

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Carla Regina Ferreira

**OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIE SUPER-HIDROFÓBICA A PARTIR DE
NANOCOMPÓSITOS DE PS E EPS COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO
MODIFICADAS.**

Belo Horizonte

Abril de 2016

Carla Regina Ferreira

**OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIE SUPER-HIDROFÓBICA A PARTIR DE
NANOCOMPÓSITOS DE PS E EPS COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO
MODIFICADAS.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado - CEFET-MG

Coorientador: Prof. Dra. Eliane Ayres - UEMG

Belo Horizonte

Abril de 2016

**OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIE SUPER-HIDROFÓBICA A PARTIR DE
NANOCOMPÓSITOS DE PS E EPS COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO
MODIFICADAS.**

Dissertação de mestrado apresentada em 29 de abril de 2016 por Carla Regina Ferreira, ao Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pela banca examinadora constituída dos professores:

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado - Orientador

Química pela Universidade Federal de Minas Gerais - Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

Prof. Dra. Eliane Ayres - Coorientador

Eng. Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro – Universidade do
Estado de Minas Gerais – UEMG.

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Eng. Metalúrgica e de Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais - Centro
Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia

Química pela Universidade Federal de Viçosa - Centro Federal de Educação
Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG

Belo Horizonte

Abril de 2016

“Você pode sonhar, projetar, criar e construir o lugar mais maravilhoso do mundo. Mas precisará de pessoas para tornar-se o sonho realidade”

Walt Disney

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente o meu orientador Claudinei Calado pelo apoio, dedicação, entusiasmo, incentivo e ser o mais compreensivo possível diante das minhas dúvidas.

A minha coorientadora e amiga Eliane Ayres, que sempre esteve disposta para ajudar, incentivar e fazer com que meu interesse pela engenharia de materiais aumentasse cada dia mais.

Ao Rodrigo Oréfice por ceder o laboratório LEPCom para realização dos experimentos.

Paulo Renato pelas várias medições de ângulo de contato no têxtil proposto na pesquisa. Ao Bruno e Késsia pelas caracterizações.

CEFET MG por me conceder fomentos, ceder laboratórios e equipamentos.

Agradeço a todos os professores pela base de ensino em engenharia de materiais que puderam me proporcionar.

Não posso deixar de mencionar, o apoio dos meus pais em todas as minhas escolhas, vocês são essenciais. A paciência e companheirismo de Herbert. E ao meu anjinho peludo que está mandando muita luz e boas energias em todos os momentos.

E o meu muito obrigada a todos amigos e familiares pela torcida de conseguir realizar um sonho.

RESUMO

Existem superfícies que não molham as quais são caracterizadas por baixa energia superficial conjugada à alta rugosidade. As medidas do ângulo de contato definem o grau de molhabilidade, definindo o caráter hidrofóbico ou hidrofílico do material. As superfícies que apresentam ângulo de contato com a água entre 150° e 180° são chamadas superfícies super-hidrofóbicas.

Nesta pesquisa foram empregados três métodos distintos para deposição - imersão, gotejamento e imersão com ultrassom de ponteira - sobre uma superfície super-hidrofílica do têxtil (tricoline 100% algodão), de nanocompósitos obtidos a partir de poliestireno e nanopartículas de óxido de zinco modificadas com ácido esteárico. Tais nanopartículas foram responsáveis pela geração de rugosidade da superfície do tecido.

O trabalho foi dividido em duas etapas, sendo que o que diferiu uma etapa da outra foi o tipo de poliestireno (PS) usado, peletizado e expandido (conhecido comercialmente como isopor®),. O objetivo dessa etapa é avaliar o desempenho de ambos do materiais e selecionar o com melhor desempenho.

Os resultados obtidos alcançaram o um ângulo de contato de uma superfície super-hidrofóbica, o maior ângulo medido foi de $152,4^\circ$ através do método de gotejamento com o nanocompósito de EPS com ZnO modificado. O ângulo de contato obtido caracterizou a transformação da superfície super-hidrofílica em super-hidrofóbica, através de um método simples e eficaz.

Palavras- Chaves: 1. Poliestireno. 2. Óxido de Zinco. 3. Nanocompósito (Materiais). 4. Tecido.

ABSTRACT

There are surfaces which not wet are characterized by low surface energy coupled with high roughness. The contact angle measurements define the degree of wettability by setting the hydrophobic or hydrophilic of the material. The surfaces that have contact angles with water between 150° and 180° are called super-hydrophobic surfaces.

In this study three different methods were employed for deposition on a super-hydrophilic, surface textile (fabric 100% cotton poplin) of the nanocomposites from polystyrene and zinc oxide nanoparticles. Such nanoparticles were responsible for generating roughness of the surface of the fabric.

The study was divided into two phases, the one step that differ from each other was pelletized using polystyrene (PS) or expanded polystyrene (EPS).

Among the results was achieved a contact angle of 152° , which characterized the transformation of super-hydrophilic surface super hydrophobic. The proposed method is simple and effective.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama que mostra o ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana horizontal.	20
Figura 2 Relação do ângulo de contato com a molhabilidade da superfície.	20
Figura 3: A correlação entre os detalhes de textura da superfície e o comportamento dos líquidos de contato: (a) gota de água (cor verde) em uma folha de lótus hidrofóbica (a inserção mostra uma imagem obtida por MEV da folha de lótus e destaca as múltiplas escalas de rugosidade presentes na superfície da folha), (b) desenho esquemático que ilustra a formação de uma interface composta, (c) diagrama esquemático que ilustra os diversos parâmetros geométricos característicos e (d) gota de água sobre as asas de uma borboleta (a inserção mostra uma micrografia da asa e destaca a textura da superfície sob forma de tarja).....	21
Figura 4: Representação da folha de lotus repelindo gotículas de água, devido sua estrutura hierarquica.	22
Figura 5: (a) e (b) são as imagens de MEV de folha de lótus com baixas e altas ampliações.....	23
Figura 6 Superfície autolimpante da folha da flor de lótus, conhecido como efeito lótus. Figura adaptada.	23
Figura 7: Líquidos domésticos sobre uma superfície têxtil super-hidrofóbica.	27
Figura 8: Representação da estrutura do monômero estireno e poliestireno (PS)..	28
Figura 9: Estrutura da celulose.....	30
Figura 10: Comparação das nanopartículas de ZnO (a) sem modificação (b) modificadas com ácido esteárico.	32
Figura 11: Fluxograma Geral da metodologia experimental adotada.	33
Figura 12: DRX das nanopartículas de ZnO.....	45
Figura 13: Micrografia de MEV das nanopartículas de ZnO.	47
Figura 14: Espectro FTIR das nanopartículas de ZnO conforme recebidas.	48
Figura 15: Difratoograma de raios X do ácido esteárico.....	49
Figura 16: Espectro de FTIR do ácido esteárico no intervalo de 500 - 4500 cm^{-1}	50
Figura 17: Curvas de TG e DTA do ácido esteárico, utilizado para a modificação das nanopartículas de ZnO.....	51

Figura 18: DRX de: (a) nanopartículas de ZnO, (b) ácido esteárico e (c) nanopartículas de ZnO modificadas com ácido esteárico.....	52
Figura 19: Análise do MEV das amostras de ZnO (a) puro e (b) modificado.	54
Figura 20: FTIR da amostra de nanopartícula óxido de zinco com ácido esteárico .	55
Figura 21: Curvas de TG e DTA correspondente a síntese da nanopartícula de ZnO com ácido esteárico.	56
Figura 22: FTIR do PS peletizado.	57
Figura 23: Curvas de TG e DTA do poliestireno peletizado.	58
Figura 24: FTIR do EPS comercial.....	59
Figura 25: Curvas de TG e DTA do poliestireno expandido.....	60
Figura 26: Massa de PS de alta massa molar.	61
Figura 27: Amostra têxtil com duas camadas de poliestireno (PS) + Tetrahidrofurano (THF)	62
Figura 28: Resultado da deposição do composto através de gotejamento, das amostras PS2, PS3 e PS4, recobertas com duas camadas de seus respectivos nanocompósitos.....	63
Figura 29: Medidas do ângulo de contato das amostras PS2, PS3 e PS4 com seus respectivos nanocompósitos.	64
Figura 30: Tecido de tricoline 100% algodão puro com ampliação de 100x através do MEV.	65
Figura 31: MEV de (a) 50x e (b) 200x respectivamente da amostra PS3 recoberto com duas camadas de nanocompósito D3.	65
Figura 32: Amostra PS3 com ampliação de 500x através do MEV, recoberto com duas camadas de nanocompósito D3.	66
Figura 33: FTIR da amostra PS3 revestida com duas camadas de nanocompósito D3.	67
Figura 34: Curvas de TG e DTA da amostra de tricoline 100% algodão recoberto nanocompósito D3.	68
Figura 35: Curvas de TG e DTA da amostra de tricoline 100% algodão pura.....	69
Figura 36: Curvas de TG e DTA da amostra de nanocompósito D3.....	70
Figura 37: FTIR da amostra de nanocompósito D3.	71
Figura 38: Aspecto da amostra de têxtil PS5 com nanocompósito D2	71
Figura 39: Comportamento da gota de água com os nanocompósitos D2, D3 e D4	72

