1.

Esse aumento, porém, não foi suficiente para que a superfície adquirisse superhidrofobicidade. Notou-se também que aumento no tempo de imersão não gerou grandes alterações nos valores de WCA, exceto no caso do PEAD (Figura 24). Uma hipótese é que isso aconteça devido ao fato do PEAD apresentar pequena fase amorfa exposta se comparado aos demais, e o maior tempo de imersão ocasiona maior diferença na "abertura" das cadeias neste caso.

FIGURA 24 – WCA PARA PEBD, PEMD E PEAD APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO CONTENDO XILENO E ALCANO (90/10)%V/V, NOS TEMPOS DE 5 E 15 S, A TEMPERATURA DE 110ºC.



FONTE: A autora (2017).

TABELA 1 - VARIAÇÃO DOS ÂNGULOS DE CONTATO (WCA) DOS PE'S APÓS LIMPEZA E APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE XILENO E EM SOLUÇÃO DE XILENO ACRESCIDO DE ALCANO, A TEMPERATURA DE 110ºC.

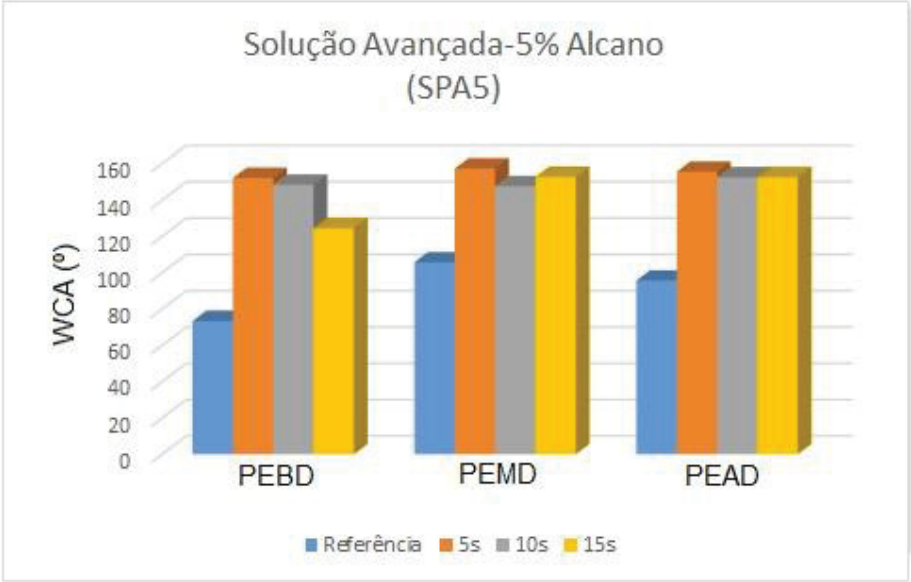
	WCA_{LDPE}			WCA_{MDPE}			WCA_{HDPE}		
TEMPO	Ref. (º)	Xileno (º)	Xi+alcano (º)	Ref. (º)	Xileno (º)	Xi+alcano (º)	Ref. (º)	Xileno (º)	Xi+alcano (º)
5S	73,4	93,04	118,11	105,7	129,99	136,60	95,7	113,87	120,05
15S	73,4	101,60	121,29	105,7	117,72	138,01	95,7	113,18	145,02

FONTE: A autora (2017).

Após adição de n-hexadecano à SP anteriormente usada (SPA), constatou-se um aumento progressivo da hidrofobicidade com o aumento da concentração de alcano (Figuras 25 a 28). Observou-se também a formação de gotas perfeitamente esféricas, com a base de contato com a superfície reduzida, comportamento característico de uma gota em superfícies superhidrofóbicas (Figuras 29 a 31). Ao fenômeno observado, atribuiu-se a sinergia dos efeitos de aumento de rugosidade, conferida pelos aglomerados de NP's formados, e da diminuição da energia superficial do material, proporcionada pelo alcano de cadeia longa. Observou-se também que o aumento no tempo de imersão gerou uma redução na hidrofobicidade do PEBD em

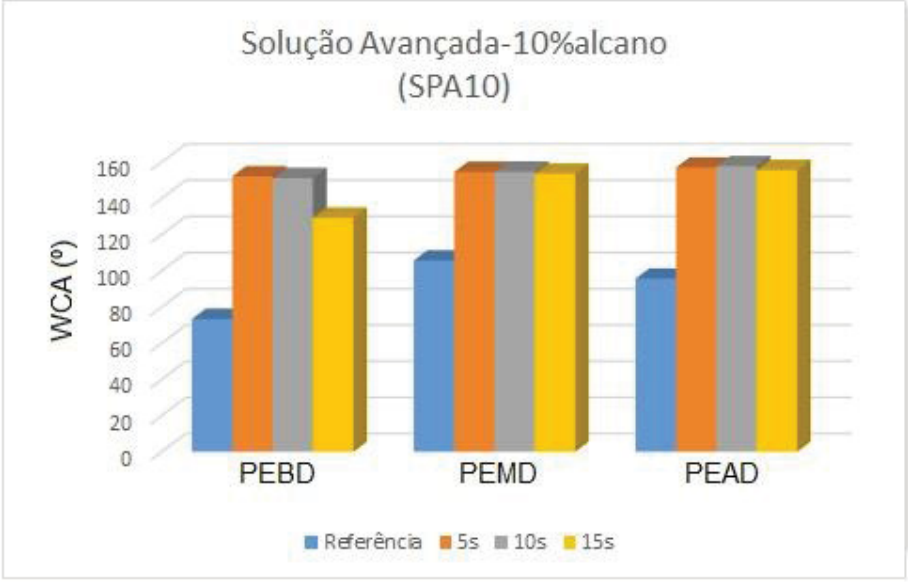
qualquer concentração de alcano. Isto foi atribuído a dissolução parcial das cadeias da fase amorfa promovida pelo alcano.

FIGURA 25 – VARIAÇÃO DO WCA COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SPA5 PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 26 - VARIAÇÃO DO WCA COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SPA10 PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.

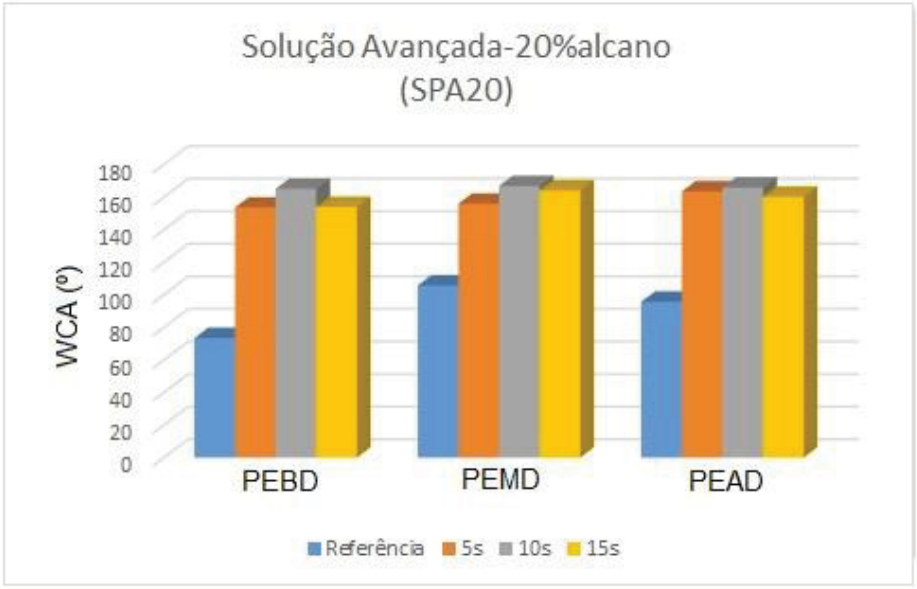


FONTE: A autora (2017).

Para os dois outros tipos de PE, verifica-se um leve aumento na hidrofobicidade com o aumento do tempo de imersão e a concentração de n-hexadecano em relação a SP. Essas características estão relacionadas à morfologia

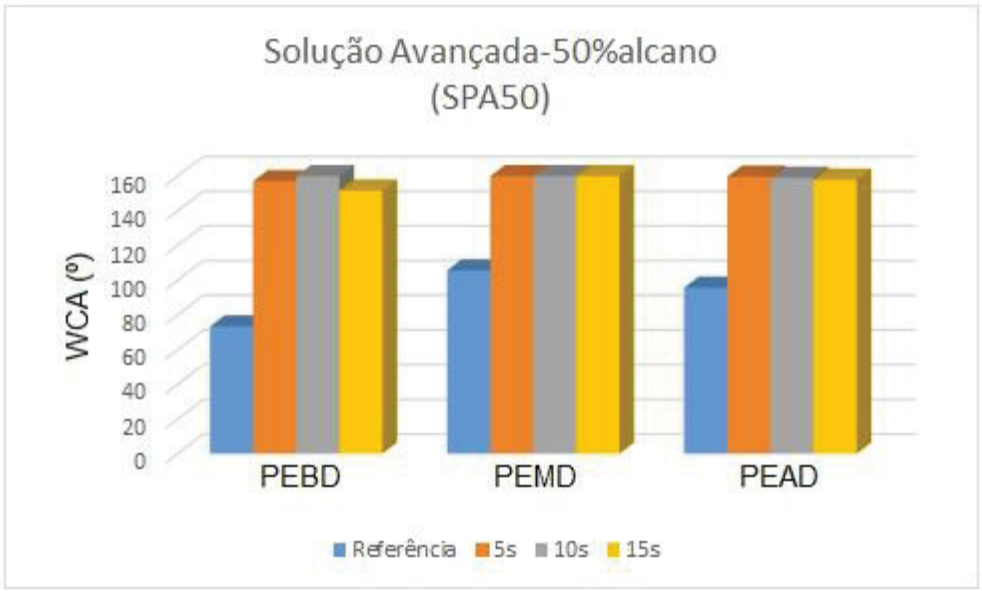
dos diversos tipos de PE onde a razão de fases amorfa/cristalina é o fator principal. A interação das NP´s com a superfície é fortemente influenciada pela morfologia do polímero.

FIGURA 27 - VARIAÇÃO DO WCA COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SPA 20 PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.



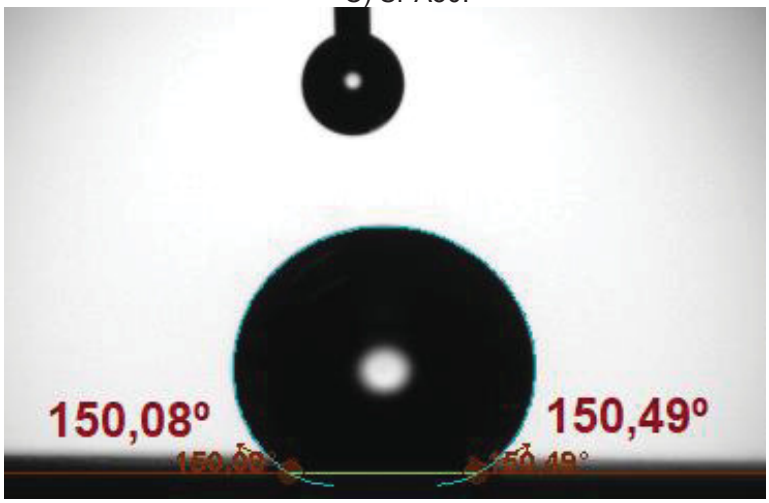
FONTE: A autora (2017).

FIGURA 28 - VARIAÇÃO DO WCA COM O TEMPO DE IMERSÃO EM SPA 50 PARA O PEBD, PEMD E PEAD, A TEMPERATURA DE 110ºC.

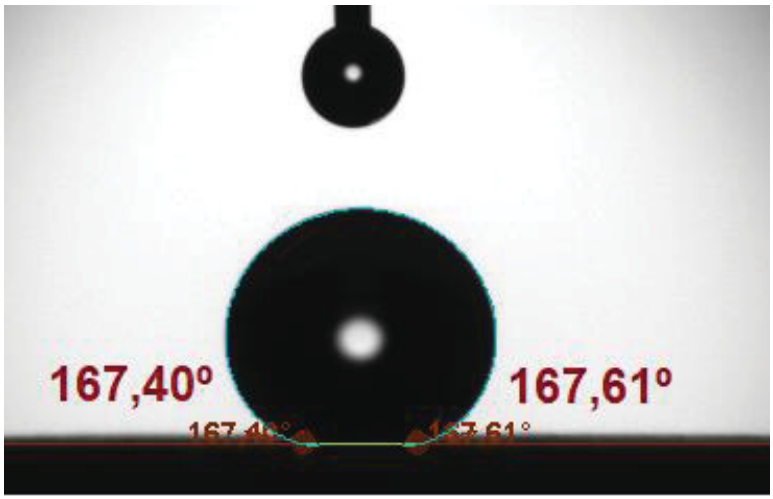


FONTE: A autora (2017).

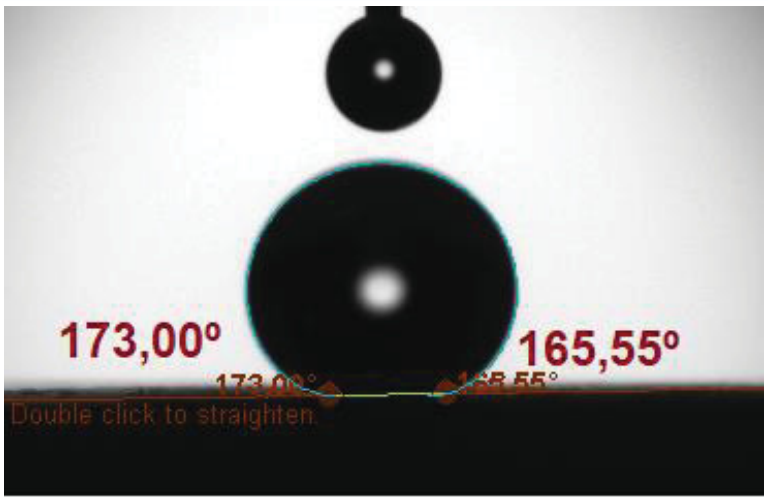
FIGURA 29 – WCA'S OBTIDOS PARA O PEBD APÓS IMERSÃO POR 10S EM: A) SPA5. B) SPA20. C) SPA50.



(A)



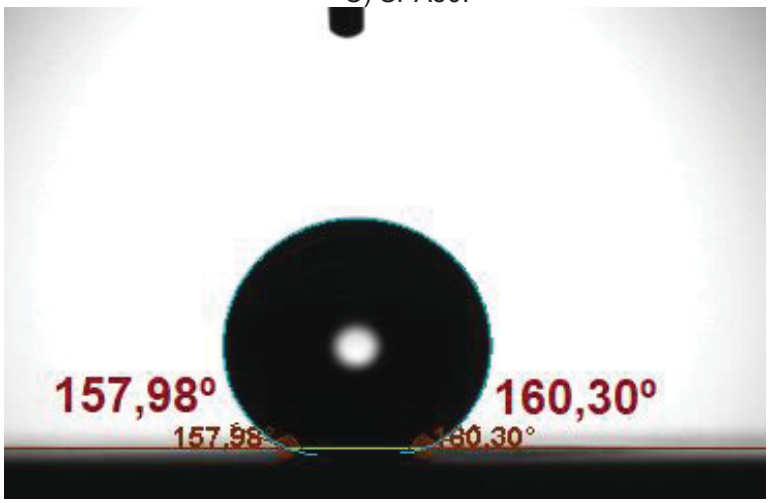
(B)



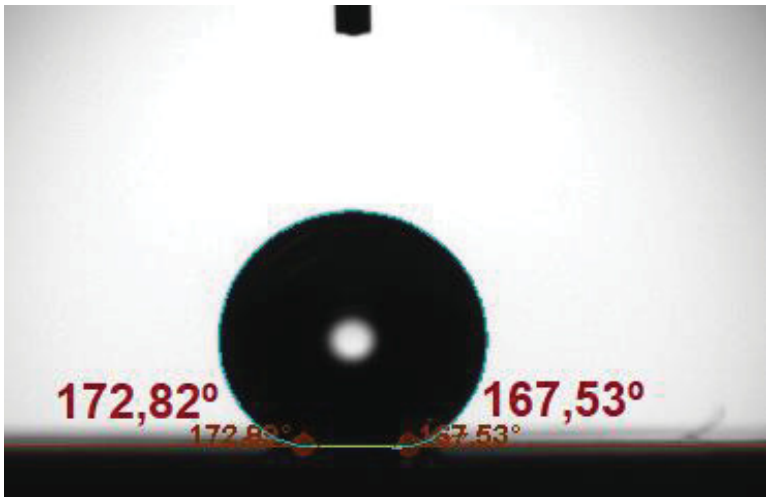
(C)

FONTE: A autora (2017).

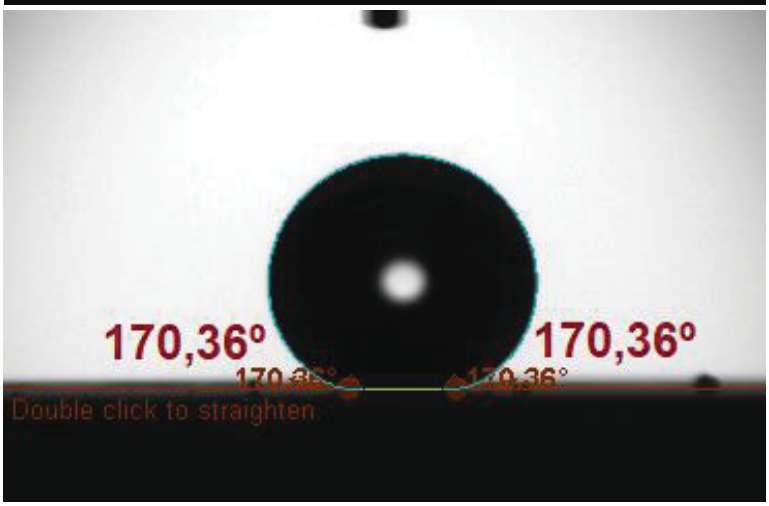
FIGURA 30 – WCA'S OBTIDOS PARA O PEMD APÓS *IMERSÃO* POR 10S EM: A) SPA5. B) SPA20. C) SPA50.



(A)



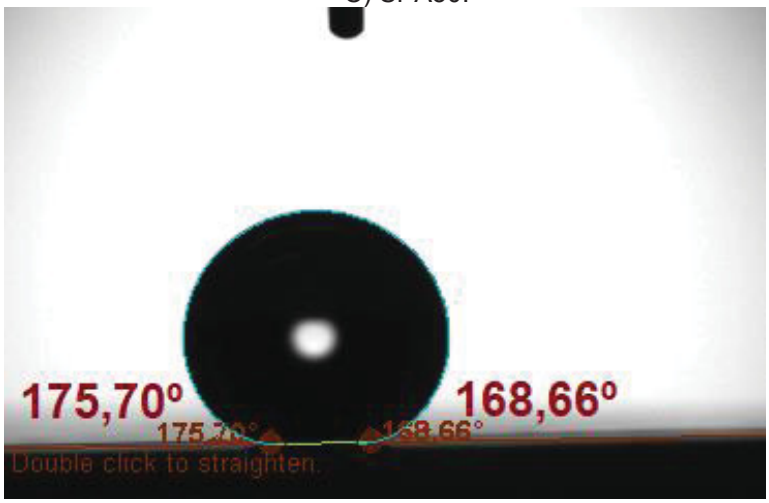
(B)



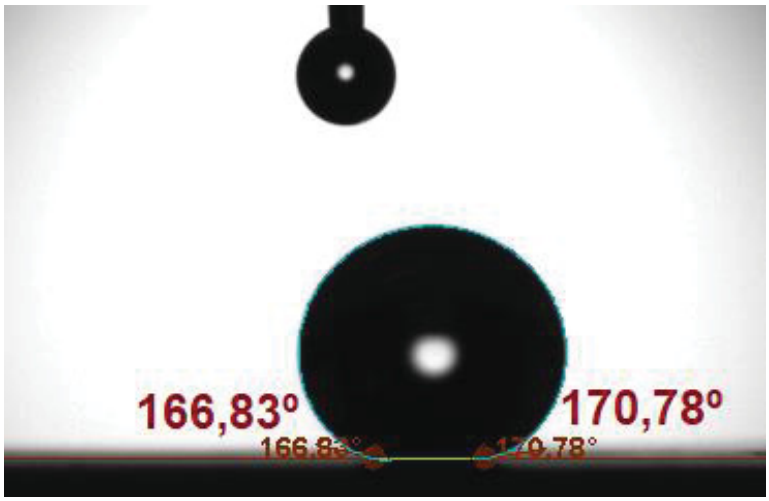
(C)

FONTE: A autora (2017).