Figura 40: Amostra EPS1 com duas camadas de poliestireno (PS) + Tetrahidrofurano (THF)	73
Figura 41: Resultado da deposição nas amostras EPS2, EPS3 e EPS4 dos respectivos nanocompósitos D2, D3 e D4 através do método de gotejamento.	74
Figura 42: Ângulo de contato das amostras EPS2, EPS3 e EPS4 revestidas com nanocompósitos D2E, D3E e D4E	75
Figura 43: MEV com aumento de 100x do tecido de tricoline 100% algodão.	76
Figura 44: MEV de 50x e 200x respectivamente da amostra EPS3 recoberto com duas camadas de nanocompósito D3E.....	77
Figura 45: MEV de 500x da amostra EPS3 recoberto com duas camadas de nanocompósito.....	77
Figura 46: FTIR da amostra de tricoline 100% algodão recoberto nanocompósito de EPS com 1% em massa de óxido de zinco	78
Figura 47: TG/DTA da amostra de tricoline 100% algodão recoberto nanocompósito de EPS com 1% em massa de óxido de zinco	79
Figura 48: Curvas de TG e DTA da amostra de nanocompósito D3E	80
Figura 49: Infravermelho da amostra de nanocompósito D3E.....	81
Figura 50: Imagem de MEV para aumentos de (a) 50x e (b) 200x do tecido de tricoline recoberto com três camadas de nanocompósito D4E.	82
Figura 51: Superfície da amostra com nanocompósito D4E.	82

TABELAS

Tabela 1: Informações do poliestireno granulado (PS) fornecidas pelo fabricante.....	34
Tabela 2: Informações das nanopartículas de ZnO fornecidas pelo fabricante.....	35
Tabela 3: Teor (%) de nanopartículas de ZnO empregado em cada amostra de solução.....	38
Tabela 4: Teor (%) de nanopartículas de ZnO empregado em cada amostra de solução.....	39
Tabela 5: Tabela comparativa dos sinais encontrados em ZnO encontrado na literatura (aproximado) e no experimento (exatos).....	44
Tabela 6: Tabela comparativa dos sinais encontrados na amostra de ácido esteárico na literatura e no experimento.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEFET MG = Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

DRX = Difração de raios x

FRX = Fluorescência de raios X

FTIR = Espectroscopia na região do Infravermelho

m/m = Massa molar

MEV = Microscopia por Varredura

PS = Poliestireno

TG = Termogravimetria

THF = Tetraidrofurano

ZnO = Oxido de zinco

SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Objetivos	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. Revisão bibliográfica	19
3.1 Molhabilidade.....	19
3.2 Ângulo de contato	20
3.3 Hidrofobicidade e biomimetica.	22
3.4 Nanotecnologia	23
3.5 Têxtil.....	25
3.6 Superfície super-hidrofóbica em têxtil	26
3.7 Materiais	27
3.7.1 Poliestireno – ps	27
3.7.2 Poliestireno expandido – eps – isopor®.....	28
3.7.3 Tricoline	30
3.7.4 Nanopartículas de óxido de zinco (zno)	31
3.7.5 Modificação das nanopartículas de óxido de zinco	Erro! Indicador não definido.
4. Metodologia.....	33
4.1 Seleção dos materiais.....	35
4.1.1 Têxtil.....	Erro! Indicador não definido.
4.1.2 Poliestireno (ps) / poliestireno expandido (eps)	36
4.1.3 Nanopartículas de óxido de zinco (zno)	36
4.2 Ensaio de caracterização	37
4.3 Métodos	39

4.3.1	Preparo da resina de poliestireno (ps/thf e eps/thf)	39
4.3.2	Modificação das nanopartículas de óxido de zinco	40
4.4.	Metodologia de deposição	41
4.4.1	Etapa 1 – metodologia de deposição com poliestireno (ps)	42
4.4.2	Etapa 2 – metodologia de deposição com poliestireno expandido (eps) ...	43
5)	Resultados e discussão	44
5.1	Etapa 1 – caracterização dos materiais de partida.....	45
5.1.1	Nanopartículas de óxido de zinco	45
5.1.2	Ácido esteárico	48
5.2	Etapa 2 - caracterização do textil com nanocompósito	60
6	Conclusão	83
7	Referências	85

1. INTRODUÇÃO

A natureza é uma fonte de superfícies funcionais, em que plantas e animais desenvolveram superfícies com molhabilidades especiais (LI et al., 2010). Estas superfícies naturais apresentam ângulos de contato com a água maiores do que 150° (ABBAS et al., 2014). As asas de borboleta, pernas de insetos e a folha de lótus, são exemplos de superfícies naturais, em que a super-hidrofobicidade está associada à propriedade de autolimpeza.

Quando gotas de água caem sobre uma superfície super-hidrofóbica, elas adquirem um formato quase esférico e movem-se livremente sobre o material (BHUSHAN; JUNG 2009). Neste processo as partículas de sujeira também aderem-se às gotículas de água, isso gera um efeito de autolimpeza. Esse comportamento incomum de molhamento é chamado de efeito Lotus (XUE, et al., 2009).

A superfície da folha de lótus foi inspecionada por Barthlott (botânico alemão) em 1970, empregando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ele verificou que a superfície da folha possuía microssaliências recobertas por substâncias com baixa energia superficial (ABBAS et al., 2014). Anos mais tarde, Barthlott patenteou a sua descoberta sob o nome de Efeito Lótus - Lótus-Effect® (PEREIRA et al., 2010).

As folhas de lótus repelem a água devido às suas características superficiais e à presença de papilas, saliências/nervuras com 10 a 20nm de altura e 10 a 15nm de largura, nas quais se encontram as ceras epicuticulares. Essas ceras são compostas de uma mistura complexa de lipídios que permite a redução da área de contato entre as folhas e as gotas de água, tendo como consequência a hidrofobicidade característica das folhas de lótus (PEREIRA et al., 2010).

O desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas é uma área de pesquisa com grande potencial de geração de conhecimento e inovação, e vem despertando interesses econômicos e comerciais, devido principalmente à propriedade de autolimpeza (LI et al., 2010). Tais superfícies são constituídas por uma combinação de materiais de baixa energia superficial com uma topografia específica com rugosidade. Estruturas em escalas micro e nano provaram ser vitais para geração de superfícies hidrofóbicas com propriedades autolimpantes (XUE, et al., 2009)

O interesse pela propriedade de autolimpeza foi impulsionado pela necessidade de fabricar superfícies autolimpantes para produtos comerciais, tais como painéis de energia solar, para-brisa de automóveis e têxteis de alto desempenho para diferentes aplicações domésticas e industriais como, por exemplo, cortinas, roupas de cama e de mesa e tecidos de estofamento, etc. Superfícies hidrofóbicas em tecidos de algodão são fabricadas através da combinação da rugosidade da superfície e a diminuição da energia livre da superfície (ABBAS et al., 2014)

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e estudar a viabilidade de obtenção de superfície super-hidrofóbica em substrato têxtil empregando como base resinas de poliestireno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar resinas de poliestireno e poliestireno expandido – PS e EPS - que apresentem potencial para aplicação em material têxtil;
- Caracterizar as resinas empregando as técnicas de difração de raios X (DRX), termogravimétrica (TG/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e fluorescência de raios X (FRX).
- Depositar filmes finos de resinas poliméricas sobre o substrato têxtil empregando as técnicas de gotejamento e espalhamento com ultrassom.
- Determinar o ângulo de contato e selecionar o método mais promissor;
- Sintetizar nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) funcionalizadas com ácido esteárico.
- Caracterizar as nanopartículas empregando as técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X, termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho.
- Produzir nanocompósitos empregando ZnO funcionalizado e matriz de PS e EPS nos teores ~0,4%, 1% e 2,2% em m/m.
- Depositar filmes finos dos nanocompósitos obtidos sobre o substrato têxtil empregando as técnicas de gotejamento e espalhamento com ultrassom.
- Determinar o ângulo de contato das superfícies têxteis modificadas com os filmes dos nanocompósitos e determinar o melhor método de deposição e o teor de nanopartículas mais eficiente;

- Caracterizar os nanocompósitos e as superfícies têxteis modificadas empregando as técnicas de difração de raios X, termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e fluorescência de raios X.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MOLHABILIDADE

A molhabilidade e a repelência nas superfícies sólidas são propriedades importantes na seleção de materiais para determinadas aplicações industriais. A molhabilidade está associada à interação entre uma substância na fase líquida e a superfície de um material na fase sólida. Tal interação pode levar a três situações diferentes: o escoamento do líquido sobre a superfície na forma de gota, o espalhamento do líquido sobre a superfície ou a penetração do líquido nos poros da superfície (QUERE, 2008).