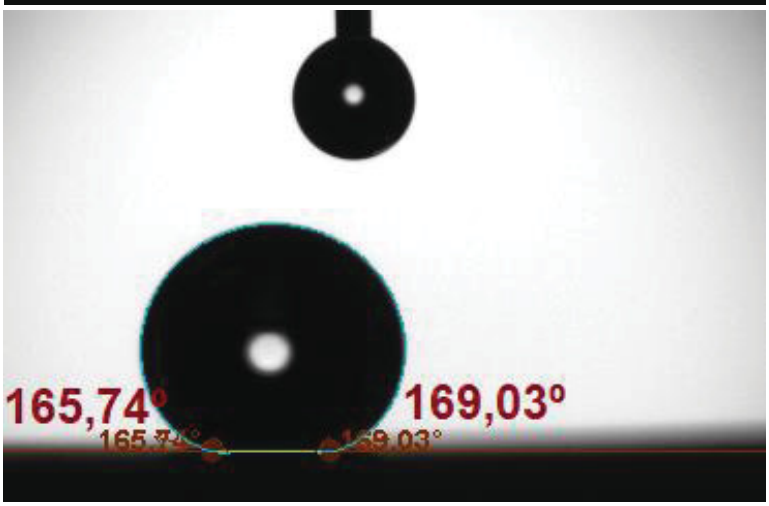
FIGURA 31 – WCA'S OBTIDOS PARA O PEAD APÓS *IMERSÃO* POR 10S EM: A) SPA5. B) SPA20. C) SPA50.



(A)



(B)



(C)

FONTE: A autora (2017).

4.3 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO FILME DEPOSITADO

A caracterização da estrutura superficial dos substratos tratados é importante devido a influência da topografia sobre os ângulos de contato da água com o material, conforme amplamente discutido na Introdução.

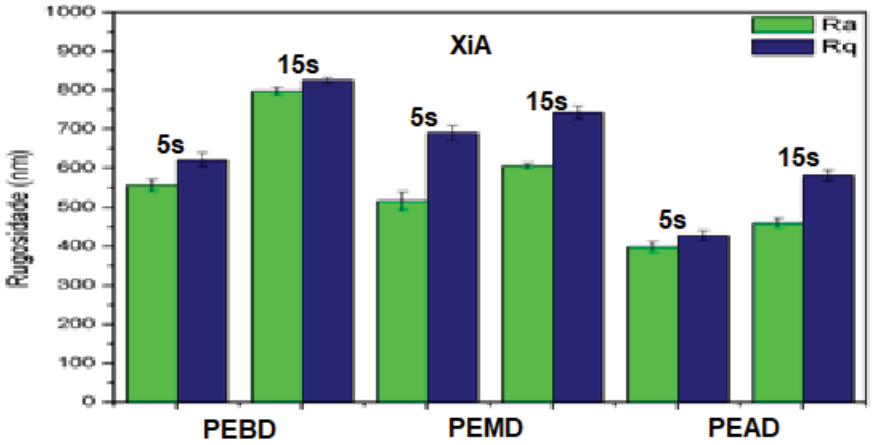
4.3.1 Perfilometria óptica e microscopia de força atômica (AFM)

Da análise dos dados obtidos por perfilometria óptica, observou-se para os substratos puros, que o PEBD apresentou rugosidades média (R_a) e média quadrática (R_q) maiores que os demais PE's (501,3 e 630,91 nm, respectivamente), sendo seguida pelo PEMD (458,01 e 565,19 nm). PEAD exibiu os menores valores de R_a e R_q (181,15 e 223,95 nm, respectivamente) (Tabelas 2 a 4). Isso era esperado, uma vez que as cadeias lineares e a maior cristalinidade do PEAD permitem uma melhor organização estrutural e uniformidade das moléculas do polímero, com menor número de pontas soltas e superfície mais lisa.

Esta mesma tendência se verificou com o tratamento com a SP e percebeu-se um aumento na rugosidade para todos os PE's, com os dados colhidos tanto da perfilometria óptica quanto do AFM, o que acarretou em um aumento nos WCA's registrados (Tabelas 2 a 4). A rugosidade também apontou um incremento com o aumento no tempo de imersão (APÊNDICE 1), pois tempos de imersão maiores favoreceram a formação de aglomerados de NP's de TiO_2 na superfície do material. Novamente este efeito é um reflexo da morfologia (fração amorfa/cristalina) nas propriedades superficiais dos diversos tipos de polímero.

Os polímeros tratados com solução contendo apenas xileno e alcano apresentaram um aumento em sua rugosidade devido ao desgaste do substrato pelo solvente, ficando mais perceptível esse ataque com o aumento no tempo de imersão (Figura 32). Este ataque do solvente à fase amorfa do polímero levou a um aumento nos valores de WCA obtidos.

FIGURA 32 - VALORES DA RUGOSIDADE MÉDIA (R_a) E DA RUGOSIDADE MÉDIA QUADRÁTICA (R_q) PARA O PEBD (L), PEMD (M) E PEAD (H) APÓS IMERSÃO PELOS TEMPOS DE 5 E 15 SEGUNDOS EM SOLUÇÃO CONTENDO APENAS XILENO E ALCANO (XIA).



FONTE: A autora (2017).

Após a adição de n-hexadecano à SP (SPA), observou-se um acréscimo acentuado na rugosidade de todos os substratos a partir de concentrações iguais e superiores a 10%, acompanhado por uma elevação nos valores de WCA (Figuras 33 a 35 e Tabelas 2 a 4). A essa característica atribuiu-se a interação que ocorre entre o alcano e a fase amorfa do substrato e, por sua vez a consequente interação do mesmo com as ramificações propílicas que constituem a NP passivada, sugerindo que o n-hexadecano além de conferir menor energia superficial, age como um compatibilizante. Constatou-se também que o aumento nos tempos de imersão das amostras, acarretou em valores maiores de R_a e R_q (Tabelas 2 a 4). Esse fenômeno se deve à maior dissolução das camadas superiores das superfícies pela solução.

TABELA 2 - VALORES DE WCA, RUGOSIDADE MÉDIA (R_a), E RUGOSIDADE MÉDIA QUADRÁTICA (R_q) OBTIDAS PARA O PEBD, APÓS 10S DE IMERSÃO.

PEBD					
		Perfilometria Óptica		AFM	
Amostra	WCA (°)	R_a (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)	R_q (nm)
REFERÊNCIA	73,40	501,30	630,91	173,0	212,0
SP	121,36	674,57	862,29	856,0	1124,0
SPA5	148,41	528,21	657,37	250,0	322,0
SPA10	151,21	1117,08	1417,25	332,0	439,0
SPA20	165,07	1328,06	1651,32	911,0	1154,0
SPA50	161,59	1985,76	2799,44	660,0	819,0

FONTE: A autora (2017).

TABELA 3 - VALORES DE WCA, RUGOSIDADE MÉDIA (R_a), E RUGOSIDADE MÉDIA QUADRÁTICA (R_q) OBTIDAS PARA O PEMD, APÓS 10S DE IMERSÃO.

PEMD					
		Perfilometria Óptica		AFM	
Amostra	WCA (°)	R_a (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)	R_q (nm)
REFERÊNCIA	105,70	458,01	565,19	349,0	467,0
SP	143,53	627,28	762,68	87,9	147,0
SPA5	147,64	603,00	692,59	458,0	593,0
SPA10	154,74	697,42	1046,04	412,0	544,0
SPA20	166,74	657,06	839,91	395,0	502,0
SPA50	162,52	693,34	856,30	441,0	557,0

FONTE: A autora (2017).

TABELA 4 - VALORES DE WCA, RUGOSIDADE MÉDIA (R_a), E RUGOSIDADE MÉDIA QUADRÁTICA (R_q) OBTIDAS PARA O PEAD, APÓS 10S DE IMERSÃO.

PEAD					
		Perfilometria Óptica		AFM	
Amostra	WCA (°)	R_a (nm)	R_q (nm)	R_a (nm)	R_q (nm)
REFERÊNCIA	95,70	181,15	223,95	64,8	81,2
SP	142,49	586,90	737,71	82,8	146,0
SPA5	152,48	552,17	671,91	879,0	1099,0
SPA10	157,78	709,89	903,29	154,0	205,0
SPA20	165,89	858,72	1055,23	484,0	581,0
SPA50	159,04	824,94	1109,45	329,0	403,0

FONTE: A autora (2017).

Os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 evidenciam a diferença de valores encontrada entre as duas medidas de rugosidade. Isto é explicado pelo alcance de cada método. Enquanto a perfilometria mede rugosidade grosseira, a AFM mede alturas pequenas. São, portanto, medidas distintas. Verifica-se, no entanto, elevação acentuada para os ângulos de contato com a adição progressiva do alcano.

Apesar da espessura do filme formado não influenciar a hidrofobicidade do material, esses dados foram averiguados, através de perfilometria óptica, e os resultados obtidos encontram-se expostos na Tabela 5.

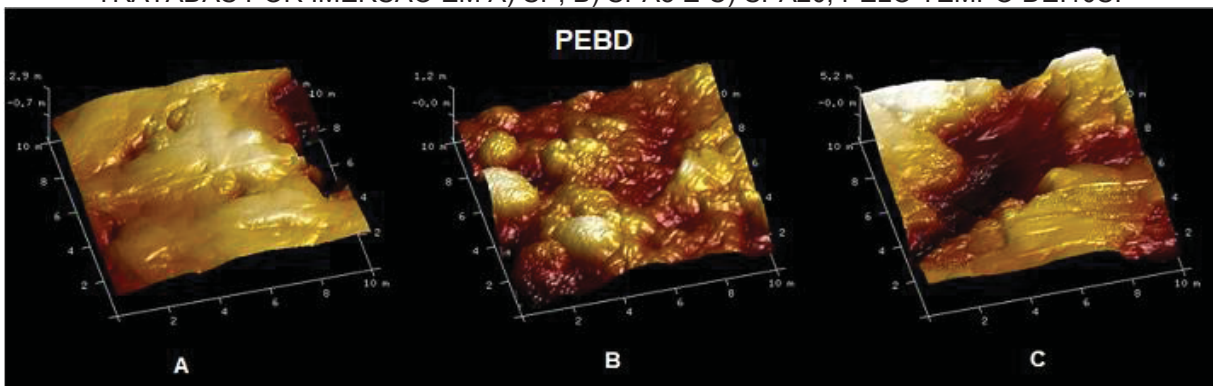
TABELA 5 – ESPESSURA DOS FILMES DEPOSITADOS SOBRE OS PE'S APÓS IMERSÃO EM SP E SPA20 POR 10 S.

Amostra	***Espessura (μm)***
PEBD SP	35,223
PEBD SPA20	35,926
PEMD SP	40,518
PEMD SPA20	36,903
PEAD SP	28,313
PEAD SPA20	30,631

FONTE: A autora (2017).

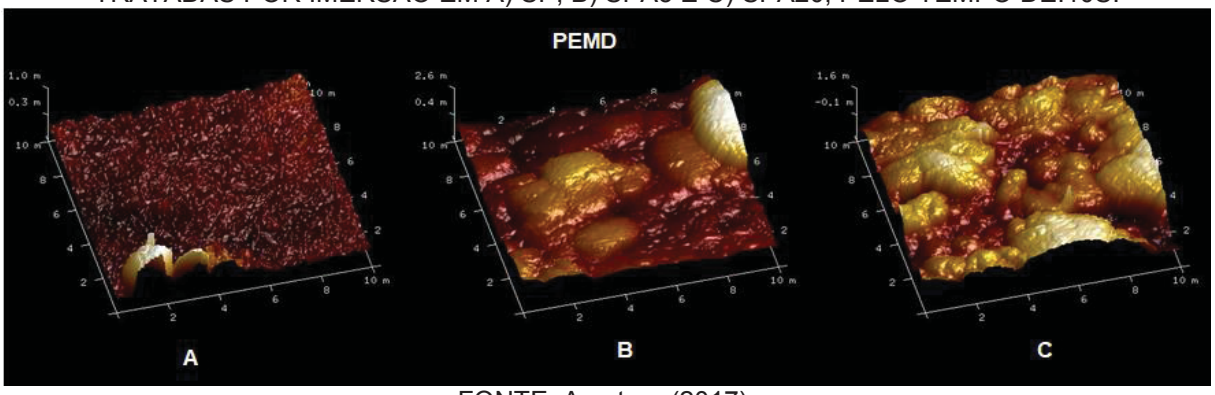
A análise de perfilometria óptica e microscopia de força atômica revelou que cada amostra possui diferentes padrões de rugosidade (Figuras 33 a 35). Observou-se, quando da análise dos WCA's, que as gotas d'água, em contato com as superfícies tratadas com SPA, rolavam facilmente, mesmo sem qualquer inclinação. Isso ocorre porque a gota não penetra nas ranhuras existentes e o espaço livre entre a gota e a superfície fica preenchido por uma camada de ar, indicando que provavelmente a descrição mais adequada para os fatos observados seguiria o modelo de molhabilidade de Cassie-Baxter (Tabelas 2 a 4).

FIGURA 33 – MICROIMAGENS EM 3D OBTIDAS POR AFM DAS SUPERFÍCIES DE PEBD TRATADAS POR IMERSÃO EM A) SP, B) SPA5 E C) SPA20, PELO TEMPO DE:10S.



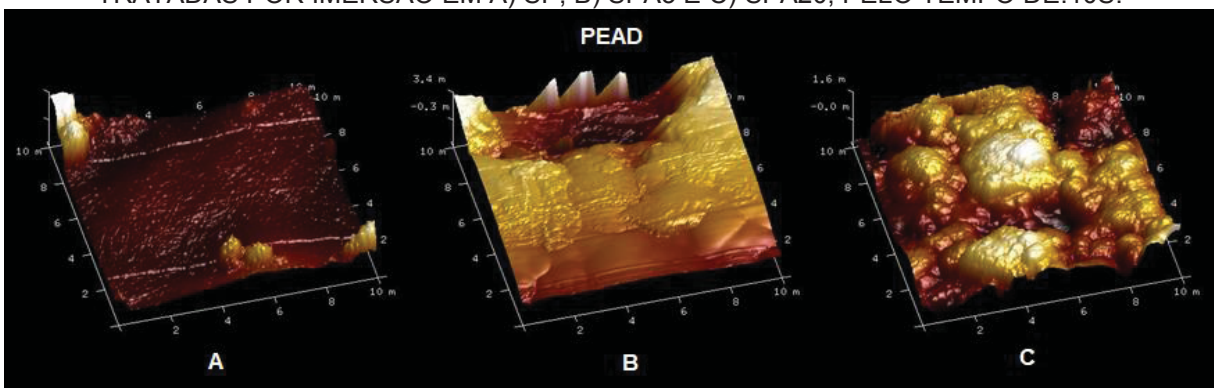
FONTE: A autora (2017).

FIGURA 34 – MICROIMAGENS EM 3D OBTIDAS POR AFM DAS SUPERFÍCIES DE PEMD TRATADAS POR IMERSÃO EM A) SP, B) SPA5 E C) SPA20, PELO TEMPO DE:10S.



FONTE: A autora (2017).

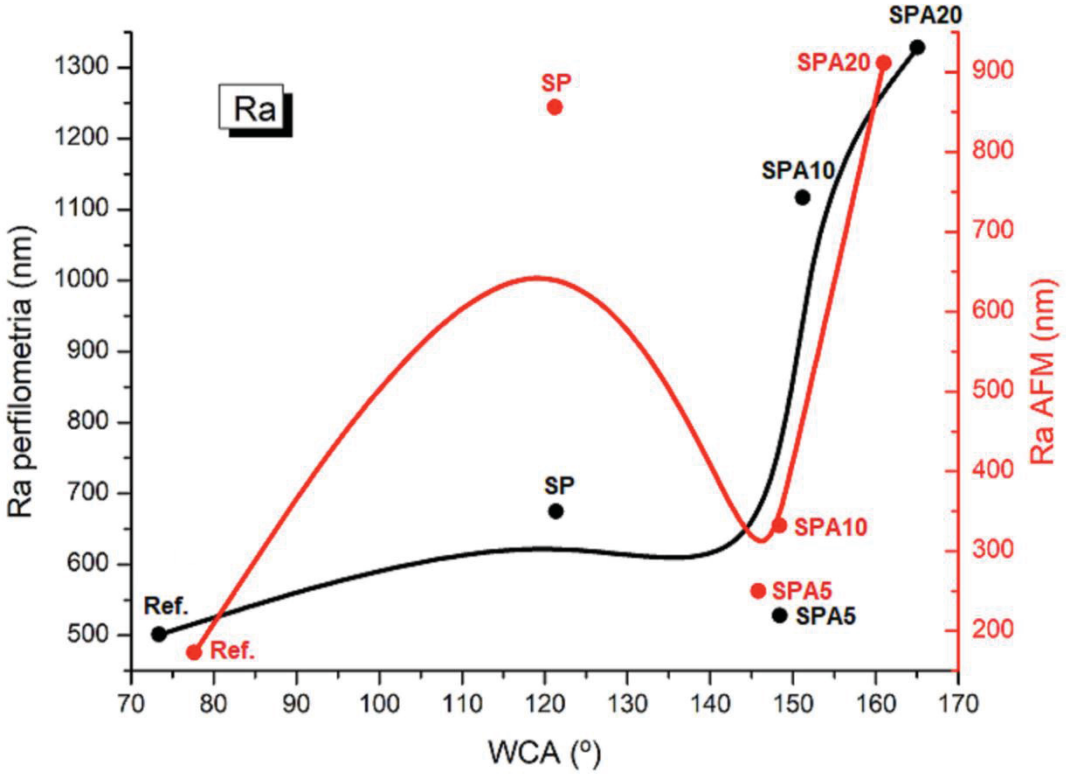
FIGURA 35 – MICROIMAGENS EM 3D OBTIDAS POR AFM DAS SUPERFÍCIES DE PEAD TRATADAS POR IMERSÃO EM A) SP, B) SPA5 E C) SPA20, PELO TEMPO DE:10S.



FONTE: A autora (2017).