Há alguns fatores que podem influenciar na molhabilidade da superfície, são eles:

I. A rugosidade e heterogeneidade do substrato

Os sólidos não possuem superfícies ideais, isso é, superfícies totalmente lisas, e em virtude disso pode haver alterações na energia superficial em alguns pontos, esta diferença proporciona a obtenção de valores de ângulo de contato diferentes da condição de equilíbrio (LONG, et al., 2005).

II. Reações entre um líquido e o substrato sólido

Durante a molhabilidade pode ocorrer uma reação química entre o substrato sólido e o líquido. Os efeitos observados a partir desta reação tais como a difusão da gota para dentro do substrato, afetando o molhamento que pode diminuir o valor do ângulo de contato; e a formação de produtos de reações interfaciais que possuem propriedades diferentes daquelas do substrato inicial e que podem proporcionar um aumento no espalhamento do líquido sobre o sólido (SOBCZAK, et al., 2006).

III. Tempo

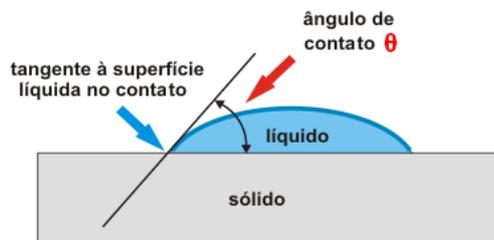
Em temperaturas elevadas e tempos prolongados pode-se observar a variação do formato da gota líquida, principalmente devido à infiltração do líquido nos poros do substrato e/ou também pela evaporação do material, resultando em valores de ângulo de contato (θ) distintos da situação de equilíbrio. Em temperaturas elevadas há uma

crescente diminuição da viscosidade do líquido, proporcionando um aumento na velocidade de espalhamento do mesmo sobre o sólido (SIDDIQI, et al, 2000).

3.2 ÂNGULO DE CONTATO

Quando uma gota de um líquido, mais comumente a água, repousa sobre uma superfície plana, o ângulo de contato é a medida do ponto em que a interface líquido-vapor encontra a superfície sólida, traçando-se uma reta tangente nesse ponto (fronteira trifásica) (CHOI et al., 2009).

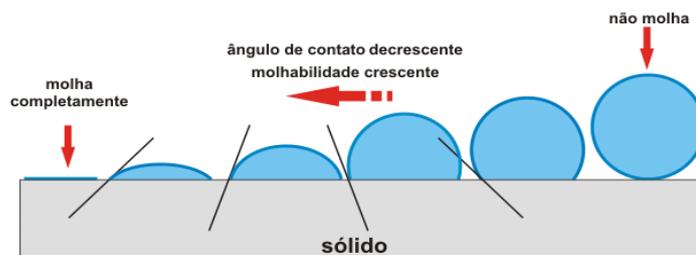
Figura 1 - Diagrama que mostra o ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana horizontal.



Fonte: Domínio Público.

De modo geral, quanto maior o valor do ângulo de contato menor a molhabilidade da superfície até a situação em que o ângulo de contato se torna zero para superfícies que se molham completamente (Figura 2).

Figura 2 - Relação do ângulo de contato com a molhabilidade da superfície

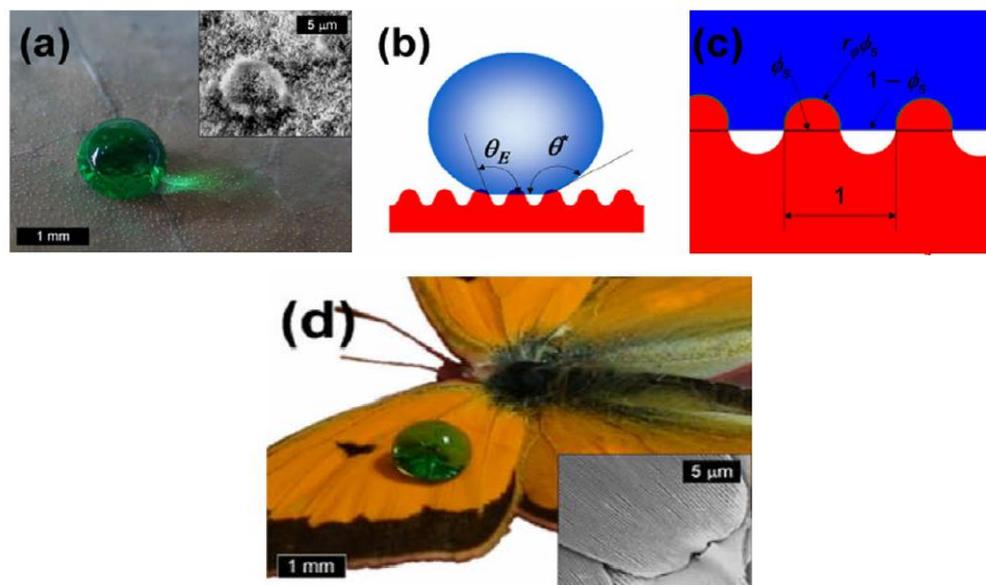


Fonte: Domínio Público.

Quando as gotas de um líquido entram em contato com uma superfície sólida lisa e homogênea, elas estabelecem um ângulo de contato de equilíbrio. No caso de

superfícies não homogêneas há variação do molhamento ocasionando a histerese do ângulo de contato. Por outro lado, quando algumas gotas estão em contato com a superfície rugosa, que apresenta uma textura apropriada em sua superfície, o líquido não pode penetrar totalmente dentro da textura da superfície, formando assim uma interface composta, como mostrado na Figura 3. Essa interface composta aumenta a repelência ao líquido pela superfície, uma vez que a gota do líquido fica parcialmente no ar (CHOI et al., 2009).

Figura 3 - Correlação entre os detalhes de textura da superfície e o comportamento dos líquidos de contato: (a) gota de água (cor verde) em uma folha de lótus hidrofóbica, (b) desenho esquemático que ilustra a formação de uma interface composta, (c) diagrama esquemático que ilustra os diversos parâmetros geométricos característicos e (d) gota de água sobre as asas de uma borboleta



Fonte: CHOI et al. (2009)

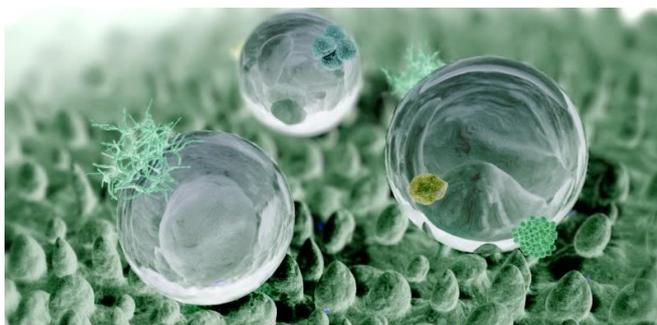
Geralmente a molhabilidade das superfícies pode ser dividida em quatro regimes diferentes de acordo com o ângulo de contato da água. Regimes hidrofílicos e hidrofóbicos, definidos na faixa de $10^\circ < \theta < 90^\circ$ e $90^\circ \leq \theta < 150^\circ$, respectivamente, são os regimes mais convencionais. Superfícies super-hidrofílicas e super-hidrofóbicas são mais interessantes e representam os extremos do comportamento de molhabilidade de superfície com ângulos de contato na faixa de $0^\circ < \theta \leq 10^\circ$ e $150^\circ \leq \theta < 180^\circ$ respectivamente (ZHIJIN, 20).

Sendo assim, a medida do ângulo de contato é um dos principais testes a ser realizado em superfícies para se avaliar o seu caráter super-hidrofóbico.

3.3 HIDROFOBICIDADE E BIOMIMETICA.

As folhas de lótus são as principais representantes na natureza da super-hidrofobicidade, possuem uma estrutura hierárquica na escala métrica de rugosidade em que as saliências e protuberâncias com um fino filme de cera hidrofóbica. Sendo assim, conclui-se que a hierarquia da rugosidade através da superposição de micro e nanoestrutura há a função de estabilização das bolsas de ar e melhorias na repelência de água (ver a Figura 4) (OLIVEIRA, 2011).

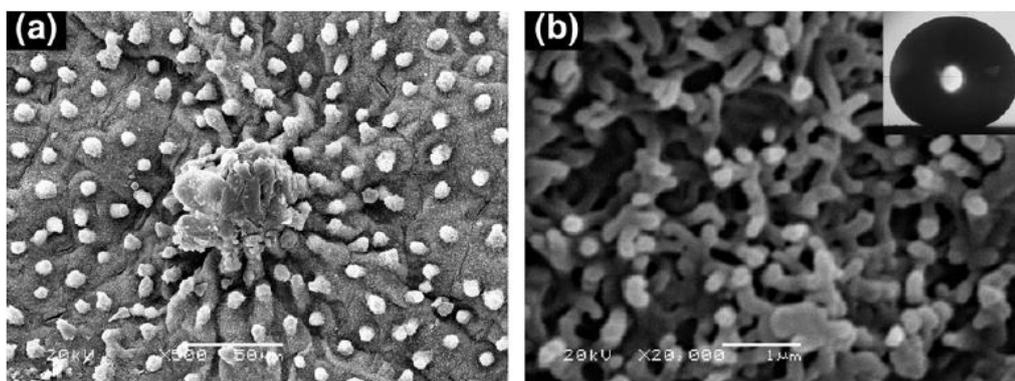
Figura 4 - Representação da folha de lotus repelindo gotículas de água, devido sua estrutura hierarquica



Fonte: SHIRTCLIFFE, et al. (2011).

A superfície de uma folha de lótus possui micro papilas com diâmetro de aproximadamente 5-9 nm distribuídas aleatoriamente, como mostrado na figura 5. Sobre essas micropapilas existem finas nanoestruturas recobertas por ceras derivadas de uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa, conhecidas como ceras epicuticulares (FENG et al., 2002).

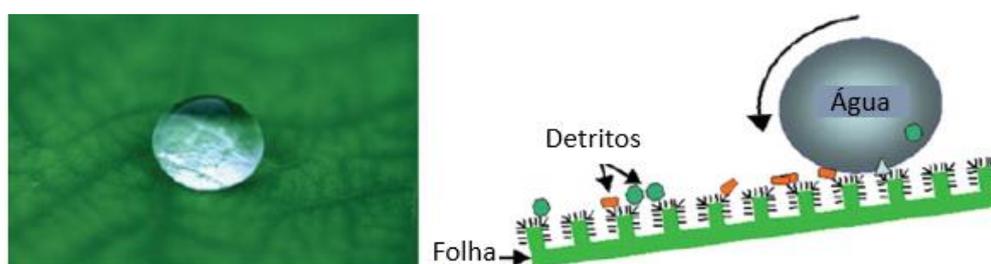
Figura 5- MEV de folha de lótus com (a) baixa ampliação e (b) alta ampliação



Fonte: GUO, et al., 2010.

A superfície autolimpante da folha da flor de lótus (Figura 6) ocorre pela ação de dois fatores conjuntos: a hidrorrepelência relativa à composição química do material, que apresenta baixa energia superficial; e as características antiaderentes, que aumentam o deslizamento das gotas e que são obtidas pelo aumento da área de contato, devido ao aumento da rugosidade (CELIA et al., 2013).

Figura 6 - Superfície autolimpante da folha da flor de lótus, conhecido como efeito lótus



Fonte: Adaptada de MOHAMED et al. (2012)

3.4 NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia tem como objetivo primordial a elaboração de moléculas construídas artificialmente em escala nanométrica. No seu processo os átomos são ligados um a um para que, quando a molécula finalizada atingir o tamanho de um nanômetro, seja possível elaborar produtos e materiais no nível atômico. Esta é a ideia

central das pesquisas e a essência da nanotecnologia: construir estruturas, para que se possa confeccionar algum produto diferenciado. Como esta transformação tem como princípio a construção de estruturas a partir dos átomos, torna-se possível a modificação das estruturas de produtos já existentes para a produção de materiais diferenciados, como no caso dos tecidos inteligentes, por exemplo, com a introdução de propriedades antimicrobiana, antibacteriana, antimancha e térmicas, entre outras opções de modificação (ABBAS et al, 2014).

A nanotecnologia tem um significado especial para a inovação industrial. Entre tantas inovações convergentes, a nanociência e a nanotecnologia entram como uma alternativa para o estudo dos fenômenos e manipulação de materiais na escala atômica, molecular e supramolecular (Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, 2010). Trata-se de uma área do conhecimento com grande potencial de geração de inovações e que vem despertando interesses econômicos e comerciais (ZARBIN, 2007).

A nanotecnologia está presente em vários produtos do nosso cotidiano, como nos protetores solares, em calçados esportivos, telefones celulares, tecidos, cosméticos, automóveis e medicamentos, entre outros e também é muito ativa em vários setores, tais como: energia, agropecuária, tratamento da água, cerâmica e revestimentos, plásticos e polímeros, cosméticos, aeroespacial, naval e automotivo, siderurgia, odontológico, têxtil, cimento e concreto, microeletrônica, diagnóstico e prevenção de doenças (Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, 2010).

Os nanomateriais, tais como as nanofibras, nanofios e nanotubos, estão cada vez mais presentes em diferentes aplicações, onde atuam, por exemplo, no tratamento de água e na produção de energia. As nanofibras poliméricas têm atraído uma grande atenção ao longo da última década, elas têm sido aplicadas com sucesso em matrizes porosas, sensores químicos e membranas de separação devido às suas características excelentes, tais estabilidade mecânica e volumétrica. (LI et al., 2014). Sendo esses nanomateriais uma das opções para criação do relevo para geração de superfícies hidrofóbicas.

Um dos métodos muito utilizados para preparar superfícies super-hidrofóbicas é a modificação química de uma superfície de baixa energia com estruturas micro/nano.

Por exemplo, superfícies hidrofóbicas em tecidos de algodão têm sido fabricadas por meio da combinação da rugosidade da superfície e da redução da energia livre de superfície. A rugosidade da superfície é criada devido a incorporação de várias nanopartículas como, por exemplo, óxido de zinco nanométrico (ABBAS E KHEREBY, 2015).

3.5 TÊXTIL

Existe um extenso número de indústrias potencialmente interessadas, como a automobilística, saúde, proteção pessoal, construção civil e arquitetura. A fusão de diferentes áreas leva à evolução e criação de novos produtos, solucionando assim os desafios que oferecem novas oportunidades de negócio. O desenvolvimento deste tipo de produto é sem dúvida alguma um grande fomento que necessita de investigação, desenvolvimento, experimentação e validação de novos artigos para a indústria têxtil (FERREIRA, et al. 2014).

Pesquisas que envolvem o desenvolvimento de novos materiais não são recentes, ao longo da história do vestuário houve a introdução das fibras, fios e tecidos que acompanharam a necessidade e a tecnologia disponível para cada época. As experimentações dos têxteis ocorreram junto com a tecnologia, ciência e moda do momento (MENEGUCCI, 2012).

Em vários momentos no decorrer da história a tecnologia da época está relacionada com a história têxtil. Os primeiros instrumentos e técnicas para obter o material têxtil (até meados do século XIX), foi o momento da história em que a produção dos tecidos estava completamente mecanizada e contínua. Sendo assim, esse aperfeiçoamento da indústria têxtil se estendeu a outros setores como, por exemplo, a ciência mecânica, química e ao *design* (MENEGUCCI, 2012).

No final do século XIX com a chamada 'era química' houve um período marcante com a introdução no mercado de fibras artificiais e sintéticas. Em primeiro plano essas fibras foram desenvolvidas para o setor aeroespacial, militar e esportivo, e posteriormente foi popularizada para vestuários do cotidiano. As pesquisas atuais na área têxtil unem conceitos de funcionalidade, saúde, proteção e expressão

individual de cada usuário e são desenvolvidas com o auxílio da biotecnologia, ergonomia, robótica, nanotecnologia, entre outras (COPPOLA, 2010).

3.6 SUPERFÍCIE SUPER-HIDROFÓBICA EM TÊXTIL

No campo da super-hidrofobicidade há o desenvolvimento de micro e nanosuperfícies e sendo que sua molhabilidade torna-se um tema atraente, que vem sendo desenvolvido pela indústria têxtil desde a década de 1940 (SI e GUO, 2015).

O desenvolvimento atual dos mercados têxteis está relacionado com constantes pesquisas na área do desenvolvimento de novas funcionalidades para aplicações altamente específicas e cada vez mais sofisticadas. Neste contexto, a modificação superficial das fibras torna-se uma importante estratégia para a criação de produtos têxteis inovadores (VENTURA et al., 2011).