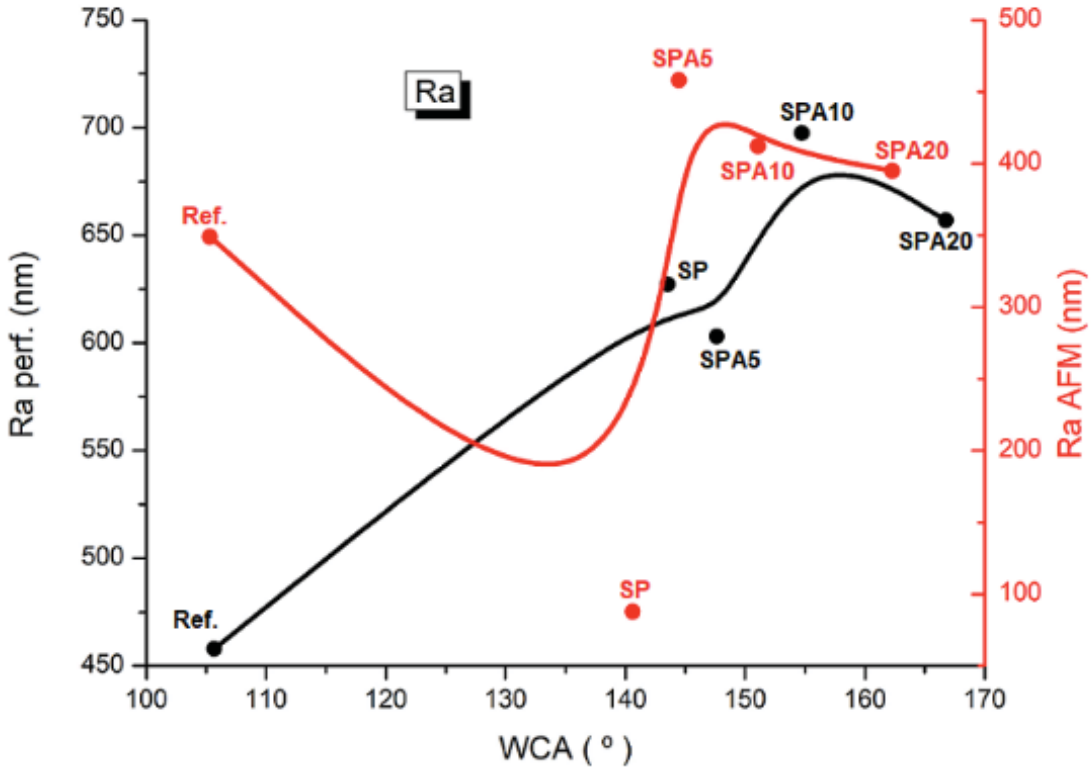
As Figuras 36 a 38 apresentam a variação da rugosidade grosseira, obtida por perfilometria óptica, e da rugosidade mais fina, obtida por AFM, com o ângulo de contato, para os substratos após limpeza e após imersão por 10 segundos em SP, SPA5, SPA10 e SPA20. Na inspeção das figuras, é importante ter em mente que os dois métodos de medida avaliam a rugosidade em escalas diferentes. Portanto, os valores encontrados também se situam em faixas de grandeza diferentes. No entanto as tendências são coerentes, o ângulo de contato subindo com o aumento da rugosidade, notadamente para valores mais altos da rugosidade.

FIGURA 36 - VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE MÉDIA (R_a) COM O ÂNGULO DE CONTATO PARA O PEBD SEM TRATAMENTO E APÓS IMERSÃO EM SP, SPA5, SPA10 E SPA20.



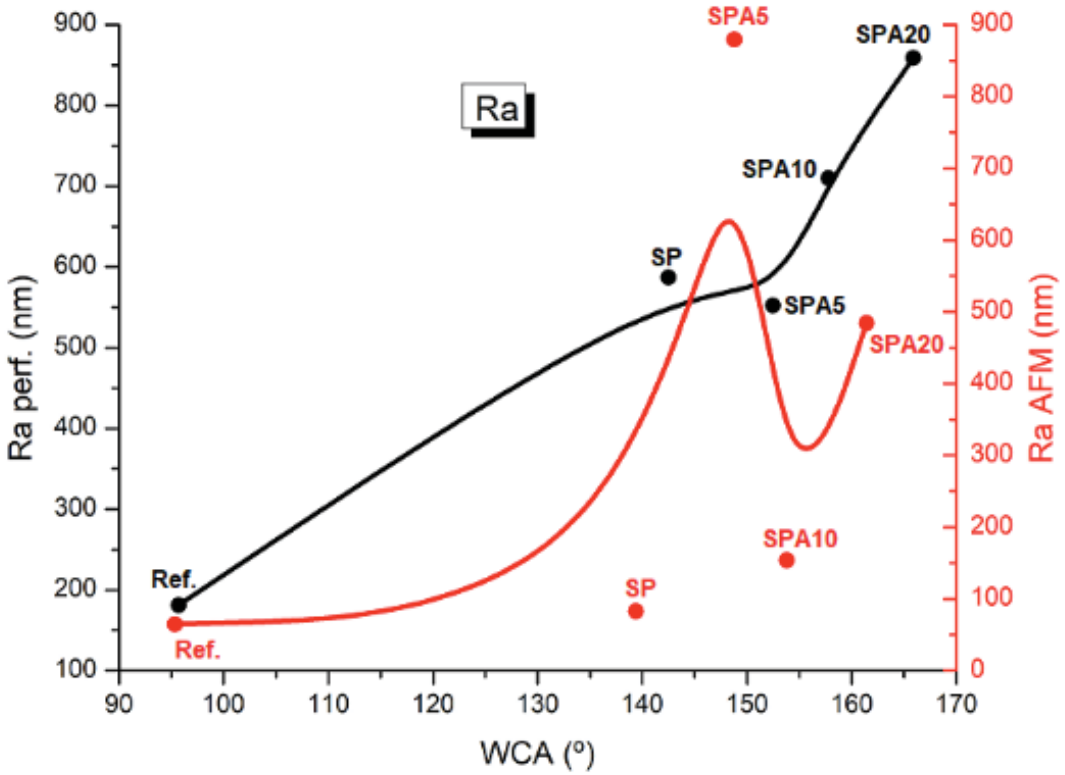
FONTE: A autora (2017).

FIGURA 37 - VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE MÉDIA (R_a) COM O ÂNGULO DE CONTATO PARA O PEMD SEM TRATAMENTO E APÓS IMERSÃO EM SP, SPA5, SPA10 E SPA20.



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 38 - VARIAÇÃO DA RUGOSIDADE MÉDIA (R_a) COM O ÂNGULO DE CONTATO PARA O PEAD SEM TRATAMENTO E APÓS IMERSÃO EM SP, SPA5, SPA10 E SPA20.



FONTE: A autora (2017).

A análise das Figuras 36 a 38 comprova que conseguiu-se produzir superfícies com rugosidade hierárquica, que é fundamental para a obtenção de superhidrofobicidade. Este fato fica evidenciado pela diferença encontrada entre as escalas de rugosidade média para os dois métodos de medição de superfícies.

4.3.2 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR)

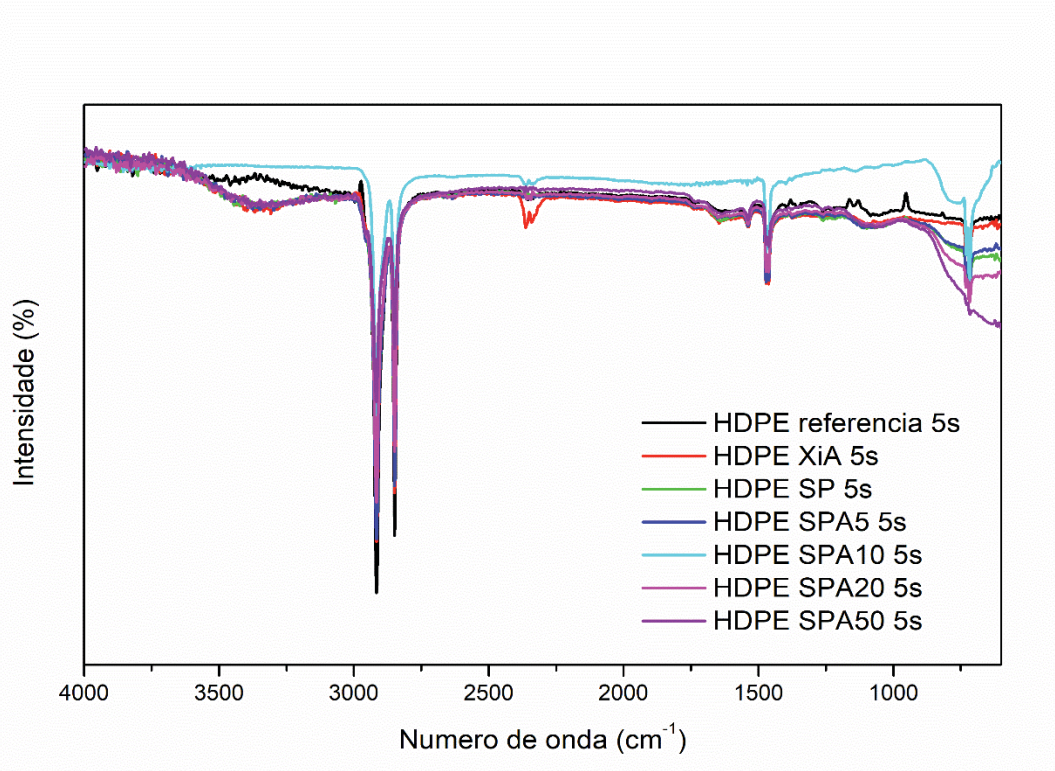
Por ser o PEAD o tipo de PE mais utilizado em isoladores elétricos e o mais complexo no que tange a modificação superficial devido ao seu alto grau de cristalinidade, priorizou-se sua investigação nas análises que serão descritas na sequência.

As Figuras 39 a 41 apresentam os espectros FTIR-ATR para as amostras de PEAD puro e PEAD tratadas com as XiA, SP, SPA nas concentrações de 5, 10, 20, e

50%, a temperatura de 110 ºC, nos diferentes tempos de 5, 10, e 15s, respectivamente, para fins de comparação.

As vibrações mais características destes polímeros são provenientes das deformações axial e angular do C-H. Dentre estas vibrações, as bandas de deformação axial, na região de 3.000 a 2840 cm-$^{-1}$ [98,99,103,104], são as que mais se destacam. Dentre as vibrações angulares foram observadas bandas de deformações CH_2 e CH_3 em 1465 e 1450-1375 cm^{-1} [98,99,103,104], respectivamente.

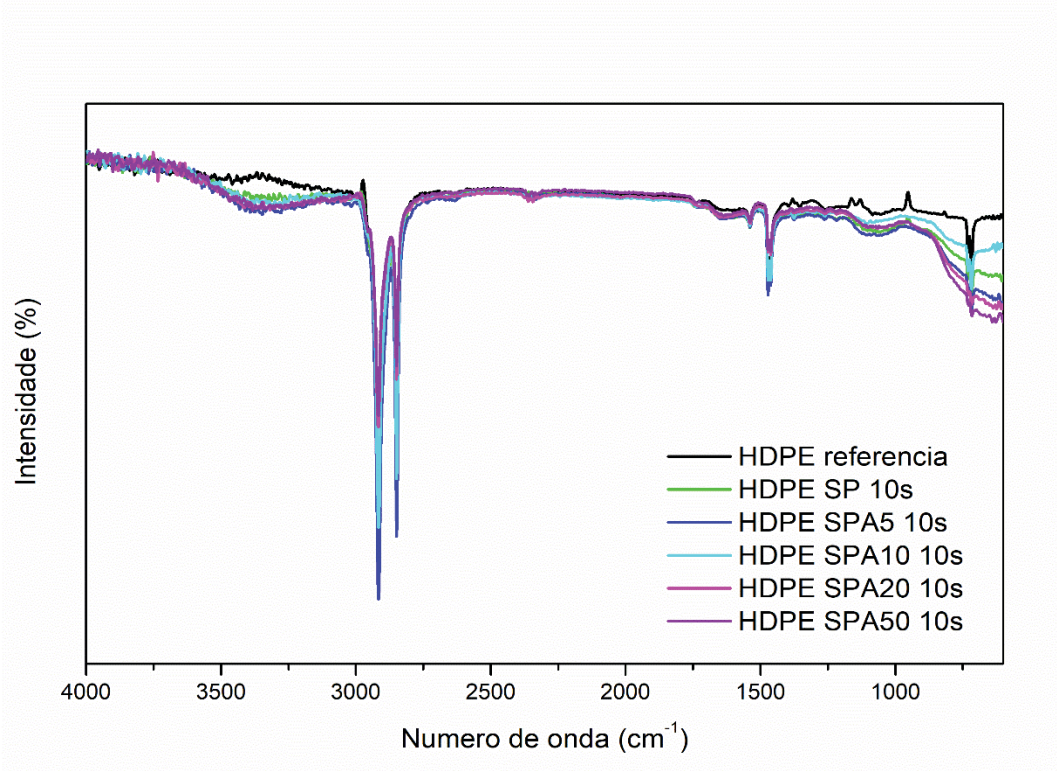
FIGURA 39 – ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA O PEAD ANTES E APÓS IMERSÃO EM XIA, SP, SPA5, SPA10, SPA20 E SPA50 PELO TEMPO DE 5 SEGUNDOS.



FONTE: A autora (2017).

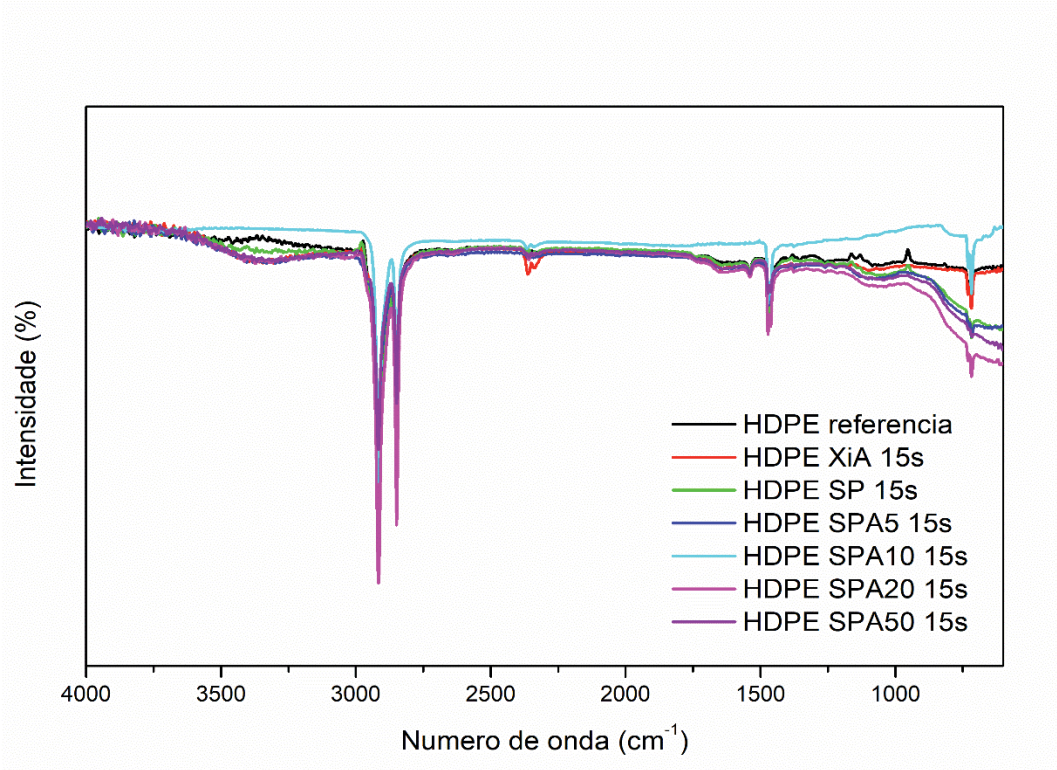
Nos espectros, destacam-se as bandas de deformação angular assimétrica no plano CH_2 em 730-700 cm^{-1} [98,99,103,104], vibrações de dubletes presentes em estruturas cristalinas. Em 2350 cm^{-1} [100], foram observadas bandas de CO_2, o que sugere um ajuste inadequado do instrumento de medição.

FIGURA 40 – ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA O PEAD ANTES E APÓS IMERSÃO EM SP, SPA5, SPA10, SPA20 E SPA50 PELO TEMPO DE 10 SEGUNDOS.



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 41 – ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA O PEAD ANTES E APÓS IMERSÃO EM XIA, SP, SPA5, SPA10, SPA20 E SPA50 PELO TEMPO DE 15 SEGUNDOS.

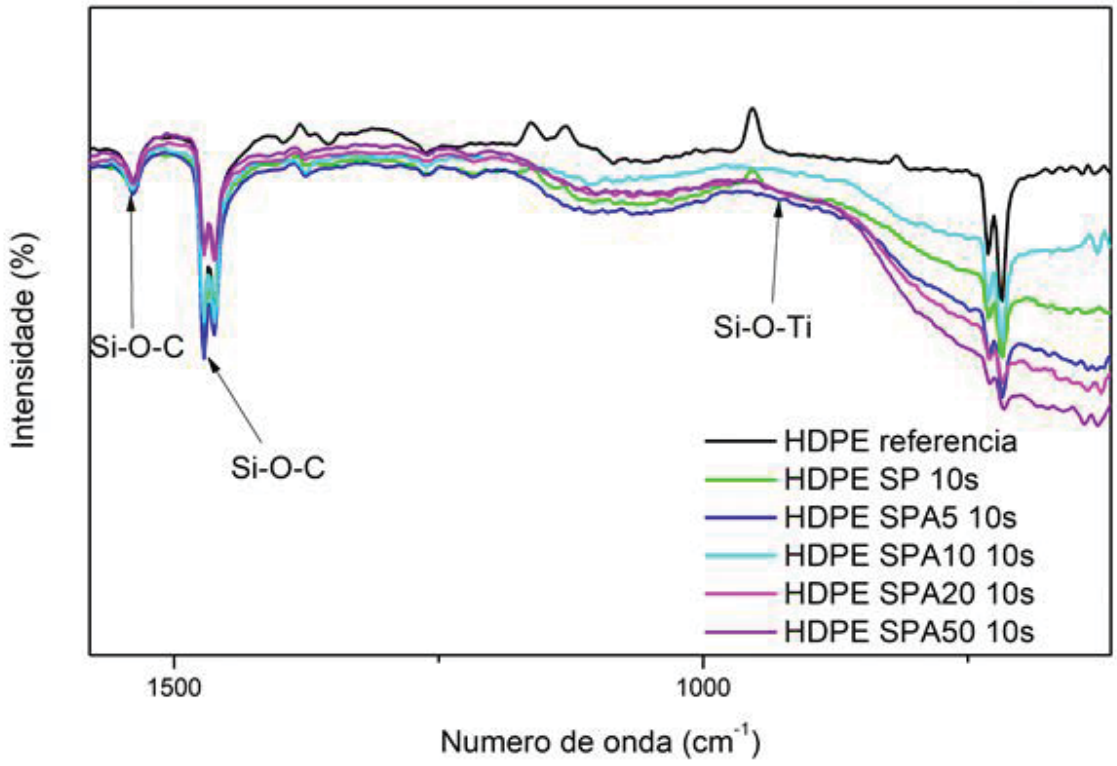


FONTE: A autora (2017).

Foram observadas leves bandas características de grupamentos -OH de 3600 a 3000 cm^{-1} [100]. O desejável seria a ausência dessas bandas, uma vez que nessas amostras, a hidrofobicidade é mais dificilmente alcançada devido à presença de hidroxila em sua superfície. Apesar disso, a quantidade de hidroxilas presentes na superfície das amostras não se mostrou suficiente para impedir o aumento do WCA das mesmas.

A análise dos espectros do PEAD ampliados (Figura 42) evidencia as principais bandas características de ligações Si-O-C em 1450 e 1550 cm^{-1} [101,102], bem como a presença de bandas entre 1000 e 1300 cm^{-1}, causadas pelas vibrações flexíveis assimétricas Si-O [101,102]. Percebe-se também uma leve banda em 928 cm^{-1}, referentes às vibrações de alongamento de Si-O-Ti [101,102], que comprovam a formação de estruturas complexas Si-O-Ti no sistema, decorrentes da funcionalização das NP's de TiO_2 pelo siloxano. A banda abaixo de 700 cm^{-1} é atribuída às ligações Ti-O e Ti-O-Ti da titânia [97].

FIGURA 42 – ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA O PEAD ANTES E APÓS IMERSÃO EM XIA, SP, SPA5, SPA10, SPA20 E SPA50 PELO TEMPO DE 15 SEGUNDOS (ESCALA AMPLIADA).



FONTE: A autora (2017).

Em função dos resultados verificados com o FTIR, pode-se concluir que efetivamente ocorreu reação química entre o organosilano e o TiO_2.

Foram apresentados espectros muito parecidos com os obtidos para as amostras de PEBD e PEMD, podendo-se fazer as mesmas correlações e interpretações expostas para estas (APÊNDICE 2).

4.3.3 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Optou-se por investigar as amostras tratadas com SPA20 (com adição de 20% de alcano à SP) por terem sido as que apresentaram os melhores resultados de WCA. Foram investigadas também as superfícies após imersão em SP a fim de comparação e avaliação das modificações ocorridas após a introdução do aditivo.

A concentração e a distribuição de cada elemento químico presente na superfície, determinadas por EDS, encontram-se ilustradas nas Figuras 43 e 44 e Tabelas 6 e 7, onde pode ser observada uma distribuição uniforme de cada elemento.

Verificou-se um aumento na concentração de Ti depositado sobre a superfície do PEAD com a adição do alcano, de 16,32%p na superfície tratada com SP para 31,19%p na tratada com SPA20 (Tabelas 6 e 7). Esse crescimento no número de NP's aderidas à superfície gera uma maior rugosidade no substrato que se traduz na elevação do WCA obtido.

TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE PEAD TRATADA COM SP POR 10 SEGUNDOS, OBTIDA ATRAVÉS DE EDS.

Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Fator K	%peso	σ %peso	%átomos
C	Série K	0,03	0,00030	78,01	3,59	90,42
O	Série K	0,00	0,00001	5,42	0,29	4,71
Si	Série K	0,00	0,00000	0,25	0,05	0,12
Ti	Série L	0,00	0,00002	16,32	3,85	4,74
Total:				100,00		100,00

NOTA: Série k - uma de uma série de linhas (série K) no espectro de raios-x de um átomo correspondente a radiação (radiação K) produzida pela transição de um elétron para a camada K. Série L - uma das séries de linhas (série L) no espectro de raios-x de um átomo correspondente a radiação (radiação L) causada pela transição de um elétron para a camada L.
σ – desvio padrão (erro estatístico).
FONTE: A autora (2017).

TABELA 7 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DE PEAD TRATADA COM SPA20 POR 10 SEGUNDOS, OBTIDA ATRAVÉS DE EDS.

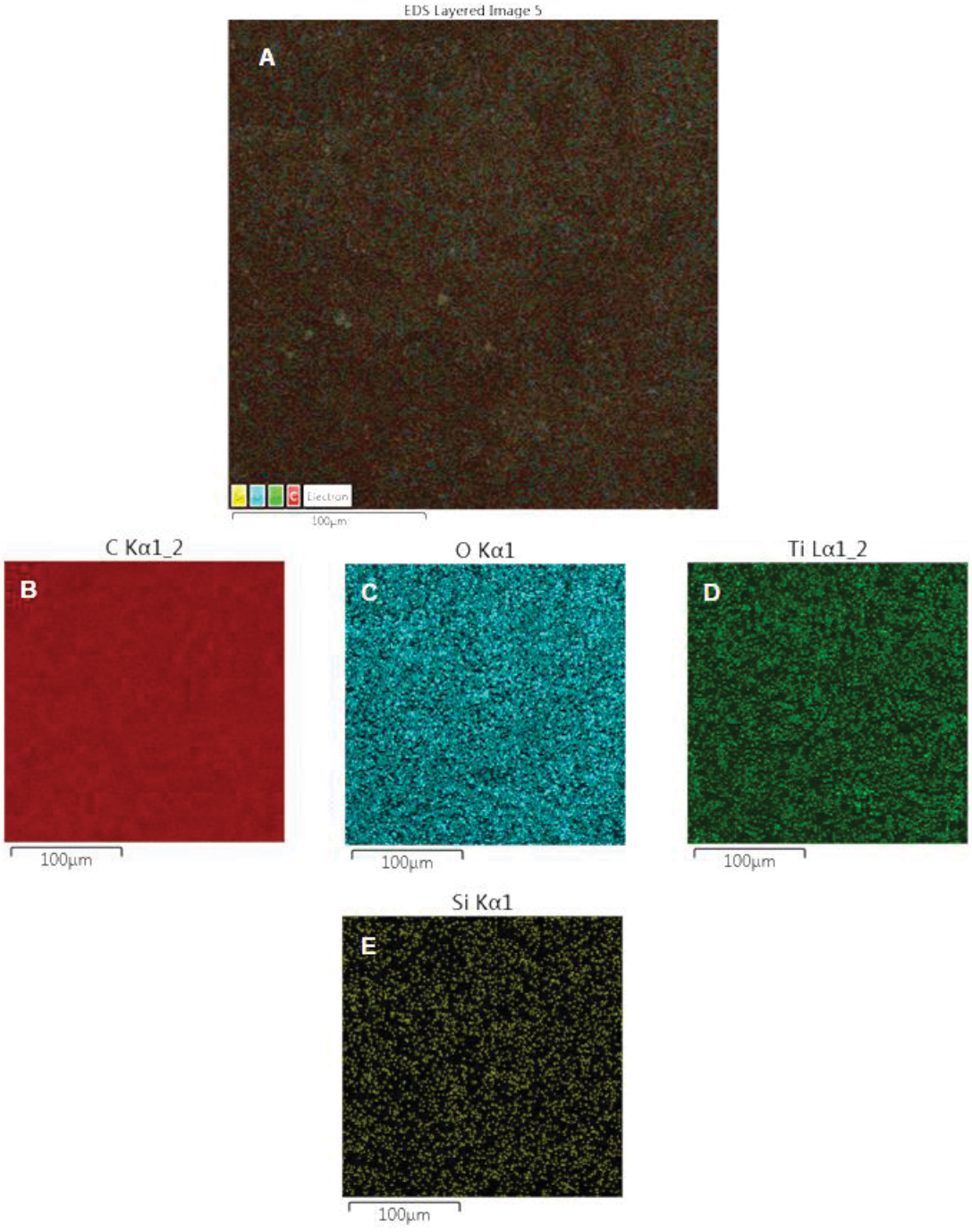
Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Fator k	%peso	σ %peso	%átomos
C	Série K	0,03	0,00030	60,76	1,20	81,50
O	Série K	0,00	0,00002	7,82	0,17	7,88
Si	Série K	0,00	0,00000	0,23	0,02	0,13
Ti	Série L	0,01	0,00005	31,19	1,35	10,49
Total:				100,00		100,00

NOTA: Série k - uma de uma série de linhas (série K) no espectro de raios-x de um átomo correspondente a radiação (radiação K) produzida pela transição de um elétron para a camada K. Série L - uma das séries de linhas (série L) no espectro de raios-x de um átomo correspondente a radiação (radiação L) causada pela transição de um elétron para a camada L.
σ – desvio padrão (erro estatístico).
FONTE: A autora (2017).

Resultados de EDS, obtidos para as amostras de PEBD e PEMD, podem ser encontrados no ANEXO 1.

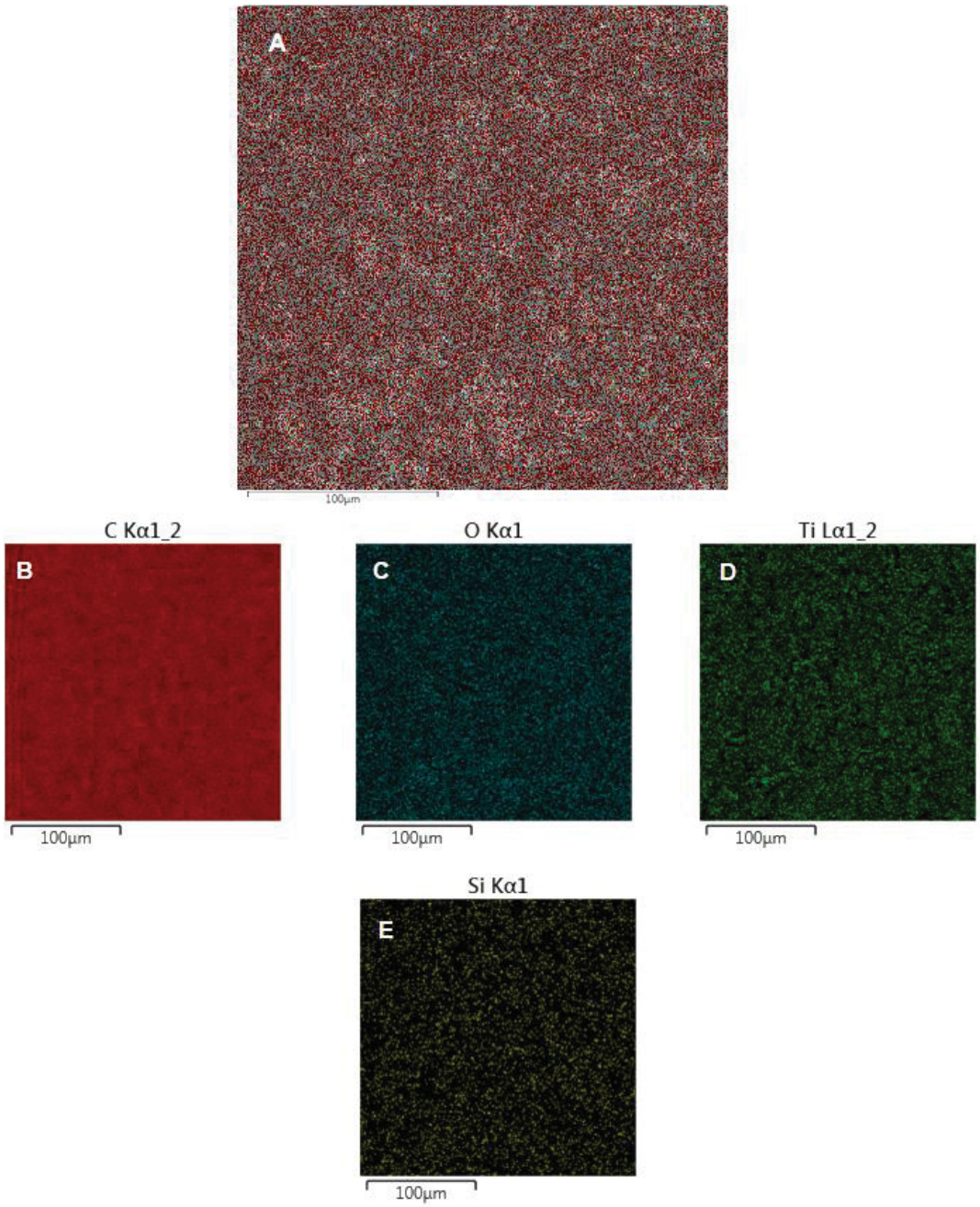
Os substratos de PE sem tratamento, observados por MEV, apresentaram uma superfície lisa e sem a presença de aglomerados de NP's (Figura 45A). Após a imersão nas soluções preparadas, é nítida a formação de aglomerados de NP's na superfície. As superfícies tratadas com SP exibiram a formação de agregados de NP's com uma distribuição heterogênea sobre a superfície (Figura 45B). As imagens obtidas por MEV comprovam que o aumento da rugosidade da superfície acarreta em um aumento no WCA. Percebe-se ademais, grande quantidade de espaços sem recobrimento, sendo plausível a hipótese de essa baixa adesão das NP's ter sido a causa de as superfícies não terem adquirido superhidrofobicidade.

FIGURA 43 – MAPEAMENTO DE EDS DA SUPERFÍCE DO PEAD TRATADO COM SP POR 10 S: A) TODAS AS CAMADAS; B, C, D, E) CADA ELEMENTO QUÍMICO INDIVIDUALMENTE.



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 44 – MAPEAMENTO DE EDS DA SUPERFÍCE DO PEAD TRATADO COM SPA20 POR 10 S: A) TODAS AS CAMADAS; B, C, D, E) CADA ELEMENTO QUÍMICO INDIVIDUALMENTE.

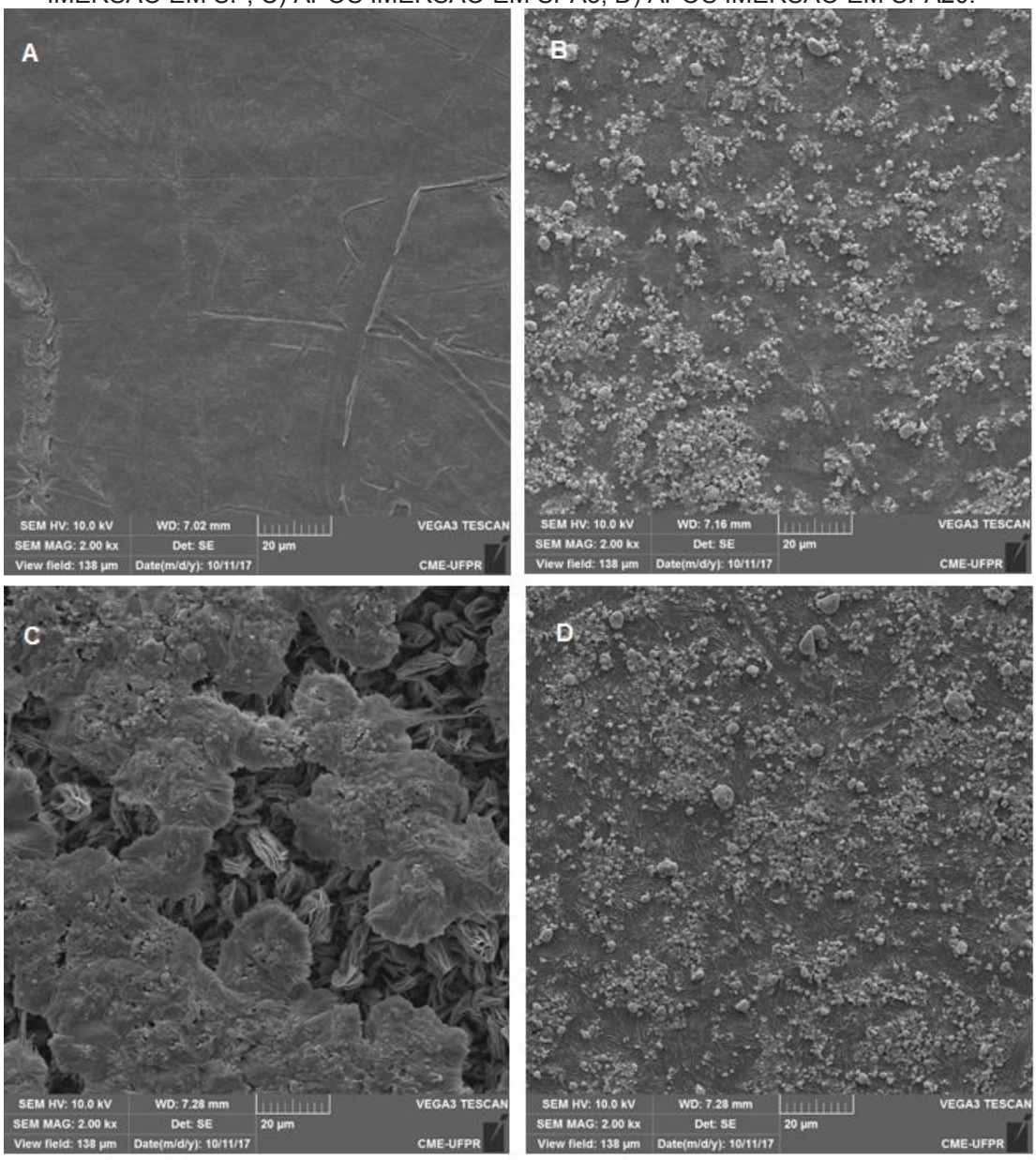


FONTE: A autora (2017).

Após a inclusão do aditivo à solução, os aglomerados de NP's formados apresentaram tamanhos médios maiores e um melhor espalhamento sobre a superfície (Figuras 45C-D). Nas amostras imersas em SPA5 (Figura 45C), foi possível observar a desagregação da camada superficial do PE, com a formação de buracos, aumentando a área de adesão das NP's de TiO_2, o que gerou superfícies com

superhidrofobicidade (WCA > 150º). Foi possível constatar também que esses agregados possuíam uma maior variedade de tamanhos.

FIGURA 45 - IMAGENS DE MEV DA SUPERFÍCIE DO PEAD: A) SEM TRATAMENTO; B) APÓS IMERSÃO EM SP; C) APÓS IMERSÃO EM SPA5; D) APÓS IMERSÃO EM SPA20. *



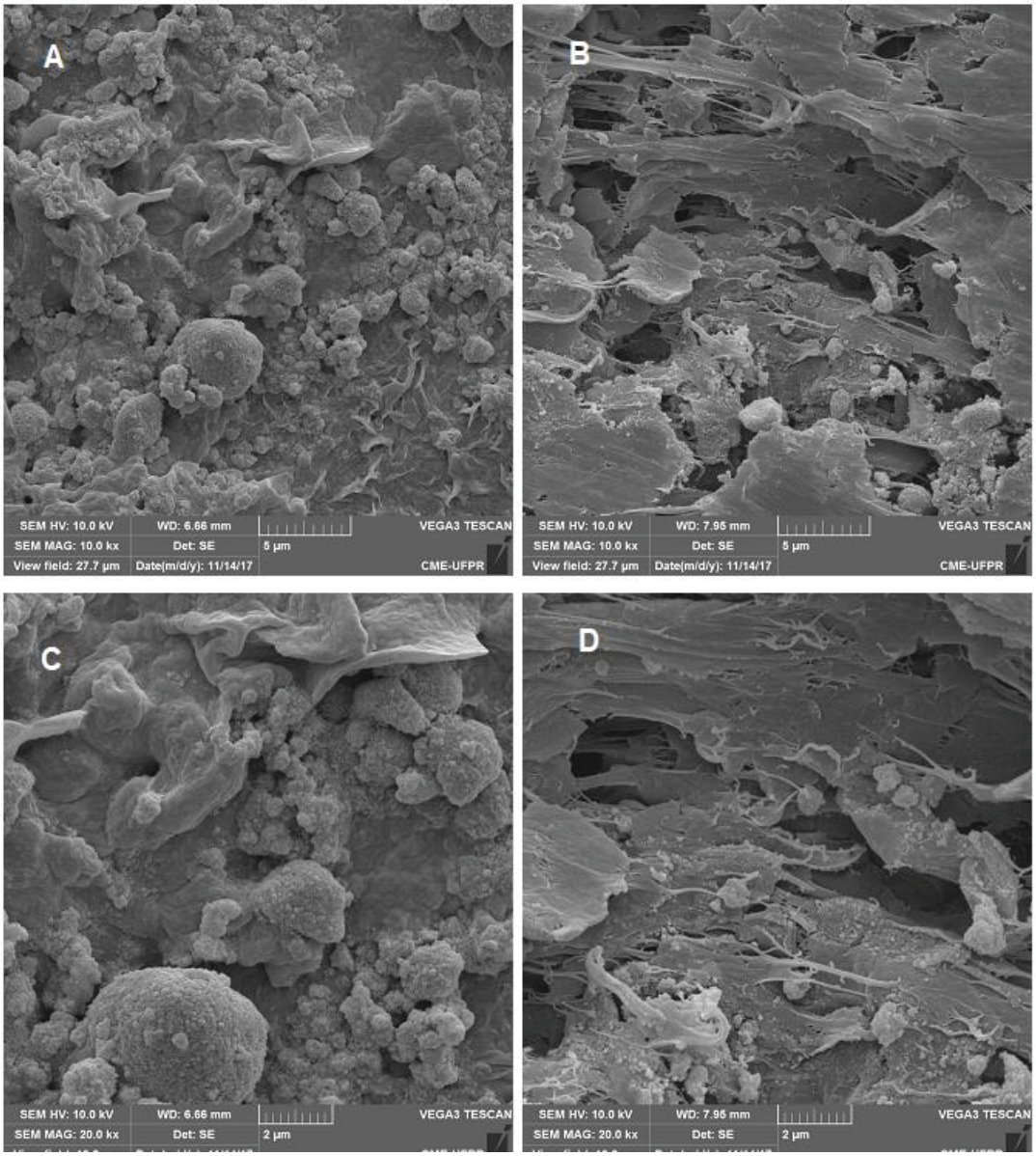
FONTE: A autora (2017).
* - Todas as superfícies tratadas, foram imersas pelo tempo de 10 segundos na respectiva solução.