Novos produtos comerciais projetados e fabricados com tecidos duráveis e autolimpantes estão em desenvolvimento. O desenvolvimento de têxteis que repelem a água tem como objetivo manter sua aparência externa original após o tratamento de sua superfície. A princípio se deseja que eles apresentem uma suavidade adequada e que os revestimentos hidrofóbicos apresentem boa durabilidade à lavagem, à luz solar e à exposição em alta e/ou baixa temperatura (YAO, et al., 2011).

Revestimentos com superfícies hidrofóbicas são também utilizados para evitar a absorção de microrganismos na superfície. Essas superfícies apresentam melhor desempenho antifúngico, em comparação com uma superfície lisa, devido não só à topografia como também à natureza química com baixa energia superficial (BAE et al., 2010).

Há a necessidade de utilizar filmes que vão atuar como meios para a dispersão homogênea de nanopartículas, contudo as propriedades dos materiais têxteis que estão ligadas aos aspectos e ao conforto não poderão ser prejudicadas, principalmente no caso de aplicações de têxteis em vestuário (MIKOTAJCZYK et al., 2009).

A Figura 7 mostra a eficiência de um têxtil super-hidrofóbico com diversos líquidos em sua superfície.

Figura 7- Líquidos domésticos sobre uma superfície têxtil super-hidrofóbica



Fonte: ZHANG e WANG (2013)

Existem duas formas de utilização de nanocompósitos poliméricos em aplicações têxteis. Esses podem ser fundidos e aplicados sobre fios que são posteriormente usados em malha ou tecido (BOURBIGOT, et al., 2002) ou podem ser aplicados na forma de um revestimento na superfície têxtil com uma formulação à base do nanocompósito polimérico.

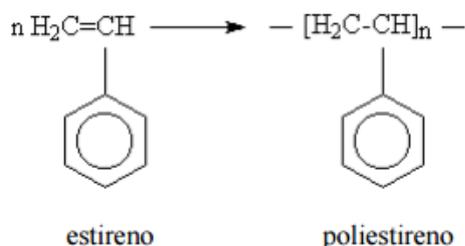
Na última década, a preparação de tecidos hidrofóbicos foi dificultada devido a problemas de aderência do revestimento hidrofóbico à superfície da fibra, sendo essa etapa de suma importância para aplicação prática em têxteis. A perda de revestimento hidrofóbico na superfície das fibras pode ser causada por ação mecânica durante a lavagem (ABBAS et al., 2014).

3.7 MATERIAIS QUE COMPÕEM A SUPERFÍCIE SUPER-HIDROFÓBICA

3.7.1 POLIESTIRENO – PS

As resinas de poliestireno (PS) possuem grande importância na indústria. Na década de 90 foi um dos termoplásticos mais consumidos, devido ao baixo custo, menor peso e boas propriedades elétricas, transparência, alto brilho e boa resistência a alguns ácidos fortes (FERRAROLI, 2003). A Figura 8 ilustra as estruturas químicas do monômero estireno e do PS após polimerização desse monômero.

Figura 8- Representação da estrutura do monômero estireno e poliestireno (PS).



Fonte: Domínio Público.

O PS tem a mesma composição (C_8H_8) do monômero de baixa massa molar, o estireno, de onde o poliestireno é sintetizado. O número de unidades repetitivas é indicado pelo índice n , que indica o grau de polimerização. No caso de graus comerciais do poliestireno, o valor médio de n pode ser 1000 ou mais. O estireno oligomérico com 7 unidades ($n=7$) é um líquido viscoso a temperatura ambiente, enquanto o PS comercial, de alta massa molar, é um sólido frágil que acima de 100°C deixa seu estado rígido (BORRELLY, 2002).

3.7.2 POLIESTIRENO EXPANDIDO – EPS – ISOPOR®

O poliestireno expandido conhecido comercialmente como Isopor®, é uma espuma rígida obtida por meio da expansão da resina PS durante o processo de polimerização. Essa expansão é realizada injetando-se um agente químico na fase de reação da polimerização. Os agentes de expansão mais utilizados são os hidrocarbonetos criogênicos. O processo de fabricação do isopor consiste em transformação física, porém esta não interfere nas propriedades químicas do PS (OLIVEIRA, 2013).

VANTAGENS DO ISOPOR

O poliestireno expandido apresenta as seguintes vantagens em relação a outros materiais poliméricos:

- Baixa condutividade térmica: a estrutura de células fechadas, cheias de ar, dificulta a passagem do calor o que confere ao isopor um grande poder isolante.
- Baixo peso: as densidades do isopor variam entre os 10^{-3}kg/m^3 , permitindo uma redução substancial do peso das construções.
- Resistência mecânica: apesar de muito leve, o isopor tem uma resistência mecânica elevada.
- Baixa absorção de água: o isopor não é higroscópico, como se pode observar na Figura 8 (p.28). Mesmo quando imerso em água o isopor absorve apenas pequenas quantidades de água. Tal propriedade garante que o isopor mantenha as suas características térmicas e mecânicas mesmo sob a ação da umidade.
- Resistência ao envelhecimento: todas as propriedades do isopor mantêm-se inalteradas ao longo da vida do material, há estimativas de que em meio à natureza demore cerca de 150 anos para se degradar.

RECICLAGEM E REAPROVEITAMENTO DO ISOPOR

O EPS, Isopor®, está associado a um número cada vez maior de consumo: das bandejas de padarias e supermercados às embalagens de proteção e até peças da construção civil. Sendo o seu descarte

Segundo a Associação Brasileira do Poliestireno Expandido (Abrapex), foram produzidas 82,9 mil toneladas do material no Brasil em 2015 e outras 2 mil toneladas foram importadas junto a equipamentos eletrônicos e diferentes bens trazidos do exterior. Mas, ao contrário da crença espalhada no país, o poliestireno expandido é totalmente reciclável e já existem algumas empresas no Brasil que o reutilizam.

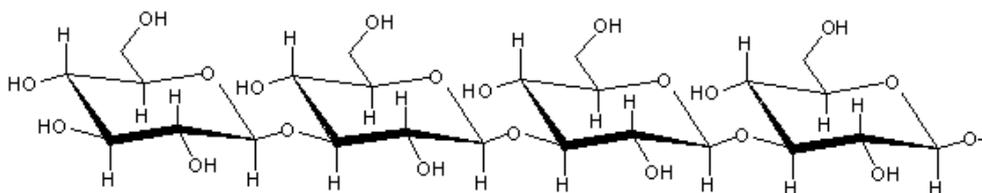
A reciclagem consiste na transformação do isopor, em poliestireno com as mesmas características do poliestireno envolvido no processo inicial da produção (ABRAPEX, 2015).

3.7.3 TRICOLINE

O tecido de tricoline é constituído de 100% de fibra de algodão, portanto, de uma fibra lignocelulósica. Os componentes químicos principais dessas fibras vegetais são: a celulose, a hemicelulose (ou poliose) e a lignina, além de menores percentuais de outros componentes, como pectina, ceras e substâncias solúveis em água (SILVA, 2007).

A celulose é o principal componente das fibras vegetais, cuja fórmula molecular é dada por $(C_6H_{10}O_5)_n$. A estrutura do polímero celulose encontra-se representada na Figura 9. Há forças intermoleculares fortes entre as cadeias de celulose, devido à possibilidade de formação de ligação de hidrogênio. Como resultado, a celulose tende a formar fibras cristalinas, que têm uma elevada resistência à tração e que são inertes à ação dos solventes comuns (MEDEIROS, 2005).

Figura 9- Estrutura química da celulose.



Fonte: Domínio público.

O tricoline foi o têxtil escolhido para ser usado neste estudo devido a sua flexibilidade, biodegradabilidade, baixo custo, alta densidade e estabilidade mecânica. No entanto devido à grande quantidade de grupos hidroxilas sobre a superfície, o tecido de algodão pode ser facilmente molhado por água e por óleo em certas condições (ZHANG et al.,2013). Este é o principal desafio, fazer com que o algodão deixe de ser super-hidrofílico e passe a ser super-hidrofóbico.

O tricoline é um tecido finos e sempre leve (gramatura inferior a 135 g/m²). São usados principalmente em camisas masculinas, blusas, vestidos e saias.

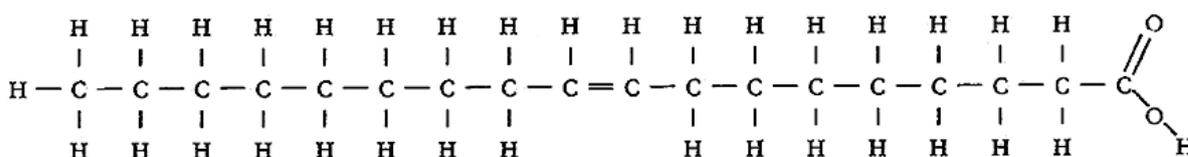
3.7.4 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

As nanopartículas têm função melhorar o desempenho da superfície, auxiliando na formação de relevos. Com o uso de nanopartículas inorgânicas de óxidos metálicos como nanopartículas de óxido de zinco em combinação com o poliestireno, é possível criar uma estrutura em nanoescala para a fabricação de nanorrecobrimientos híbridos orgânico-inorgânicos hidrofóbicos (SI e GUO, 2015).