Percebeu-se que os substratos imersos em SPA20 foram revestidos por aglomerados de NP's de dimensões variadas, recobrindo a superfície. A redução dos valores de R_a e R_q para as amostras tratadas com SPA20 se justifica pelo menor tamanho dos aglomerados de NP's quando comparados aos valores dos PE's tratados com SPA5. A análise das imagens de MEV corrobora a teoria de que a combinação

de rugosidade e estrutura organizada hierarquicamente em micro e nanoescala gera superfícies superhidrofóbicas.

As imagens obtidas, para a mesma área da superfície do PEAD tratada com SP e SPA20 por 10 s., em diferentes magnificações, permitem uma melhor visualização das modificações ocorridas nestes materiais. Pode-se observar que houve a formação de aglomerados de diversos tamanhos em ambas as superfícies (Figura 46A-D). Na amostra imersa em SP (Figuras 46A e 46C), percebe-se a existência de aglomerados grandes e bem agrupados na superfície, com a exibição de rugosidade sobre os mesmos.

FIGURA 46 – IMAGENS DE MEV DE SUPERFÍCIES DE PEAD TRATADAS COM: A) SP, B) SPA20 (MAGNIFICAÇÃO DE 10 KX) E C) SP, D) SPA20 (MAGNIFICAÇÃO DE 20 KX).



FONTE: A autora (2017).

É possível notar que a amostra imersa em SPA20 (Figuras 46B e 46D) apresentou dissolução de sua camada superficial, havendo a formação de “buracos” que permitiram que as NP’s de TiO_2 se aglomerassem também nessa região mais interna, elevando em muito a rugosidade da superfície, o que gerou WCA’s mais altos.

Wenzel demostrou que a rugosidade da superfície influencia o ângulo de contato, mas, o modelo é limitado às superfícies ásperas homogêneas. Então, para as superfícies heterogêneas observadas nas fotomicrografias de MEV para o PE tratado, o ângulo de contato poderia ser expresso com mais exatidão pelo modelo de Cassie-Baxter.

4.3.4 Espectroscopia Raman

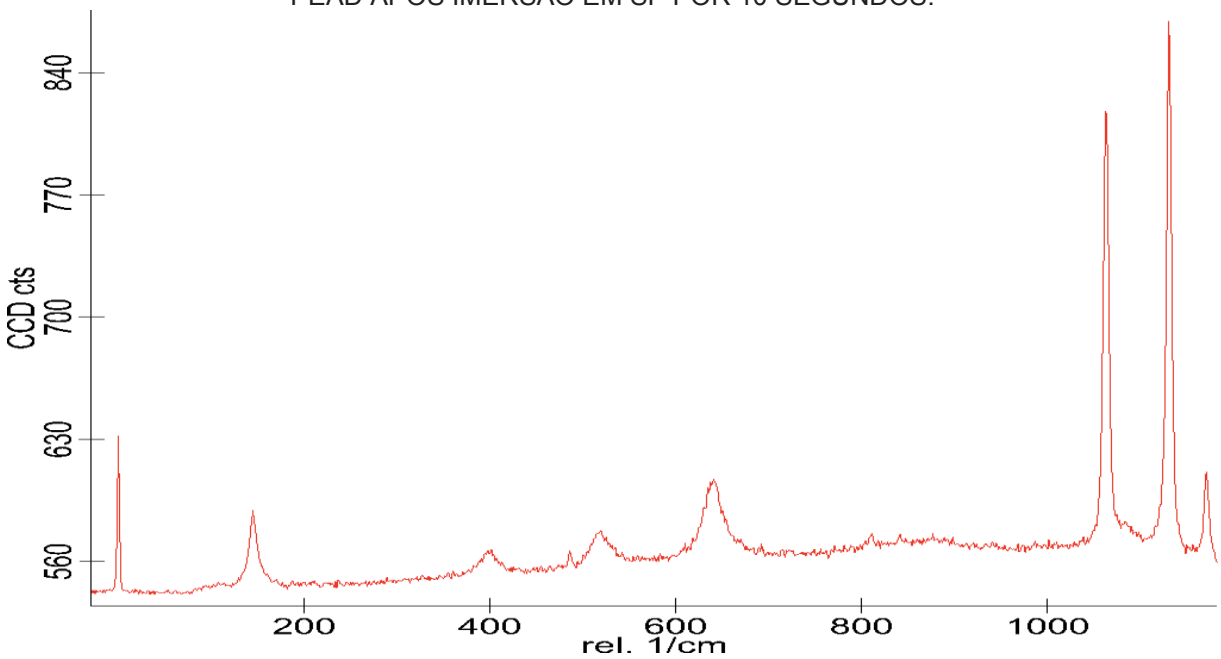
Com o objetivo de identificar qual fase de TiO_2 está presente nos filmes depositados sobre os substratos, foram efetuadas análises por espectroscopia Raman nas amostras de PE’s tratadas em SP e SPA20. Na espectroscopia Raman, as vibrações ativas de TiO_2 na fase rutilo, estão localizadas: 143 cm^{-1}, 236 cm^{-1} (banda larga), 447 cm^{-1}, 612 cm^{-1} e 826 cm^{-1}, enquanto que para a fase anatáse existem seis bandas Raman ativas: 144 cm^{-1}, 197 cm^{-1}, 399 cm^{-1}, 513 cm^{-1}, 519 cm^{-1} e 639 cm^{-1}. [100,105,106]

As Figuras 47 e 48 mostram os espectros Raman da superfície de PEAD após tratamento em SP e em SPA20. Esses espectros são semelhantes aos da anatáse. As linhas Raman em 144, 398, 517 e 638 cm^{-1} podem ser atribuídas como os modos E_g, $B1_g$, $A1_g$ ou $B1_g$ e E_g da fase anatáse, respectivamente. O modo E_g mais forte a 144 cm^{-1} resultante da vibração externa da estrutura da anatáse está bem definido. A estrutura cristalina do TiO_2 foi definida então como sendo anatáse.

A análise dos espectros Raman revelou também que a concentração de NP’s de TiO_2 aumentou com a inclusão do aditivo à SP, evidenciado pela altura das bandas no espectro das amostras tratadas com SPA20, que se apresentaram maiores que as correspondentes às amostras tratadas com SP.

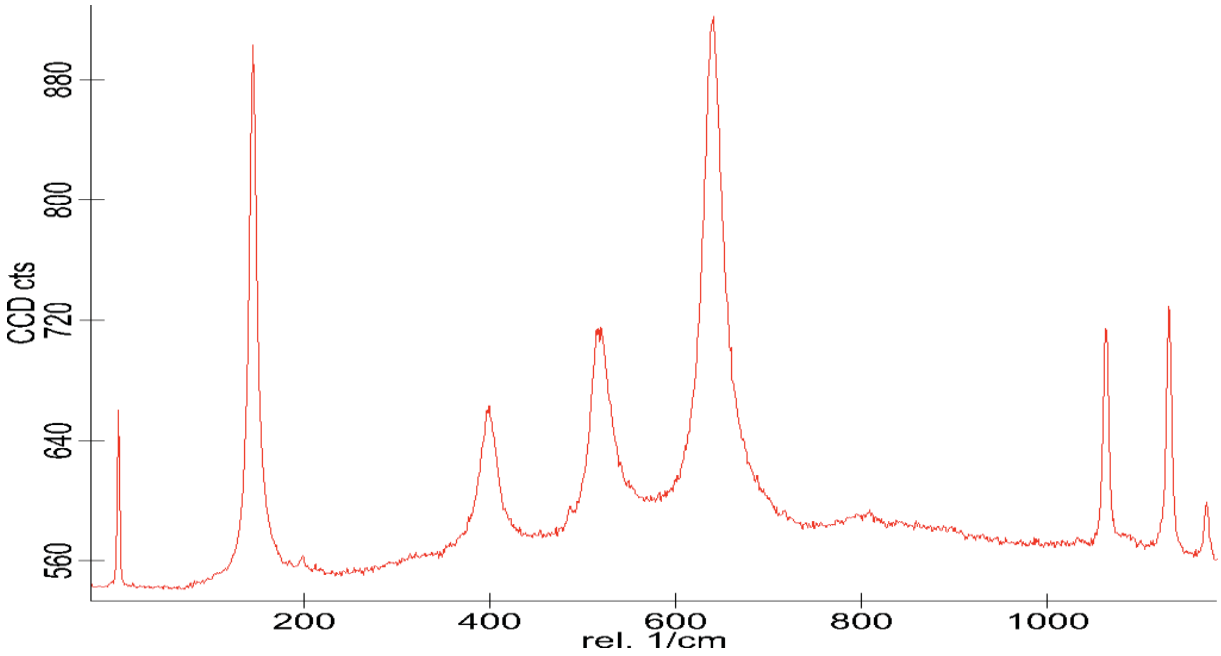
As bandas acima de 1000 cm^{-1} são relativas ao PE [107]. Pode-se notar que os materiais tratados com a SP apresentaram essas bandas em maiores intensidades que aqueles que foram imersos em SPA20, demonstrando que após a adição do alcano houve uma melhor distribuição das NP’s de TiO_2 sobre a superfície.

FIGURA 47 – ESPECTRO RAMAN DE FILME DE TiO_2 DEPOSITADO SOBRE SUPERFÍCIE DE PEAD APÓS IMERSÃO EM SP POR 10 SEGUNDOS.



FONTE: A autora (2017).

FIGURA 48 – ESPECTRO RAMAN DE FILME DE TiO_2 DEPOSITADO SOBRE SUPERFÍCIE DE PEAD APÓS IMERSÃO EM SPA20 POR 10 SEGUNDOS.



FONTE: A autora (2017).

5 CONCLUSÕES

A contribuição mais importante desse trabalho foi a inclusão de um alcano, no caso o n-hexadecano, como coadjuvante no tratamento que visa conferir superhidrofobicidade ao polietileno (PE). O aumento conseguido nessa propriedade foi muito significativo para todos os tipos de PE, e constitui inovação tecnológica, uma vez que os valores de ângulo de contato encontrados não encontram paralelo na literatura. A ação do alcano pode ser evidenciada pelo aumento dos WCA's em comparação com os valores encontrados sem emprego do aditivo. O tratamento padrão, usando solução semelhante a encontrada na literatura para polipropileno, após a adição do aditivo n-hexadecano, conferiu às superfícies de todos os tipos de PE, ângulos de contato superiores a 150˚, caracterizando superhidrofobicidade. Esta ação do aditivo foi eficaz até a faixa de 20%(v/v, solução total/aditivo).

As conclusões parciais podem ser resumidas como:

A modificação superficial do PE através do recobrimento com NP's de TiO_2, funcionalizadas com silano, a fim de se obter uma superfície com propriedades superhidrofóbicas, através do método de imersão foi realizada com êxito.

Verificou-se experimentalmente que a temperatura de 110 ºC e tempos máximos de 15s de imersão foram os ideais para o processamento das amostras de PE, sendo os tempos de 5 e 10s mais eficientes para a obtenção dos resultados.

Concentrações superiores a 50% de alcano na SP não acarretaram aumento significativo na hidrofobicidade, visto que a solução SPA50 já apresentou valores de WCA muito próximos àqueles obtidos com SPA20, indicando que um nível de saturação foi alcançado.

Foram obtidos WCA's superiores a 150º para todas as amostras de PE's tratadas com SPA em todas as concentrações preparadas pelo tempo de 5s. Tempos de imersão maiores resultaram em diminuição dos valores de WCA.

A análise de perfilometria óptica e microscopia de força atômica revelou que cada amostra possui diferentes padrões de rugosidade e comprovou que a produção de superfícies com rugosidade hierárquica, fundamental para a obtenção de superhidrofobicidade, foi alcançada com sucesso.

As análises de FTIR-ATR indicaram que ocorreu efetivamente reação química entre o organosilano e o TiO_2.

Foram obtidos filmes com espessura entre 28 e 40 μm, apresentando uma distribuição uniforme dos elementos Ti, Si e O sobre as superfícies tratadas, constatado pelo mapeamento feito por EDS.

Percebe-se um aumento na concentração de Ti depositado sobre a superfície do PEAD com a adição do alcano, evidenciado pelas análises dos resultados obtidos por EDS e Raman. Esse crescimento no número de NP's aderidas à superfície gera uma maior rugosidade no substrato que se traduz na elevação do WCA obtido.

As fotomicrografias de MEV revelaram a formação de aglomerados de NP's de TiO_2 sobre as superfícies de PE tratadas com SP e SPA, o que conferiu maior rugosidade ao material, elevando os valores de WCA obtidos.

As superfícies tratadas com SP exibiram uma distribuição heterogênea de agregados de NP's sobre a superfície. A grande quantidade de espaços sem recobrimento sugere ser essa baixa adesão das NP's a causa de as superfícies não terem adquirido superhidrofobicidade.

As superfícies tratadas com SPA apresentaram tamanhos médios maiores e melhor espalhamento dos aglomerados de NP's sobre a superfície. Amostras imersas em soluções contendo n-hexadecano apresentaram desagregação da camada superficial do PE, com a formação de buracos, aumentando a área de adesão das NP's de TiO_2, o que gerou superfícies com WCA's superiores a 150º.

As medidas de R_a e R_q, obtidas por perfilometria óptica e AFM, juntamente com as imagens de MEV corroboram a teoria de que a combinação de rugosidade e estrutura organizada hierarquicamente em micro e nanoescala gera superfícies superhidrofóbicas.

A análise dos espectros Raman estabeleceu que a estrutura cristalina do TiO_2 empregado no estudo é a anatáse.

A descrição mais adequada para os fatos observados no presente estudo seguiria o modelo de molhabilidade de Cassie-Baxter.

6 TRABALHOS FUTUROS

Apresentam-se os seguintes temas como sugestão de trabalhos futuros:

- Avaliação da hidrofobicidade das superfícies desenvolvidas após envelhecimento artificial.
- Avaliação da adesão entre o substrato e a camada depositada através de medidas padronizadas com aparelho de ensaio de tração.
- Medir as energias de superfície e tentar correlacionar o comportamento encontrado com os modelos teóricos.
- Medir histerese e correlacionar com cada tipo de tratamento, com e sem alcano.
- Determinação dos valores teóricos dos ângulos de contato, através das equações de Wenzel e de Cassie-Baxter, e comparação com os valores experimentais obtidos.
- Estudo da interação do agente de acoplamento com o TiO_2, em meio orgânico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GALEMBECK, Fernando. Superfícies de polietileno, suas características e sua adesão. **Polímeros**, v. 35, 1991.

2. Castro, J.R.J. et al. **Avaliação da hidrofobicidade de materiais poliméricos utilizados em linhas de alta tensão**. Trabalho apresentado no 10. Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.

3. PORTELLA, Kleber Franke et al. Efeitos da poluição atmosférica (litorânea e industrial) em isoladores da rede elétrica da região metropolitana de Salvador. **Quim. Nova**, v. 31, n. 2, p. 340-348, 2008.

4. DESAI, Shrojal M.; SINGH, R. P. Surface modification of polyethylene. In: **Long Term Properties of Polyolefins**. Springer Berlin Heidelberg, 2004. p. 231-294.

5. GUO, Zhiguang; LIU, Weimin; SU, Bao-Lian. Superhydrophobic surfaces: from natural to biomimetic to functional. **Journal of colloid and interface science**, v. 353, n. 2, p. 335-355, 2011.

6. NAKAJIMA, Akira et al. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. **Langmuir**, v. 16, n. 17, p. 7044-7047, 2000.

7. RAMANATHAN, Rajajeyaganthan; WEIBEL, Daniel E. Novel liquid–solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 20, p. 7950-7955, 2012.

8. CHAGAS, Gabriela Ramos; WEIBEL, Daniel Eduardo. Development of Poly (propylene) Superhydrophobic Surfaces by Functionalised TiO2 Nanoparticles: Effect of Solvents and Dipping Times. In: **Macromolecular Symposia**. 2014. p. 55-62.

9. TAGHVAEI, E. et al. Superhydrophobic surfaces with a dual-layer micro-and nanoparticle coating for drag reduction. **Energy**, v. 125, p. 1-10, 2017.

10. DALOD, Antoine RM et al. Functionalized TiO_2 nanoparticles by single-step hydrothermal synthesis: the role of the silane coupling agents. **Beilstein journal of nanotechnology**, v. 8, p. 304, 2017.

11. HOU, Weixin; WANG, Qihua. UV-driven reversible switching of a polystyrene/titania nanocomposite coating between superhydrophobicity and superhydrophilicity. **Langmuir**, v. 25, n. 12, p. 6875-6879, 2009.

12. QI, Yanli et al. Hydrophobic surface modification of TiO2 nanoparticles for production of acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer/TiO2 composited cool materials. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 213-223, 2017.

13. WADDELL, Walter H. et al. Polymer surface modification. **Rubber chemistry and technology**, v. 65, n. 3, p. 687-696, 1992.

14. EBERT, Daniel; BHUSHAN, Bharat. Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant coatings on glass and polymer substrates using SiO2, ZnO, and ITO nanoparticles. **Langmuir**, v. 28, n. 31, p. 11391-11399, 2012.

15. JIANG, Cheng et al. Superhydrophobic polyurethane and silica nanoparticles coating with high transparency and fluorescence. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 5, p. 2959-2965, 2013.

16. REN, Tingting; HE, Junhui. Substrate-Versatile Approach to Robust Antireflective and Superhydrophobic Coatings with Excellent Self-Cleaning Property in Varied Environments. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 39, p. 34367-34376, 2017.

17. ZHOU, Yuman et al. Fabrication of superhydrophobic nanofiber fabric with hierarchical nanofiber structure. **e-Polymers**, v. 17, n. 3, p. 249-254, 2017.

18. CHEN, Zao et al. Highly transparent, stable, and superhydrophobic coatings based on gradient structure design and fast regeneration from physical damage. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 826-833, 2015.

19. PONCIN-EPAILLARD, F. et al. Elaboration of highly hydrophobic polymeric surface—a potential strategy to reduce the adhesion of pathogenic bacteria?. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 3, p. 1152-1161, 2013.

20. ASHRAF, Munir et al. Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing zinc oxide nanorods. **Journal of colloid and interface science**, v. 394, p. 545-553, 2013.

21. LEE, Hyun Soo et al. Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO2 nanoparticles. **Desalination**, v. 219, n. 1-3, p. 48-56, 2008.

22. CONTRERAS, Cintia B. et al. Permanent superhydrophobic polypropylene nanocomposite coatings by a simple one-step dipping process. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 234-240, 2014.

23. LU, Xiaoying; ZHANG, Changchun; HAN, Yanchun. Low-density polyethylene superhydrophobic surface by control of its crystallization behavior. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 18, p. 1606-1610, 2004.

24. YUAN, Zhiqing et al. A stable porous superhydrophobic high-density polyethylene surface prepared by adding ethanol in humid atmosphere. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 3, p. 1626-1632, 2009.

25. LEE, Yuwon et al. Fabrication of hierarchical structures on a polymer surface to mimic natural superhydrophobic surfaces. **Advanced Materials**, v. 19, n. 17, p. 2330-2335, 2007.

26. JIANPING, Liu et al. Fabrication of HDPE superhydrophobic surface by thermal micromolding. **Chemistry**, v. 11, n. 3, p. 1041-1044, 2010.

27. ORTEGA, Z. et al. Fabrication of Superhydrophobic Polyethylene Parts by Rotomolding. **International Polymer Processing**, v. 31, n. 1, p. 104-107, 2016.

28. BREME, F.; BUTTSTAEDT, J.; EMIG, G. Coating of polymers with titanium-based layers by a novel plasma-assisted chemical vapor deposition process. **Thin Solid Films**, v. 377, p. 755-759, 2000.

29. FRESNAIS, J. et al. Plasma-treated superhydrophobic polyethylene surfaces: fabrication, wetting and dewetting properties. **Journal of adhesion science and technology**, v. 23, n. 3, p. 447-467, 2009.

30. FRESNAIS, J.; CHAPEL, J. P.; PONCIN-EPAILLARD, F. Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 18-19, p. 5296-5305, 2006.

31. FENG, Huanhuan; ZHENG, Tingting; WANG, Huiliang. Biomimetic superhydrophobic polyolefin surfaces fabricated with a facile scraping, bonding and peeling method. **Open Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 141-149, 2016.

32. HAN, Jianmei; WANG, Xiaoxiao; WANG, Huiliang. Superhydrophobic surface fabricated by bulk photografting of acrylic acid onto high-density polyethylene. **Journal of colloid and interface science**, v. 326, n. 2, p. 360-365, 2008.

33. XU, Qian Feng et al. Superhydrophobic TiO2–polymer nanocomposite surface with UV-induced reversible wettability and self-cleaning properties. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 18, p. 8915-8924, 2013.

34. TANG, Yiping et al. Novel quasi-one-dimensional anisotropic wetting surface with micro-ordered/submicro-disordered structure: Fabrication and wetting properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 208, p. 32-38, 2012.

35. YUAN, Zhiqing et al. Icephobicity and the effect of water condensation on the superhydrophobic low-density polyethylene surface. **Surface Topography: Metrology and Properties**, v. 3, n. 2, p. 025001, 2015.

36. SHEN, Lie et al. Fabrication of Ketjen black-high density polyethylene superhydrophobic conductive surfaces. **Carbon**, v. 50, n. 11, p. 4284-4290, 2012.

37. PUUKILAINEN, Esa et al. Superhydrophobic polyolefin surfaces: controlled micro-and nanostructures. **Langmuir**, v. 23, n. 13, p. 7263-7268, 2007.

38. FENG, Jie; ZHONG, Mingqiang; LIN, Weiwei. Fabrication of polyethylene surface with stable superhydrophobicity by nanoparticle assisted thermal micromolding process. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 12, n. 3, p. 2679-2684, 2012.

39. LI, Deke; GUO, Zhiguang. Robust superhydrophobic and self-lubricating PTES-TiO 2@ UHMWPE fabric and its tribological properties. **RSC Advances**, v. 7, n. 15, p. 9169-9175, 2017.

40. SUN, Taolei et al. Bioinspired surfaces with special wettability. **Accounts of chemical research**, v. 38, n. 8, p. 644-652, 2005.

41. ZHANG, Yabin et al. Recent progress of double-structural and functional materials with special wettability. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 799-815, 2012.

42. ramé-hart instrument co., 2010. Disponível em: http://www.ramehart.com/contactangle.htm. Acesso: 15 ago. 2017.

43. YAN, Yu Ying; GAO, Nan; BARTHLOTT, Wilhelm. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. **Advances in colloid and interface science**, v. 169, n. 2, p. 80-105, 2011.

44. QUÉRÉ, David. Surface chemistry: Fakir droplets. **Nature materials**, v. 1, n. 1, p. 14-15, 2002.

45. BARBIERI, Laura; WAGNER, Estelle; HOFFMANN, Patrik. Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles. **Langmuir**, v. 23, n. 4, p. 1723-1734, 2007.

46. WENZEL, Robert N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 8, p. 988-994, 1936.

47. LI, Xue-Mei; REINHOUDT, David; CREGO-CALAMA, Mercedes. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 8, p. 1350-1368, 2007.

48. LATTHE, Sanjay Subhash et al. Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: a review. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 2, n. 02, p. 76, 2012.

49. YUAN, Yuehua; LEE, T. Randall. Contact angle and wetting properties. In: **Surface science techniques**. Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 3-34.

50. LAFUMA, Aurélie; QUÉRÉ, David. Superhydrophobic states. **Nature materials**, v. 2, n. 7, p. 457-460, 2003.

51. YOSHIMITSU, Zen et al. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. **Langmuir**, v. 18, n. 15, p. 5818-5822, 2002.

52. ROACH, Paul; SHIRTCLIFFE, Neil J.; NEWTON, Michael I. Progess in superhydrophobic surface development. **Soft matter**, v. 4, n. 2, p. 224-240, 2008.

53. CALLIES, Mathilde; QUÉRÉ, David. On water repellency. **Soft matter**, v. 1, n. 1, p. 55-61, 2005.

54. EBNESAJJAD, Sina; EBNESAJJAD, Cyrus. **Surface treatment of materials for adhesive bonding**. William Andrew, 2013.

55. PAN, Minyi. Method for evaluating the wettability of polyethylene against different surfaces at processing temperatures. 2010.

56. KWON, Yongjoo et al. Design of surface hierarchy for extreme hydrophobicity. **Langmuir**, v. 25, n. 11, p. 6129-6136, 2009.

57. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT IEC/TS 62073**: Guia de medição da hidrofobicidade nas superfícies de isoladores. 2010.

58. KOISHI, Takahiro et al. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 21, p. 8435-8440, 2009.

59. CELIA, Elena et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 402, p. 1-18, 2013.

60. KEHRWALD, André Michel et al. Estudo da influência da energia livre superficial na molhabilidade e adesão de revestimentos à base de fluorsilanos. 2013.

61. WANG, Qingwen et al. Coupling pattern and efficacy of organofunctional silanes in wood flour-filled polypropylene or polyethylene composites. **Journal of Composite Materials**, v. 49, n. 6, p. 677-684, 2015.

62. NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. **Annals of botany**, v. 79, n. 6, p. 667-677, 1997.

63. FENG, Lin et al. Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 4114-4119, 2008.

64. BHUSHAN, Bharat; HER, Eun Kyu. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal. **Langmuir**, v. 26, n. 11, p. 8207-8217, 2010.

65. LEE, Woo et al. Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability. **Langmuir**, v. 20, n. 18, p. 7665-7669, 2004.

66. GUO, Zhiguang et al. Fabrication of superhydrophobic copper by wet chemical reaction. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 18, p. 7190-7194, 2007.

67. YU, Hai-Jiang; LUO, Zheng-Hong. Novel superhydrophobic silica/poly (siloxane-fluoroacrylate) hybrid nanoparticles prepared via two-step surface-initiated ATRP: Synthesis, characterization, and wettability. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 23, p. 5570-5580, 2010.

68. AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007.

69. DOAK, K. W.; MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. Ethylene Polymers. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** New York: John-Wiley & Sons, 1986. v. 6, p. 383-501.

70. BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of Polymer Science**. USA: Wiley-Interscience, 1984.

71. COUTINHO, Fernanda; MELLO, Ivana L.; SANTA MARIA, Luiz C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 1, 2003.

72. MARTINS, G. A. S. **Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos.** OPP Petroquímica S.A., 1999. Boletim Técnico nº14.

73. SILVA, A. L. N. **Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, Morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli (etileno-co-1-octeno).** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

74. MILES D. C.; BRISTON, J. H. **Polymer Technology**. London: Temple Press Book, 1965.

75. NEVES, C. J. A. **Resistência Química de PE's a Vários Reagentes Químicos.** OPP Petroquímica S.A., 1999. Boletim Técnico nº13.

76. DOMININGHAUS, H. **Plastics for Engineers:** materials, properties, applications. Munich: Hanser, 1993, p. 24-70.

77. INOUE, I. **Influências da Incorporação de PEBDL em PEBD Industrial**. OPP, ago.1999. Boletim Técnico nº1.

78. ATTALLA, G.; BERTINOTTI, F. Comparison between a linear and a branched low-density polyethylene. **Journal of applied polymer science**, v. 28, n. 11, p. 3503-3511, 1983.

79. WIEBECK, H.; ZEN, H. A.; MEDEIROS, F. A. **Materiais poliméricos para aplicações especiais e de altíssimo desempenho**. Trabalho apresentado no 1º Evento de Integração dos Laboratórios da Rede de Transformados Plásticos.

80. SERRANO, A. et al. A novel route to obtain metal and oxide nanoparticles co-existing on a substrate. **Materials Today Chemistry**, v. 4, p. 64-72, 2017.

81. MITTAL, Tanu et al. Comparison of polymeric stabilization of organic/inorganic (MEH-PPV/TiO2) hybrid composites synthesized via different routes. **Colloid and Polymer Science**, p. 1-11, 2017.

82. DOERNER, Max. **Los materiales de pintura y su empleo en el arte**. Reverté, 1998.

83. WANG, Chaoxia et al. Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 21, p. 11930-11934, 2011.

84. SALEIRO, G. T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha (Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic). **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

85. JUNG, Hosung et al. Tribological and electrical properties of TiO 2 thin films for polymer insulator as the dielectric coating of electric railroad. **Materials Research Bulletin**, v. 58, p. 44-48, 2014.

86. SHAMSUDIN, S. et al. Hydrophobic rutile phase TiO2 nanostructure and its properties for self-cleaning application. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2017. p. 020030.

87. ODOM, J.D. Inorganic polymer. In: Encyclopædia Britannica. Encyclopædia Britannica, inc., 2008.

88. PAZOKIFARD, S. et al. Investigating the role of surface treated titanium dioxide nanoparticles on self-cleaning behavior of an acrylic facade coating. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 10, n. 2, p. 175-187, 2013.

89. SOARES, I. L. et al. Surface Modification Efficiency of Titanium-based Particles with an Alkyl Phosphate. **NanoWorld J**, v. 3, n. 1, p. 11-17, 2017.

90. HOA, Ta Phuong et al. Improvement of the adhesion of titanium film on polymer substrate by argon plasma treatment. In: **Proceeding of the International Conference on Engineering Physics, Hanoi**. 2006. p. 9-12.

91. ZHANG, Xia et al. Self-cleaning superhydrophobic surface based on titanium dioxide nanowires combined with polydimethylsiloxane. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 319-323, 2013.

92. DENNY, M. W. Water-repellent legs of water striders. **Science**, v. 320, p. 886, 2008.

93. BYUN, Doyoung et al. Wetting characteristics of insect wing surfaces. **Journal of Bionic Engineering**, v. 6, n. 1, p. 63-70, 2009.

94. TRUICA-MARASESCU, Florina; JEDRZEJOWSKI, Pawel; WERTHEIMER, Michael R. Hydrophobic recovery of vacuum ultraviolet irradiated polyolefin surfaces. **Plasma Processes and Polymers**, v. 1, n. 2, p. 153-163, 2004.

95. STERMAN, Samuel; MARSDEN, James G. Silane coupling agents. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 58, n. 3, p. 33-37, 1966.

96. MILANESI, F. et al. Siloxane− TiO_2 Hybrid Nanocomposites. The Structure of the Hydrophobic Layer. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 18, p. 8287-8293, 2010.

97. CHEN, Quan; YAKOVLEV, Nikolai L. Adsorption and interaction of organosilanes on TiO2 nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 5, p. 1395-1400, 2010.

98. PITARELLI, G. et al. Identificação de blendas polietileno/polipropileno por espectroscopia no infravermelho e calorimetria exploratória diferencial. In: **Anais do 6o Congresso Brasileiro de Polímeros / IX International Macromolecular Colloquium,** 2001.

99. COATES, John. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: **Encyclopedia of analytical chemistry**. John Wiley & Sons, 2006.

100. LENG, Yang. **Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods**. John Wiley & Sons, 2009.

101. CHENG, Qilin et al. Surface-modified antibacterial TiO2/Ag+ nanoparticles: Preparation and properties. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 12, p. 4154-4160, 2006.

102. SABZI, M. et al. Surface modification of TiO2 nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, n. 2, p. 222-228, 2009.

103. SOCRATES, George. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. John Wiley & Sons, 2001.

104. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. **Editora John Wiley & Sons,** 1991.

105. ORENDORZ, A. et al. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO 2 films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**, v. 601, n. 18, p. 4390-4394, 2007.

106. UGMANN, J.; RICHARDS, B. S.; CROSKY, A. Phase characterisation of TiO_2 thin films using micro-Raman spectroscopy and glancing angle X-ray diffraction. In: **Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices, 2002 Conference on**. IEEE, 2002. p. 181-184.

107. Mohammed, I; Herman, H. **Classification of polyethylene by Raman spectroscopy**. USA: Thermo Fisher Scientific, APPLICATION NOTE AN52301.

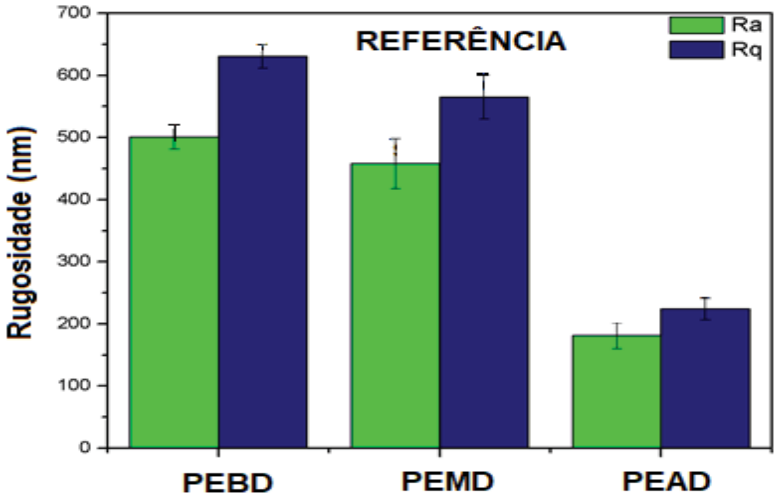
108. RAMANATHAN, Rajajeyaganthan; WEIBEL, Daniel E. NEXAFS and FTIR-ATR investigation of the static and dynamic superhydrophobicity of functionalized titanium dioxide nanoparticle coatings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 6, p. 1041-1048, 2013.

109. ZISMAN, Wm A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution.

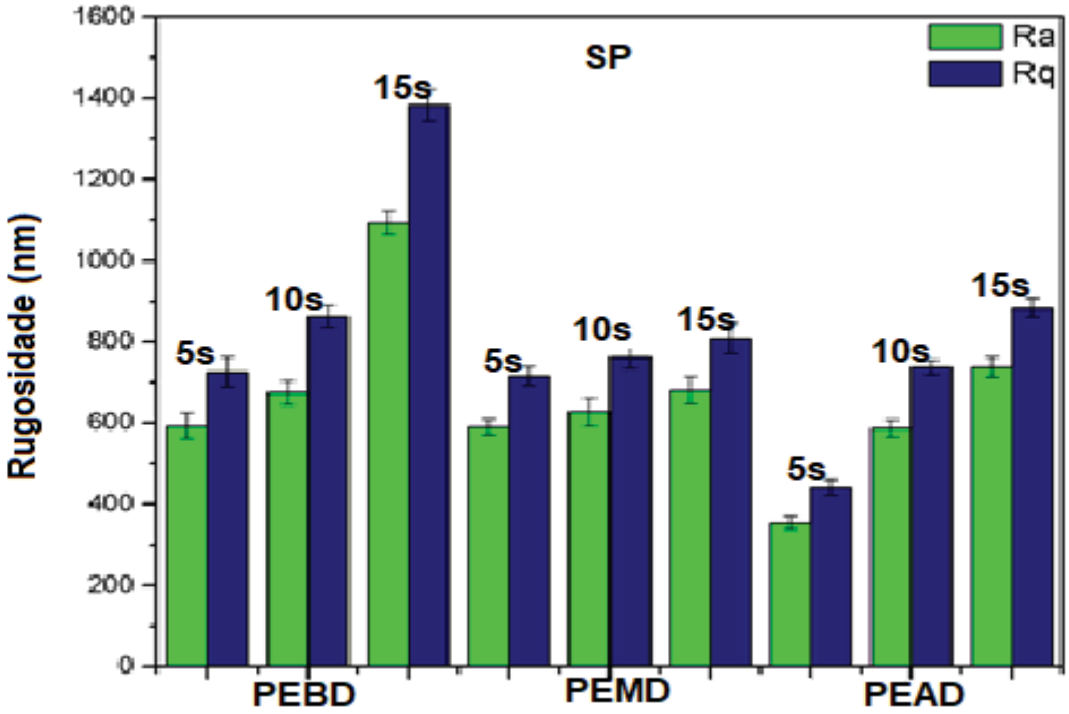
110. IP, S. W.; TOGURI, J. M. The equivalency of surface tension, surface energy and surface free energy. **Journal of materials science**, v. 29, n. 3, p. 688-692, 1994.

APÊNDICE 1 – GRÁFICOS DE RUGOSIDADES (R_a) E (R_q)

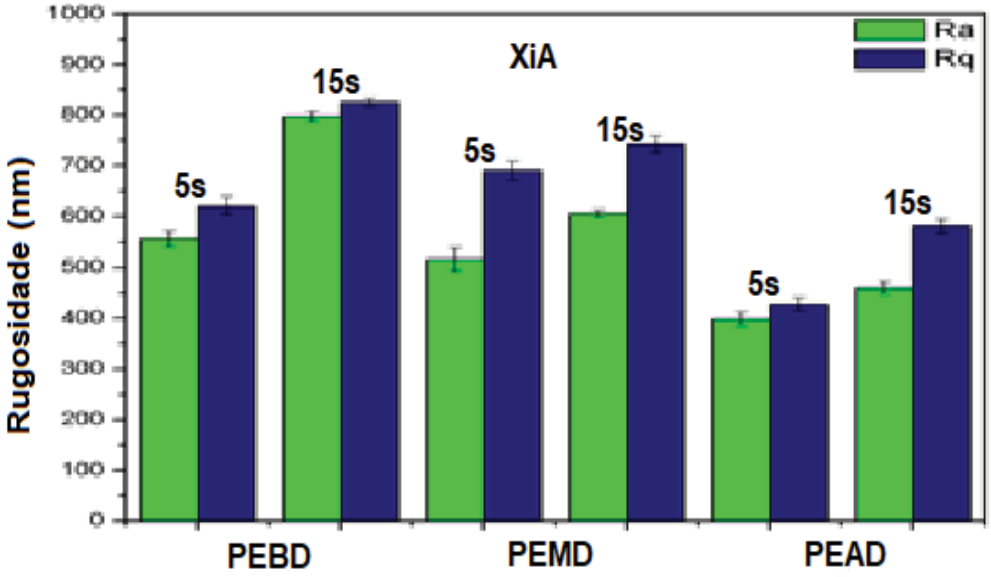
Polímeros antes do tratamento:



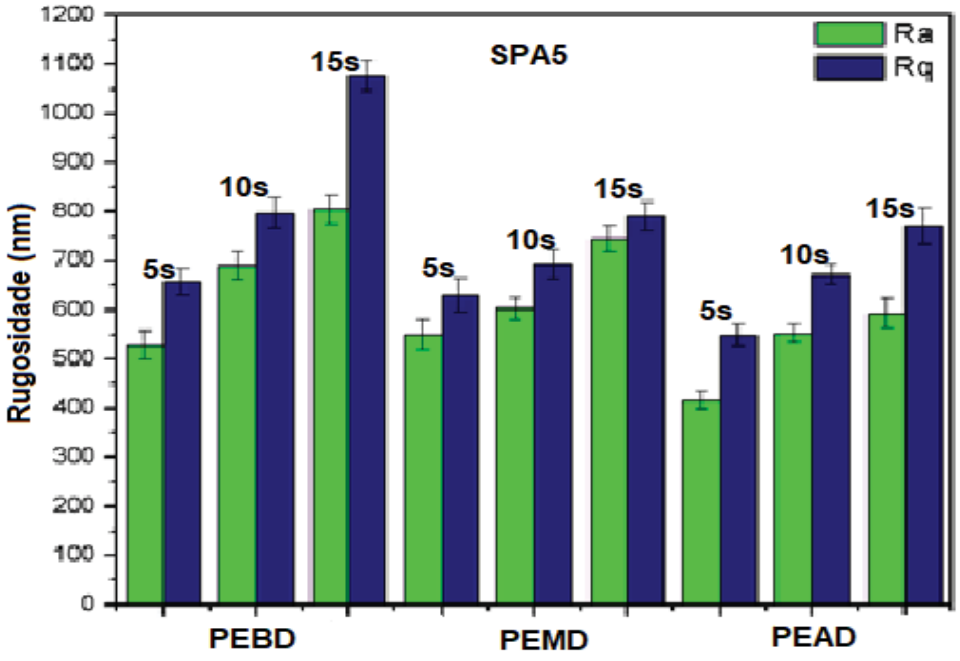
Polímeros tratados com Solução padrão (SP) em diversos tempos, a temperatura de 110 º C