No trabalho houve o uso de nanopartículas de ZnO modificadas com ácido esteárico com o intuito de impor características hidrofóbicas no material.

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) podem ser modificadas quimicamente por meio de sua reação com o ácido esteárico, devido sua alta hidrofobicidade que é atribuída a sua longa cadeia, como pode ser observado na Figura 10 (ZHANG et al., 2013).

Fig 10 – Estrutura química do ácido esteárico.

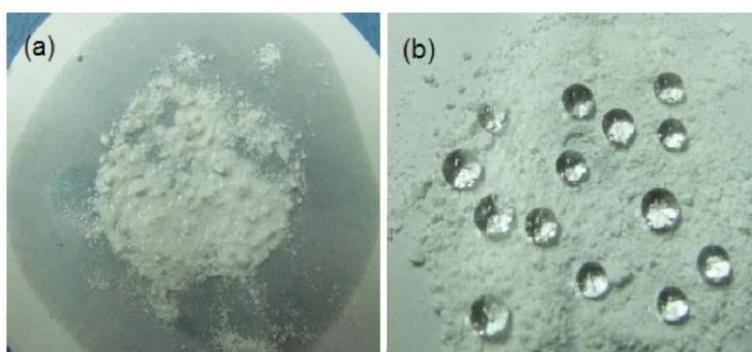


Assim o ácido tem como função aumentar os espaços vazios entre as partículas e conferir às nanopartículas um caráter hidrofóbico. Este caráter aumenta a compatibilidade química com o poliestireno (PS), facilitando a dispersão na matriz polimérica.

Nanopartículas de ZnO são facilmente obtidas e, portanto seu uso para aumentar a rugosidade de uma superfície hidrofóbica é uma estratégia viável. No entanto, sabe-se que nanopartículas de ZnO, assim como a maioria das nanopartículas, quando dispersas em meio aquoso tendem a agregar durante o processamento com a matriz polimérica (QING et al., 2013).

Um agente tensoativo adequado é necessário para o tratamento da superfície de ZnO para alcançar uma fraca adesão interfacial e uma boa dispersão. Por exemplo, os agentes tensoativos que contêm grupos funcionais reativos, tais como ácido esteárico, agentes de acoplamento como os silanos ou ácidos alcanóicos podem servir para melhorar as propriedades hidrofóbicas do ZnO, como mostrado na Figura 10 (QING et al, 2013).

Figura 10- Comparação das nanopartículas de ZnO (a) sem modificação e (b) modificadas com ácido esteárico.

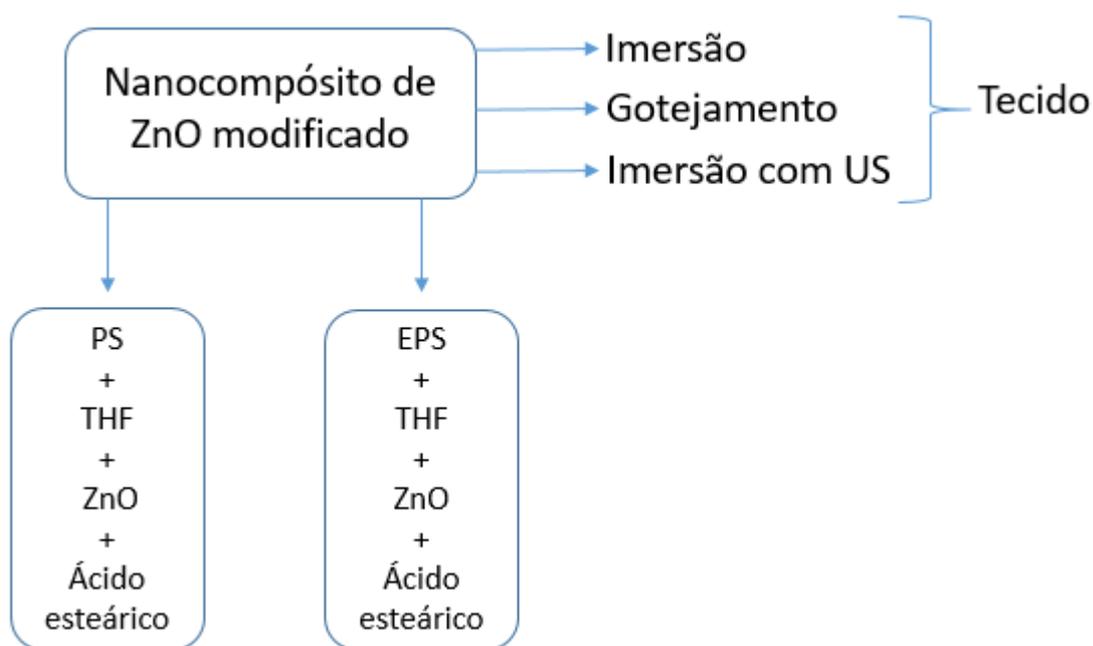


Fonte: CHEN et al., 2012

4. METODOLOGIA

O fluxograma abaixo apresenta as etapas executadas durante a metodologia experimental deste trabalho, figura 11:

Figura 11: Fluxograma Geral da metodologia experimental adotada.



Fonte: Autoria própria

Com o objetivo de facilitar a compreensão do trabalho, serão apresentadas três tabelas com nomes das respectivas amostras, o número de camadas depositadas e o método de deposição empregado. Na Tabela 1 são apresentadas as amostras que foram depositadas empregando o processo de imersão empregando os materiais de partida PS (D1, D2 e D3) e EPS (D1E, D2E e D3E), a Tabela 2 estão relacionadas as amostras que foram depositadas empregando o método de gotejamento com PS (D1, D2 e D3) e EPS (D1E, D2E e D3E) e por último, a Tabela 3 são apresentados as amostras que foram depositadas por imersão com ultrassom com PS (D1, D2 e D3) e EPS (D1E, D2E e D3E). Foram produzidos um total de 40 amostras, sendo que 18

empregando o método de imersão, 16 com o método de gotejamento e 6 empregando o método de imersão com auxílio de ultrassom de ponteira.

Tabela 1 - com as amostras com o processo de imersão.

Camadas Compósito	1 CAMADA	2 CAMADAS	3 CAMADAS
D1	I1-1	I1-2	I1-3
D2	I2-1	I2-2	I2-3
D3	I3-1	I3-2	I3-3
D1E	I4-1	I4-2	I4-3
D2E	I5-1	I5-2	I5-3
D3E	I6-1	I6-2	I6-3

Fonte: Autoria própria

Tabela 2 - com as amostras com o processo de gotejamento.

Camadas Compósito	1 CAMADA	2 CAMADAS	3 CAMADAS
D1	G1-1	G1-2	G1-3
D2	G2-1	G2-2	G2-3
D3	G3-1	G3-2	G3-3
D1E	G4-1	G4-2	G4-3
D2E	G5-1	G5-2	G5-3
D3E	G6-1	G6-2	G6-3

Fonte: Autoria própria

Tabela 3 - com as amostras com o processo de ultrassom de ponteira.

Camadas	
Compósito	1 CAMADA
D1	US1
D2	US2
D3	US3
D1E	US4
D2E	US5
D3E	US6

Fonte: Autoria própria

As amostras D1, D2 E D3 foram preparadas empregando os nanocompósitos com poliestireno peletizado e as as amostras D1E, D2E e D3E empregando os nanocompósitos com poliestireno expandido.

4.1 SELEÇÃO DOS MATERIAIS

O primeiro passo foi a escolha do têxtil, o material selecionado foi a tricoline (100% algodão), considerado super-hidrofílico. Os materiais empregados na elaboração dos nanocompósitos foram o PS ou o EPS e as nanopartículas de óxido de zinco modificadas com ácido esteárico, além de solvente tetraidrofurano (THF).

4.1.1 MATERIAL TÊXTIL

Neste trabalho foi utilizado têxtil 100% algodão de nome comercial Tricoline, fabricado por Fabril Mascaretas. Os corpos de prova foram preparados de um tecido com dimensões iniciais de 100x150cm e, em seguida cortados, com as dimensões de 5x5cm para confecção das amostras.

O têxtil passou por lavagem com água destilada, acetona e etanol sob ultrassom de ponteira por 5 minutos com amplitude de 20% em temperatura ambiente, em seguida foi para estufa a 80°C por 5 minutos (Zhang et al., 2013).