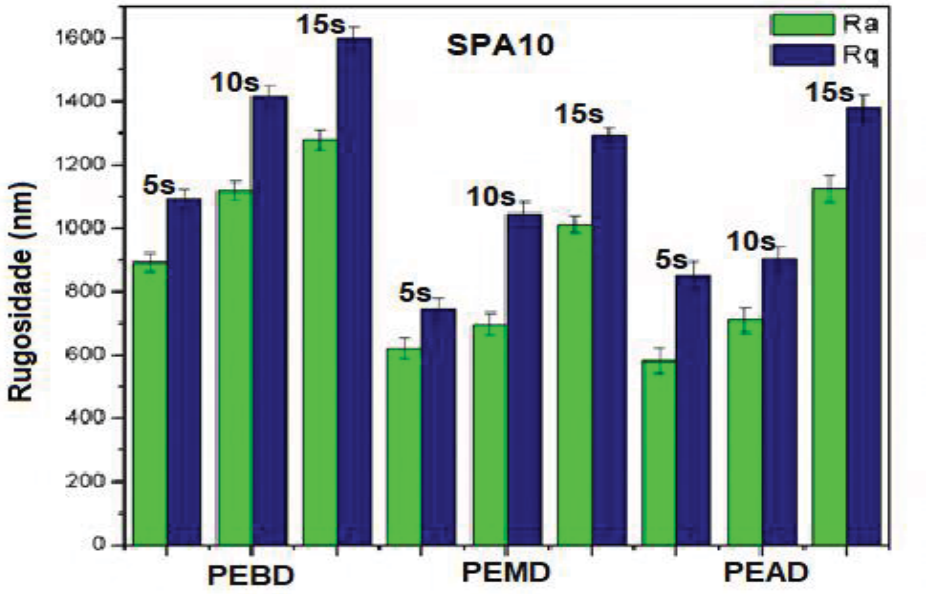
Polímeros tratados com Solução de xileno e alcano (XiA) em diversos tempos, a temperatura de 110 º C



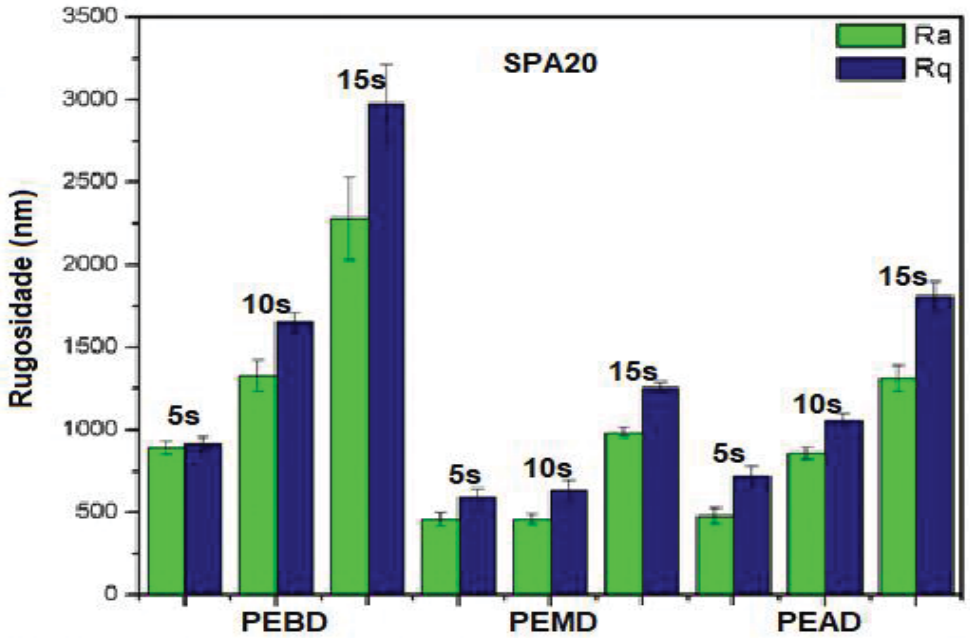
Polímeros tratados com Solução avançada com 5% de teor de n-hexadecano (SPA5) em diversos tempos, a temperatura de 110 º C



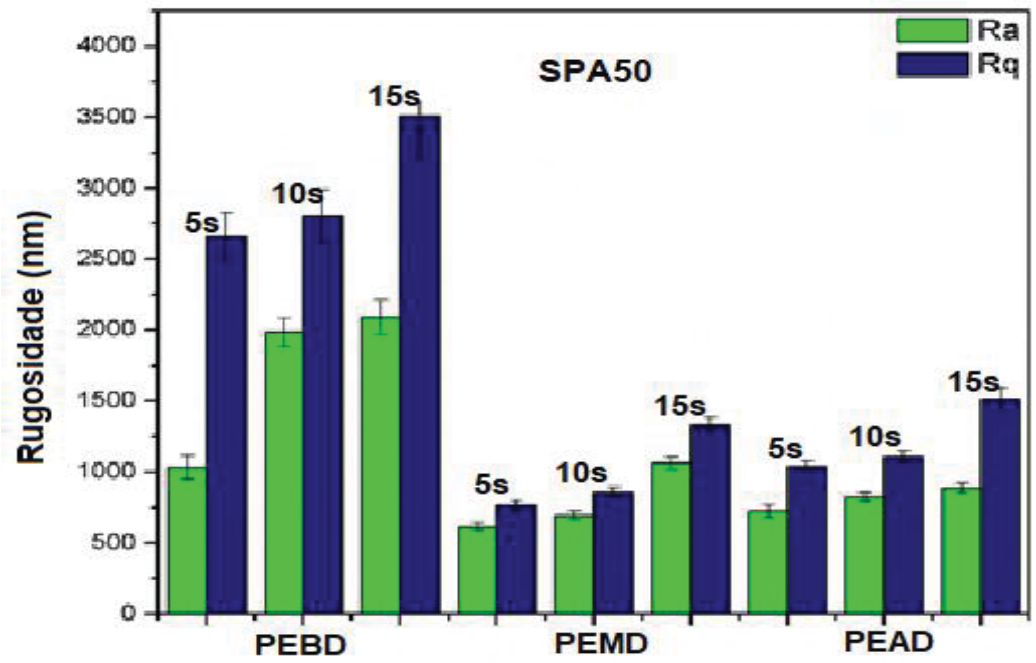
Polímeros tratados com Solução avançada com 10% de teor de n-hexadecano (SPA10) em diversos tempos, a temperatura de 110 º C



Polímeros tratados com Solução avançada com 20% de teor de n-hexadecano (SPA20) em diversos tempos, a temperatura de 110 º C

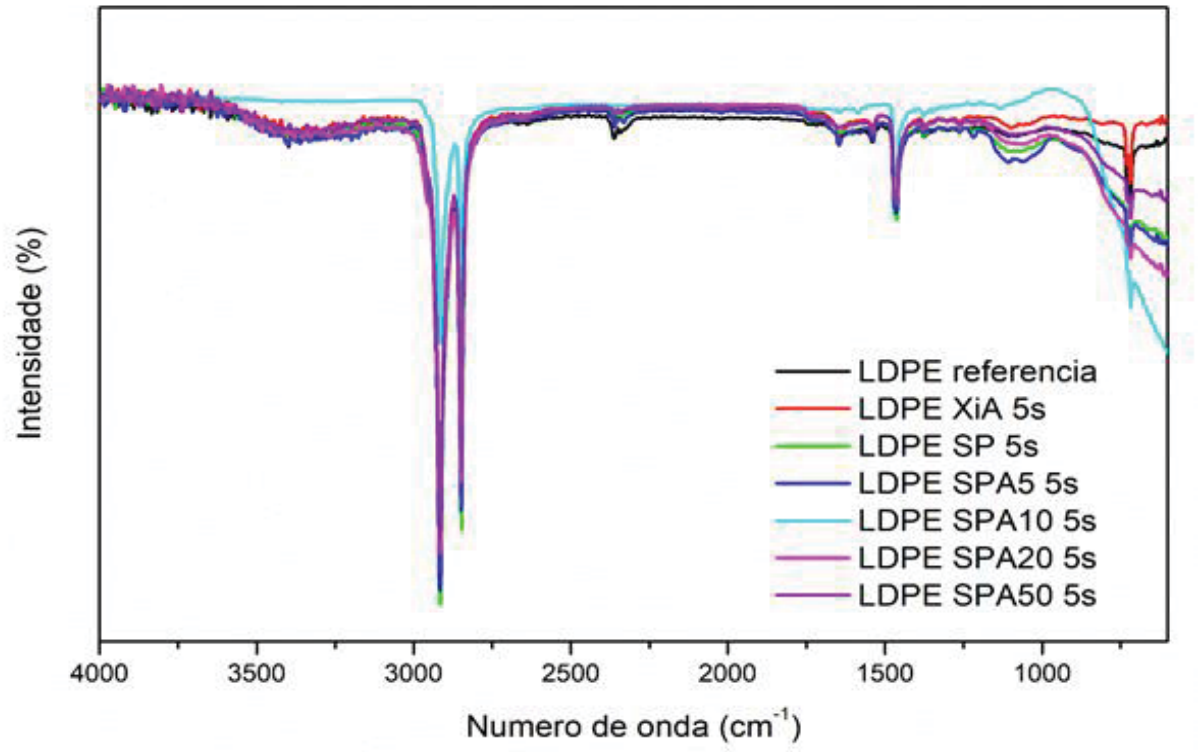


Polímeros tratados com Solução avançada com 50% de teor de n-hexadecano (SPA50) em diversos tempos, a temperatura de 110 º C

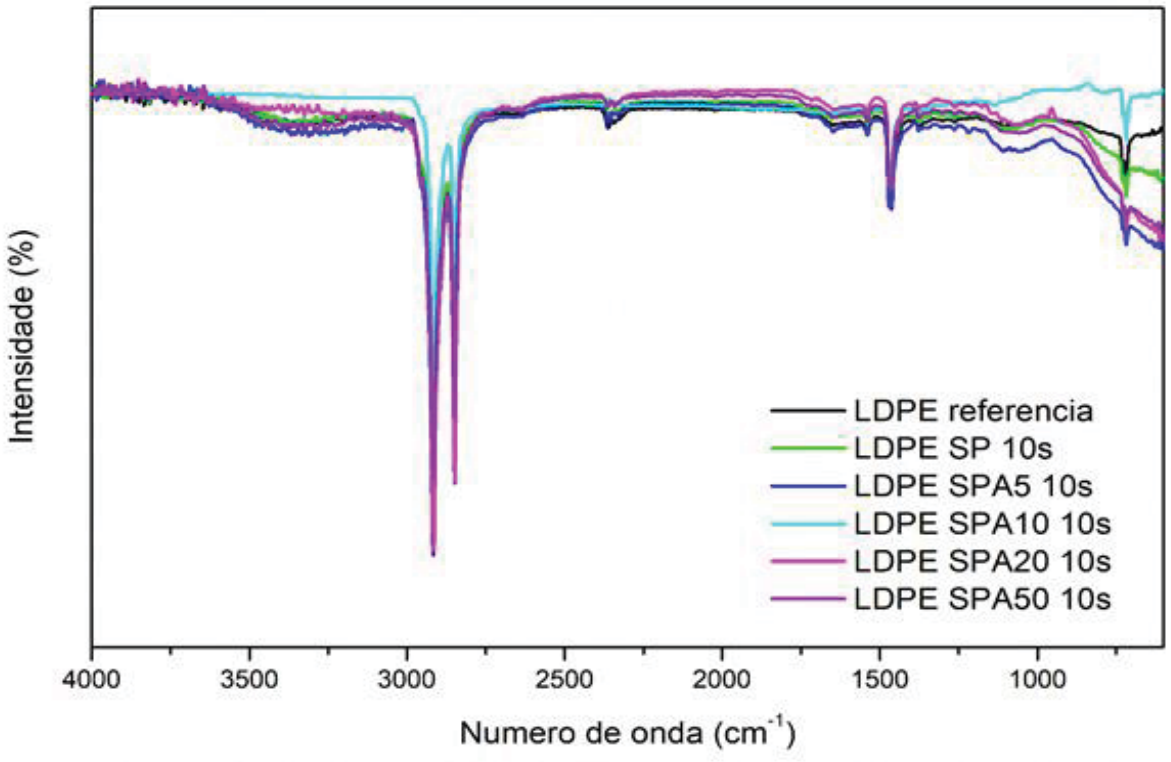


APÊNDICE 2 – FTIR-ATR

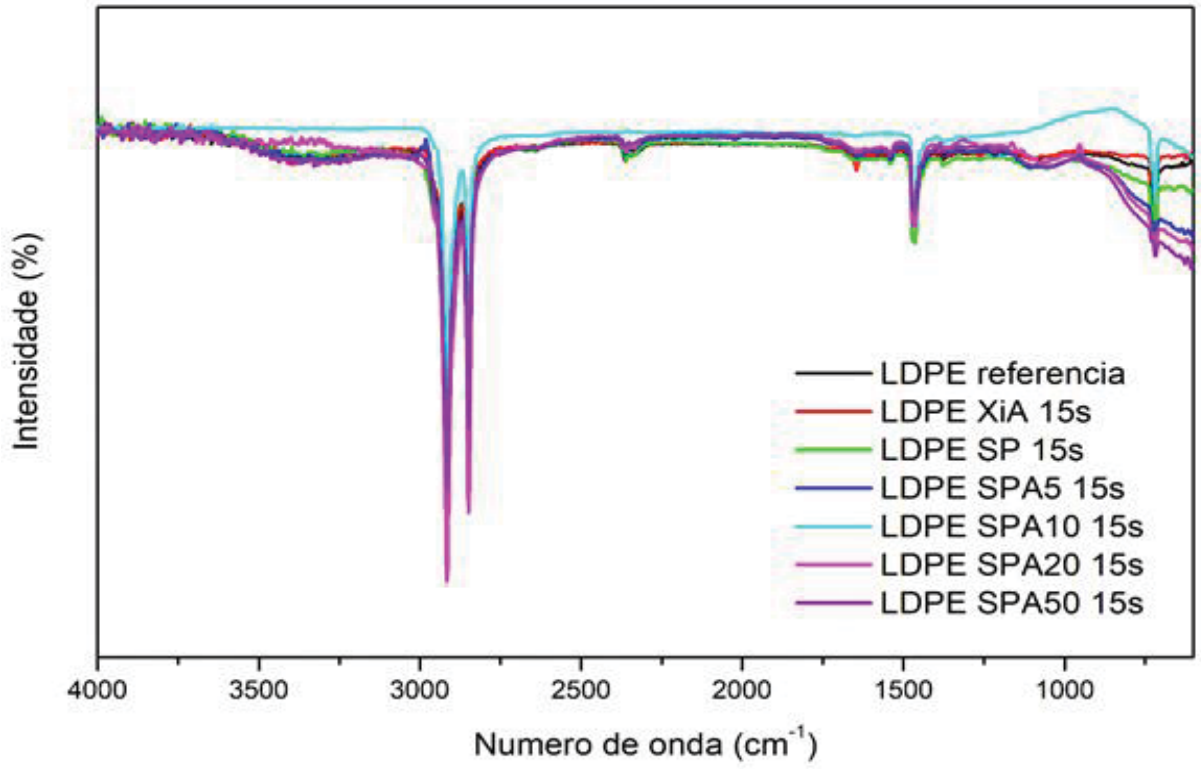
PEBD tratado por 5s.



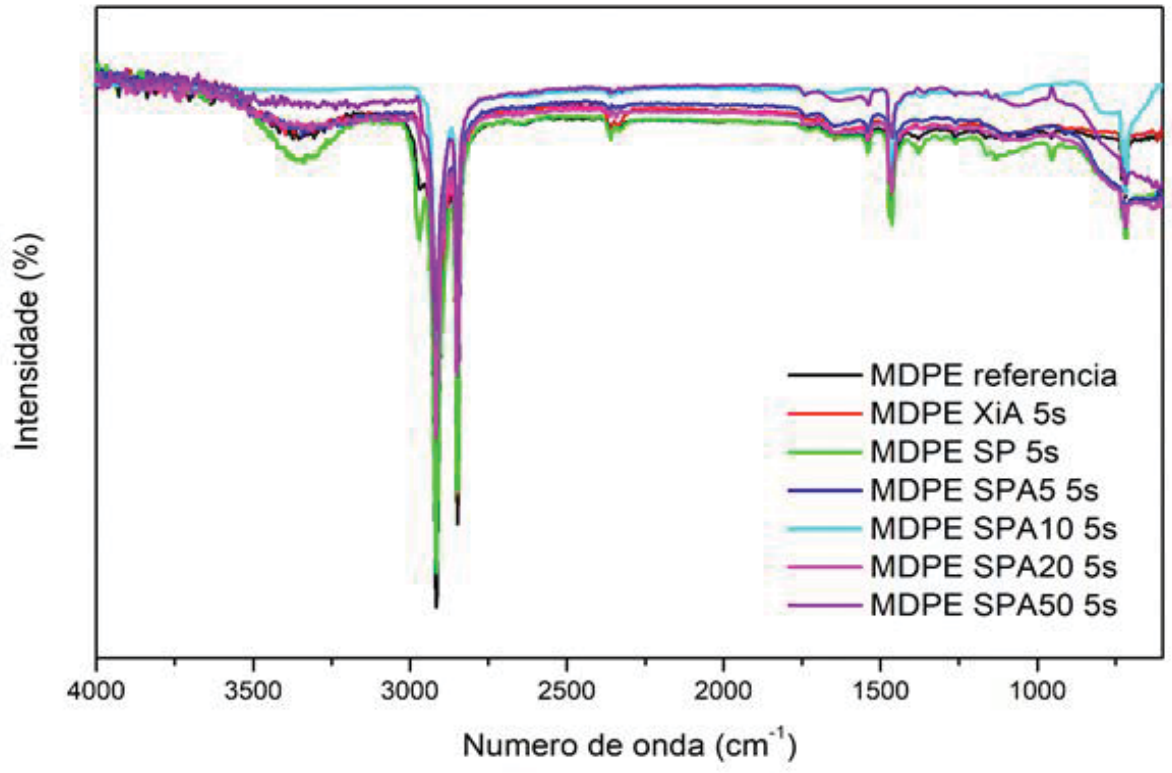
PEBD tratado por 10s.



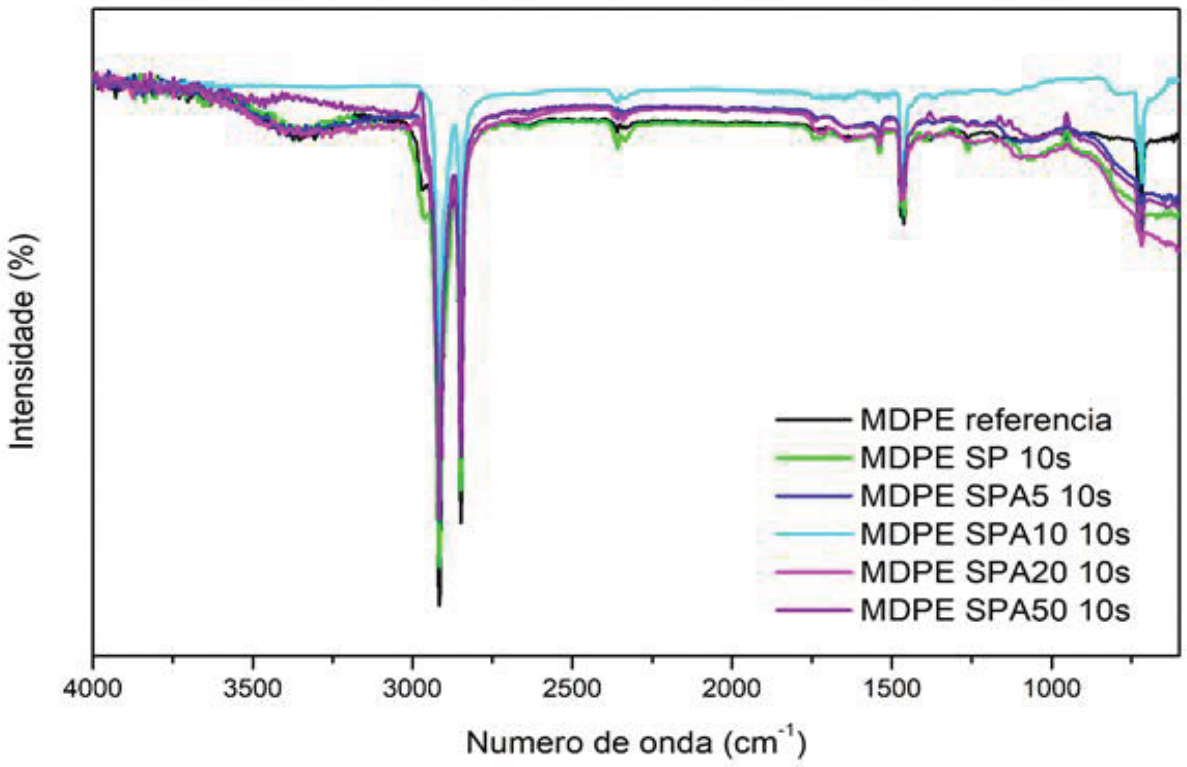
PEBD tratado por 15s.



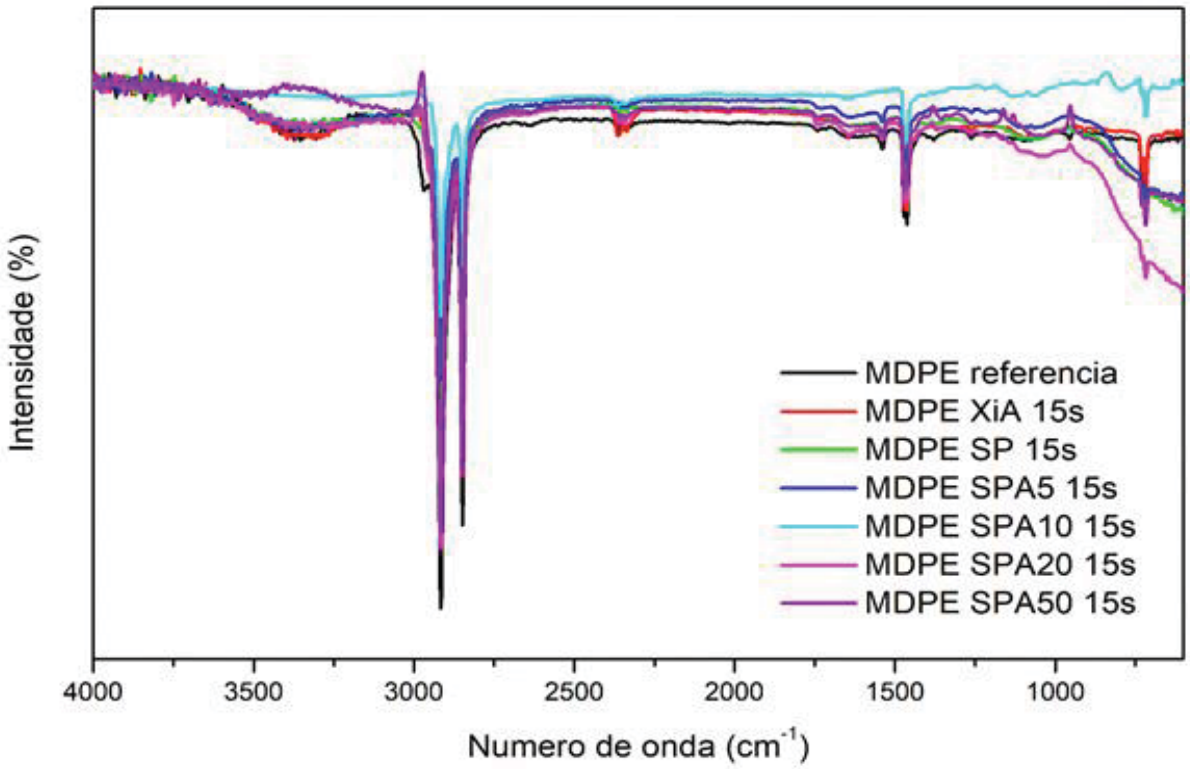
PEMD tratado por 5s.



PEMD tratado por 10s.

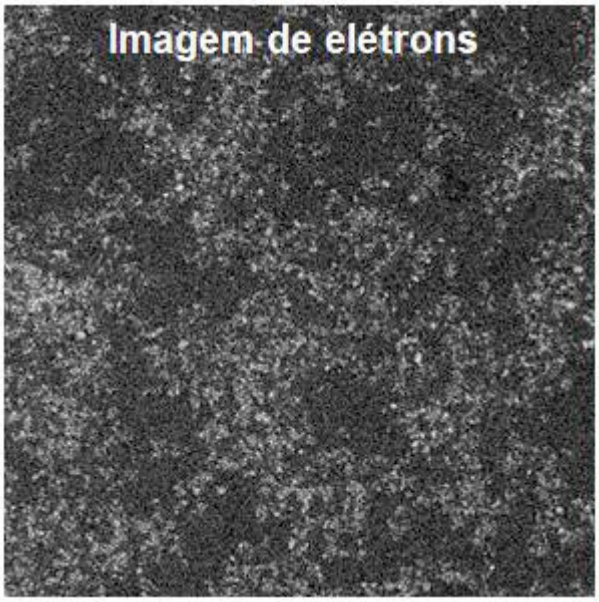


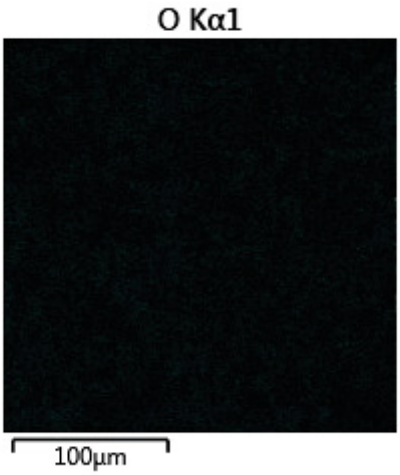
PEBD tratado por 15s.

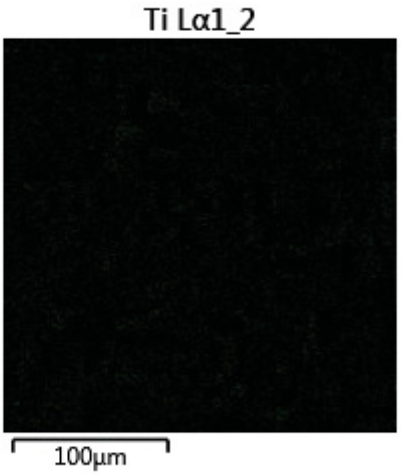


ANEXO 1 – MAPAS DE EDS

PEBD tratado com SP por 10s

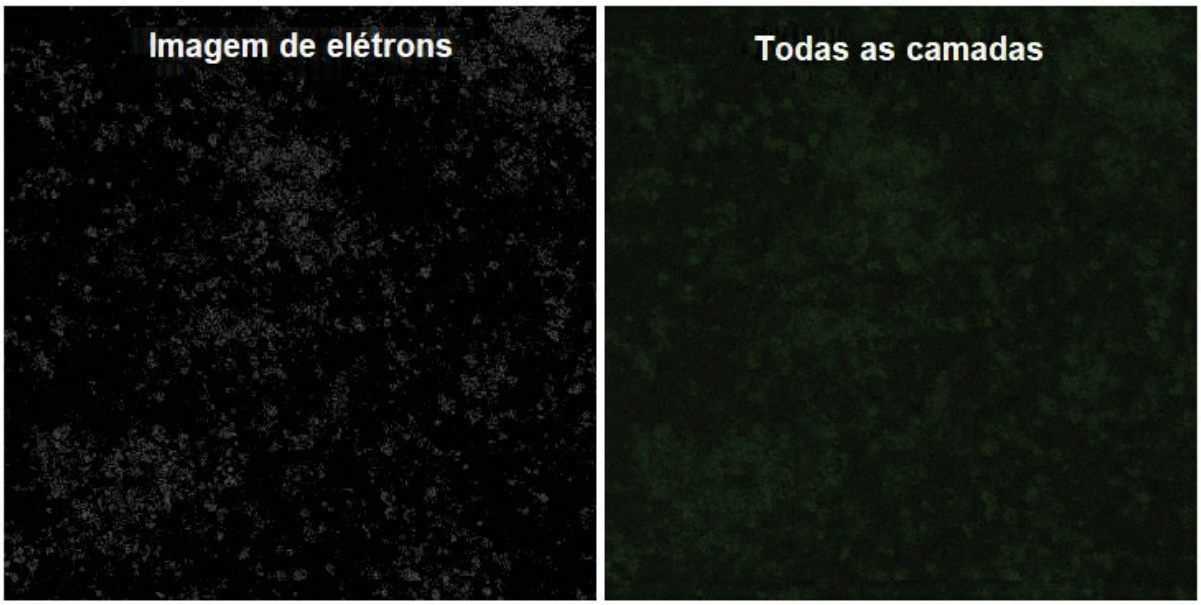


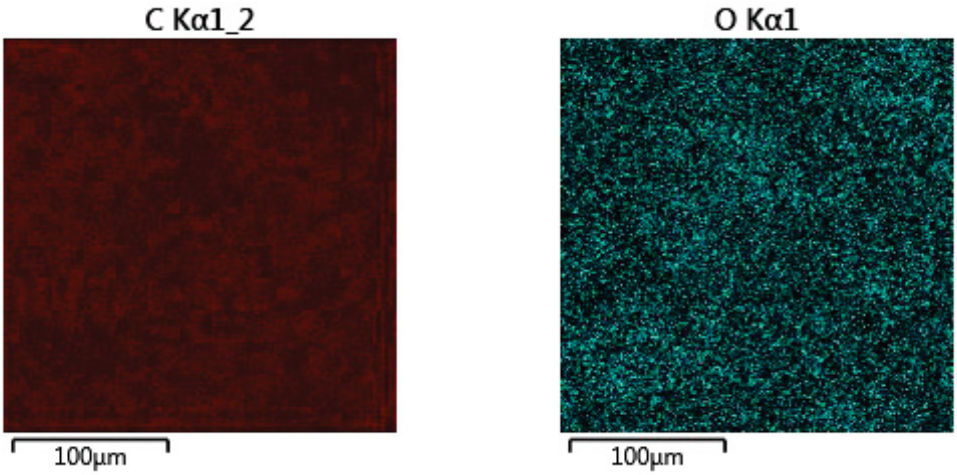


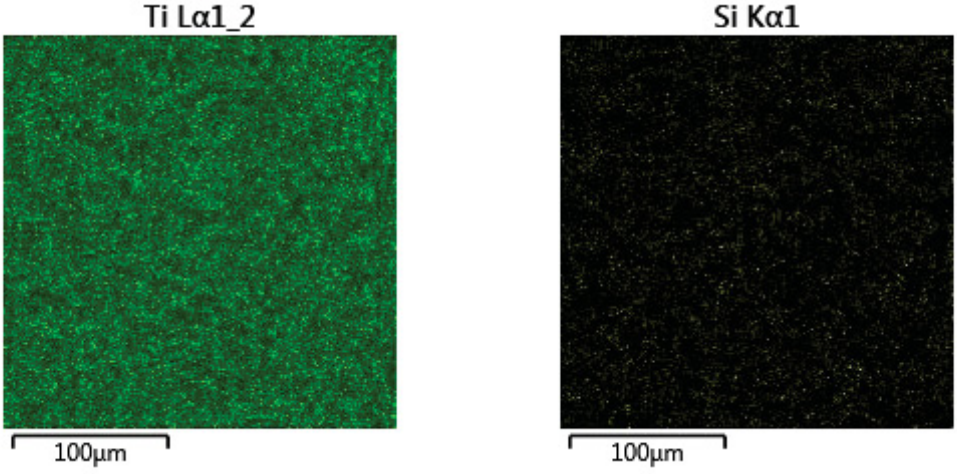


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Fator k	%peso	σ%peso	%átomos
C	Série K	0,04	0,00037	77,70	1,54	90,21
O	Série K	0,00	0,00001	5,61	0,13	4,89
Si	Série K	0,00	0,00000	0,18	0,02	0,09
Ti	Série L	0,00	0,00002	16,51	1,65	4,81
Total:				100,00		100,00

PEBD tratado com SPA20 por 10s

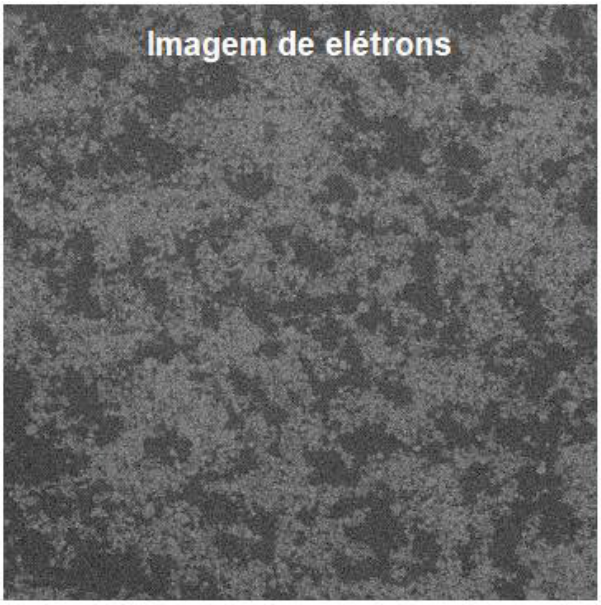


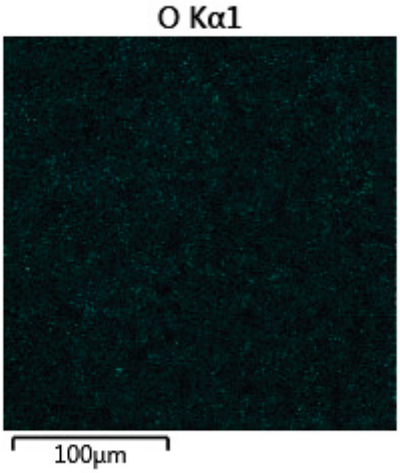


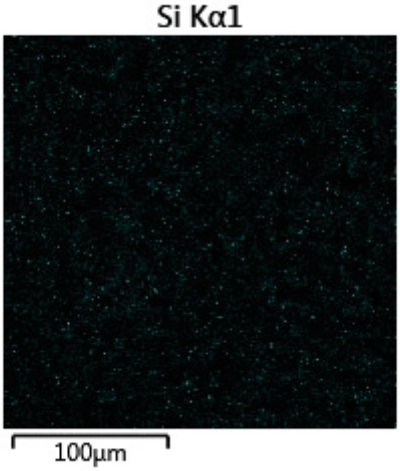


Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Fator k	%peso	σ%peso	%átomos
C	Série K	0,03	0,00032	65,85	1,30	83,85
O	Série K	0,00	0,00002	8,13	0,18	7,77
Si	Série K	0,00	0,00000	0,30	0,02	0,16
Ti	Série L	0,00	0,00004	25,71	1,47	8,21
Total:				100,00		100,00

PEMD tratado com SP por 10s

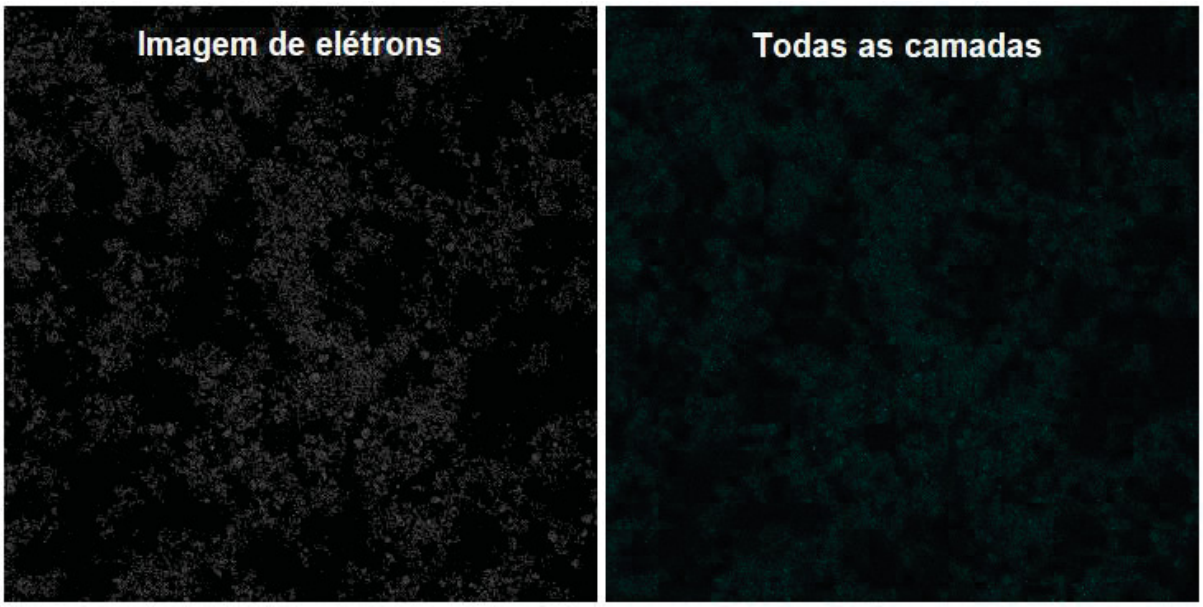


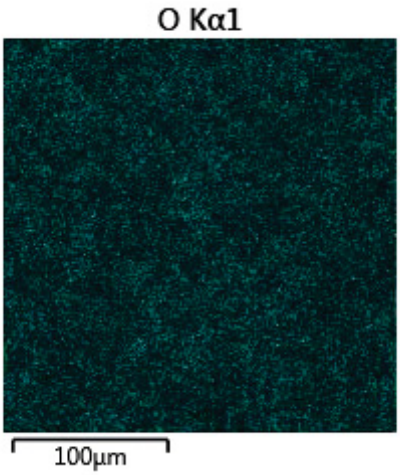


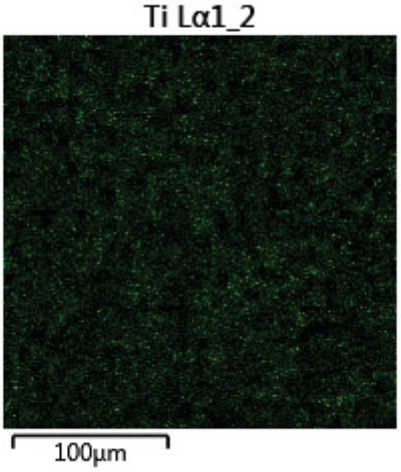


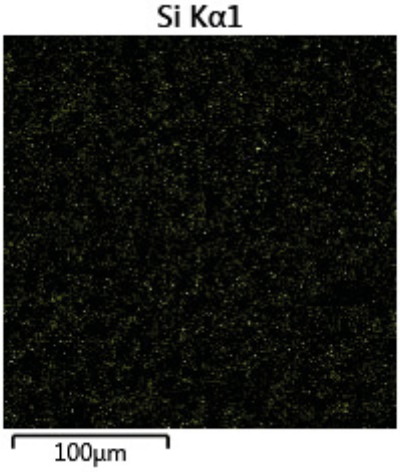
Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Fator k	%peso	σ%peso	%átomos
C	Série K	0,03	0,00026	50,68	0,94	72,97
O	Série K	0,00	0,00003	12,67	0,25	13,70
Si	Série K	0,00	0,00000	0,38	0,02	0,23
Ti	Série L	0,01	0,00007	36,27	1,18	13,09
Total:				100,00		100,00

PEMD tratado com SPA20 por 10s









Elemento	Tipo de Linha	Concentração Aparente	Fator k	%peso	σ%peso	%átomos
C	Série K	0,03	0,00026	52,33	1,00	74,93
O	Série K	0,00	0,00002	10,97	0,22	11,79
Si	Série K	0,00	0,00000	0,38	0,02	0,23
Ti	Série L	0,01	0,00007	36,33	1,21	13,04
Total:				100,00		100,00