4.1.2 POLIESTIRENO / POLIESTIRENO EXPANDIDO

Neste trabalho para o preparo do compósito foram empregados dois tipos de PS, um adquirido da Sigma-Aldrich e o outro de um reuso de EPS.

Para o PS adquirido da Sigma-Aldrich, são apresentadas na Tabela 4 as informações técnicas fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4- Informações do poliestireno granulado (PS) fornecidas pelo fabricante

<i>Índice de Fusão</i>	6,0-9,0 g/10 min (200 °C/5kg)
<i>Massa molar média</i>	$M_w \sim 192.000$
<i>Índice de Refração</i>	$n_{20/D} 1,59$
<i>Temperatura de transição</i>	Ponto de amolecimento: 107 °C

Fonte: Sigma (2015)

A segunda fonte de poliestireno foi um reuso de uma placa de isopor comercial com dimensões de 100 x 40 cm, e espessura de 0,5 cm.

4.1.3 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

As nanopartículas de óxido de zinco foram adquiridas da Sigma-Aldrich e na Tabela 5 (p. 35) são apresentadas as informações técnicas fornecidas pelo fabricante.

Tabela 5- Informações das nanopartículas de ZnO fornecidas pelo fabricante.

<i>Teor</i>	~80% m/m Zn
<i>Forma</i>	Nanopartículas em pó
<i>Tamanho de partícula</i>	<100 nm
<i>Área superficial</i>	15-25 m ² /g

Fonte: SIGMA (2015)

4.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais selecionados foram caracterizados empregando-se as técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Análises de Engenharia de Materiais, no Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Além disso, os materiais selecionados também foram avaliados empregando a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e espectroscopia da região do infravermelho (FTIR). Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

4.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Esta técnica foi empregada na determinação da composição dos materiais ensaiados em termos de seus óxidos constituintes.

Os materiais foram caracterizados no Laboratório de Caracterização do DEMAT/CEFET-MG por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX), da marca SHIMADZU modelo FDX – 720. As condições experimentais empregadas foram: ar sintético e colimador de 10mm.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrômetro SHIMATZU, modelo Prestige-21 com auxílio de acessório ATR nas seguintes condições experimentais:

Faixa de medição: 4500 a 500cm⁻¹;

Número de medidas: 60;

Resolução: 4.0.

4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises por difração de raios X para as amostras estudadas neste trabalho foram realizadas em um difratômetro de raios X marca SHIMADZU XRD – modelo 7000, usando radiação Cu ($\lambda = 1,5418\text{Å}$), voltagem 40kV e corrente 30 mA. Os espectros de difração foram coletados varrendo no intervalo de 2θ , 4° - 80°, passo 0,02, velocidade de 2°/min e fendas de 1°, 1° e 0,3mm.

A técnica de difração de raios X foi empregada na determinação do grau de cristalinidade das amostras (CG) poliméricas, este valor foi estimado pelo cálculo das áreas do difratograma identificadas como fração cristalina (AC) e fração amorfa (AA) e utilizando-se da equação (1):

$$GC = \frac{AC}{AC+AA} \quad (1)$$

4.2.4 TERMOGRAVIMETRIA / ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Para o ensaio de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (TG/DTA), as amostras foram analisadas no analisador térmico SHIMATZU Modelo DTG-60H com aparato TG-DTA simultâneo. Os parâmetros de ensaio para os nanocompósitos e têxtil foram: taxa de aquecimento 10°C/min, temperatura máxima 900°C, atmosfera utilizada de ar sintético, fluxo de gás 50mL/min e cadinho de alumina. A massa utilizada variou de 5,5 a 5,8 mg.

4.2.5 MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato foi medido a temperatura ambiente, com gota de água deionizada de volume de 5 μ L e empregando um medidor de ângulo de contato óptico (Kruss CA goniômetro, modelo G40). Os valores de ângulo de contato apresentados são obtidos com cinco medições médias em diferentes áreas de superfície da amostra.

Sobre a superfície das amostras recobertas foi depositado uma gota de 5 μ l de água destilada, as medidas realizadas possuem um erro de +/- 0,7^o, associado a medida.

4.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Medidas do MEV foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu (modelo SSZ-550) operado a uma pressão de aproximadamente $1,0 \times 10^{-15}$ torr à temperatura ambiente, com corrente do filamento de 30 mA, tensão de 25 kV. O tecido de tricoline é confeccionado com material isolante elétrico (algodão), por esse motivo as amostras foram cobertas com um fino filme de ouro (~8nm) antes das medições de MEV. A deposição foi realizada por *sputtering* com auxílio de um equipamento Sanyuelectron.

4.3 MÉTODOS

4.3.1 PREPARO DA RESINA DE POLIESTIRENO

As resinas de PS e EPS puras foram preparadas de dissolvendo-se PS e EPS em THF. Foram adicionados 1,000g de polímero em 10,00mL de tetrahidrofurano (THF). O sistema foi mantido sob agitação magnética até completa dissolução do polímero. A solução resultante apresenta um teor mássico de polímero igual a 0,09% m/v.

4.3.2 MODIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

Foram pesadas aproximadamente 0,065 g de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO). Em seguida elas foram dispersadas em 10,0 mL de etanol P.A. Sob agitação, foi adicionado ao sistema 0,060g de ácido esteárico. Esta mistura foi transferida para um reator e mantida a temperatura de 75°C, sob agitação e a pressão de 1atm, durante um período de 6 horas. Em seguida, o produto final foi filtrado e o precipitado lavado com álcool anidro. O sólido foi seco por 2 horas em estufa a 75°C. Este procedimento foi adaptado de Zhang et al. (2013).

4.3.3 SOLUÇÕES DE NANOCOMPÓSITOS DE PS COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO MODIFICADAS COM ÁCIDO ESTEÁRICO (PS/ZnO)

Esta rota teve como referência o artigo de Zhang et al., 2013. Primeiramente o PS (0,10 g) foi completamente dissolvido em THF (10,00 mL) sob agitação magnética por cerca de 15 minutos à temperatura ambiente. Em seguida as nanopartículas de ZnO modificadas foram adicionadas ao sistema e dispersadas empregando um equipamento de ultrassom de ponteira (marca – BRANSON digital sonifier®) para evitar a formação de aglomerados. O sistema ficou sob ultrassom com amplitude de 20% por 10 minutos em temperatura ambiente. Os teores de nanopartículas que foram empregados neste trabalho estão apresentados na Tabela 6. Tabela com base dos dados de Zhang, et al (2013).

Segundo Zhang, et al (2013) o teor ideal de ZnO para obter-se uma superfície super-hidrofóbico é de 2,2%, alcançando o ângulo de contato superior a 150°. Neste trabalho iremos apresentar outros teores de ZnO com o objetivo de otimizar os custos.

Tabela 6- Teor (%) de nanopartículas de ZnO empregado em cada amostra de solução.

N	Amostra	Massa de PS (g)	Volume de THF (mL)	Massa de ZnO (g)	Teor ZnO (%m/v) / solução
1	Pura	0,10	10,00	0,00	0,00

2	D1	0,10	10,00	0,04	~ 0,40
3	D2	0,10	10,00	0,10	~1,00
4	D3	0,10	10,00	0,22	~2,20

Fonte: Autoria Própria

4.3.4 SOLUÇÕES DE NANOCOMPÓSITOS DE EPS (ISOPOR®) COM NANOPARTÍCULAS DE ZnO MODIFICADAS COM ÁCIDO ESTEÁRICO (EPS/ZnO)

As soluções dos nanocompósitos preparadas com EPS no lugar de PS seguiram o mesmo procedimento descrito no item anterior. As quantidades empregadas são apresentadas na Tabela 7

Tabela com base dos dados de Zhang, et al (2013)

Tabela 7: Teor (%) de nanopartículas de ZnO

N	Amostra	Massa de EPS (g)	Volume de THF (mL)	Massa de ZnO (g)	Teor ZnO (%m/v) / solução
1	Pura	0,10	10,00	0,00	0,00
2	D1E	0,10	10,00	0,04	~ 0,40
3	D2E	0,10	10,00	0,1,	~1,00
4	D3E	0,10	10,00	0,22	~2,20

Fonte: Autoria Própria

4.4. METODOLOGIA DE DEPOSIÇÃO

Soluções de nanocompósitos de PS e EPS obtidas com diferentes teores mássicos de nanopartículas de ZnO modificadas foram aplicadas para formação de filmes na superfície têxtil. Além disso, também foram aplicadas as soluções de PS e EPS.

Os métodos de deposição avaliados neste trabalho foram: 1) deposição por gotejamento, 2) imersão com dispersão em ultrassom, 3) deposição por imersão simples.

A metodologia de deposição foi dividida em duas etapas, a saber:

ETAPA 1 – Metodologia de deposição empregando o poliestireno (PS)

ETAPA 2 – Metodologia de deposição empregando o poliestireno expandido (EPS)

4.4.1 ETAPA 1 – METODOLOGIA DE DEPOSIÇÃO COM POLIESTIRENO (PS)

MÉTODO 1 - IMERSÃO DO TÊXTIL NA SOLUÇÃO DE PS/THF

Os tecidos revestidos por este método serviram como referência para avaliação da eficiência do material como agente hidrofóbico.

Amostras do tecido de tricoline foram imersas em uma solução de poliestireno (PS) peletizado em tetraidrofurano (THF), seguindo as quantidades apresentadas na Tabela 3 (p.38). Os tecidos recobertos foram secos em estufa a 75°C por 20 minutos, tempo suficiente para evaporar todo o solvente. Este procedimento foi repetido até obtenção de amostras com 1, 2 e 3 camadas depositadas sobre a superfície têxtil.

MÉTODO 2 – GOTEJAMENTO DAS SOLUÇÕES DE NANOCOMPÓSITOS PS/ZnO

Foram preparadas amostras de acordo com as quantidades apresentadas na Tabela 3 (p.38) foram gotejadas sobre os tecidos de tricoline. Para analisar o efeito do número de camadas em relação à hidrofobicidade da superfície recoberta, foram obtidas amostras com 1, 2 e 3 camadas de deposições sobre o têxtil. Para cada camada da solução depositada houve a secagem em estufa a 75°C por 20 minutos,

até que o solvente estivesse completamente evaporado. O método 2 teve como base o artigo de Zhang, et al. (2013).

MÉTODO 3 – IMERSÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PS/ZnO COM DISPERSÃO EM ULTRASSOM

Nesse método, amostras do tecido de tricoline foram imersas nas soluções preparadas de acordo com as quantidades apresentadas na Tabela 3 (p.38), sob ultrassom por 5 minutos, com amplitude de 20%. Não houve repetição do processo, ou seja, foi depositada uma única camada. A intenção dessa estratégia foi fazer com que o nanocompósito fosse depositado de forma homogênea sobre os fios do têxtil. O sistema obtido foi seco a 75°C durante 20 minutos, até que o solvente estivesse completamente evaporado.

4.4.2 ETAPA 2 – METODOLOGIA DE DEPOSIÇÃO COM POLIESTIRENO EXPANDIDO

Nessa etapa foram seguidos os mesmos procedimentos descritos na etapa 1, havendo apenas a substituição do PS pelo EPS.

MÉTODO 1 - IMERSÃO DO TÊXTIL NA SOLUÇÃO DE EPS/THF

Os tecidos revestidos por este método serviram como referência para avaliação da eficiência do material como agente hidrofóbico.

Amostras do tecido de tricoline foram imersas em uma solução de poliestireno expandido (EPS) em tetraidrofurano (THF), seguindo as quantidades apresentadas na Tabela 4 (p. 39). Os tecidos recobertos foram secos em estufa a 75° por 20

minutos, tempo suficiente para evaporar todo o solvente. Este procedimento foi repetido até que fossem obtidas três camadas sobre a superfície têxtil.

MÉTODO 2 – GOTEJAMENTO DAS SOLUÇÕES DE NANOCOMPÓSITOS EPS/ZnO

As soluções preparadas de acordo com as quantidades apresentadas na Tabela 4 (p.39) foram gotejadas sobre os tecidos de tricoline. Para avaliar o efeito do número de camadas em relação à hidrofobicidade da superfície recoberta, foram obtidas amostras com 1, 2 e 3 camadas de deposições sobre o têxtil. Em seguida as camadas de cada amostra foram secas a 75°C por 20 minutos, até que o solvente estivesse completamente evaporado. O método teve como base o artigo de Zhang, et al. (2013), havendo a troca do PS por EPS.

MÉTODO 3 – IMERSÃO DOS NANOCOMPÓSITOS EPS/ZnO COM DISPERSÃO EM ULTRASSOM

Nesse método, amostras de tecido de tricoline foi colocado imerso nas soluções de preparadas de acordo com as quantidades apresentadas na Tabela 4 (p. 39), sob ultrassom por 5 minutos, com amplitude de 20%. Não houve repetição do processo, ou seja, foi depositada uma única camada. A intenção dessa estratégia foi fazer com que o nanocompósito fosse depositado de forma homogênea sobre os fios do têxtil. O sistema obtido foi seco a 75°C durante 20 minutos, até que o solvente estivesse completamente evaporado.

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Essa parte da dissertação foi dividida em duas etapas:

Etapa 1 – Caracterização dos materiais de partida: PS, EPS, nanopartículas de óxido de zinco e nanopartículas de óxido de zinco modificadas com ácido esteárico.

Etapa 2 – Caracterização dos nanocompósitos e do substrato têxtil recoberto e *in natura*.

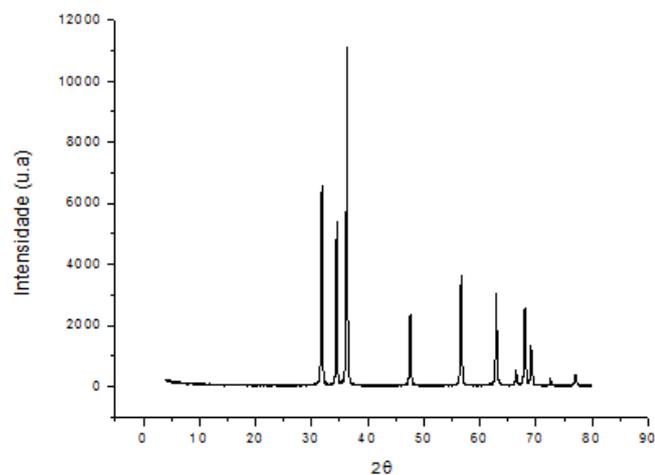
5.1 ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA.

5.1.1 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X foi empregada para identificar as fases presentes e o grau de cristalinidade das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO). A Figura 12 corresponde ao difratograma de raios X das nanopartículas de óxido de zinco conforme recebidas.

Figura 12- DRX das nanopartículas de ZnO



Fonte: Própria Autoria

A análise do difratograma de raios X das nanopartículas de óxido de zinco mostra que este material é altamente cristalino. O grau de cristalinidade calculado empregando a equação 1 (p.36) foi de 90,5%.

A identificação das fases presentes foi realizada mediante a comparação do difratograma de raios X da amostra com o difratograma de raios X apresentado por Ribeiro, et al. (2012) para o óxido de zinco nanoparticulado. Na Tabela 8 são apresentados os ângulos de difração observados para a presente amostra e da referência supracitada.

Tabela 8: Comparação entre valores dos picos de difração encontradas para as nanopartículas de ZnO e aqueles reportados em literatura (valores aproximado).

2 θ (em graus)											
Literatura referência	32	35	38	47	57	63	66	68	69	73	77
Experimental	31,8	34,3	36,4	47,6	56,5	62,7	66,2	68,0	69,2	72,4	77,1

Fonte: Autoria própria

De acordo com os resultados apresentados, foi observada grande semelhança entre os valores dos ângulos das linhas de difração observadas da amostra e os relatados na literatura.

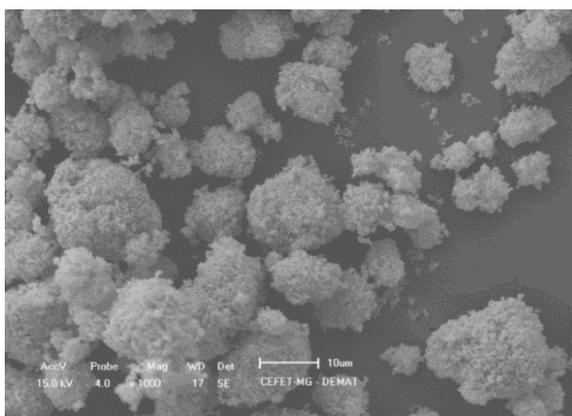
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A técnica de fluorescência foi empregada com o objetivo de confirmar o grau de pureza das nanopartículas de óxido de zinco. O resultado encontrado indicou que a amostra apresenta um teor de 99,8% de óxido de zinco.

MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

A Figura 13 ilustra a morfologia obtida por MEV, para um aumento de 1.000 vezes, das nanopartículas de ZnO. As micrografias obtidas empregando indicaram a presença de partículas esféricas, densamente aglomeradas, formada de vários tamanhos, indicando então a coalescência das nanopartículas (BRAVO, 2013).

Figura 13- Micrografia de MEV das nanopartículas de ZnO.



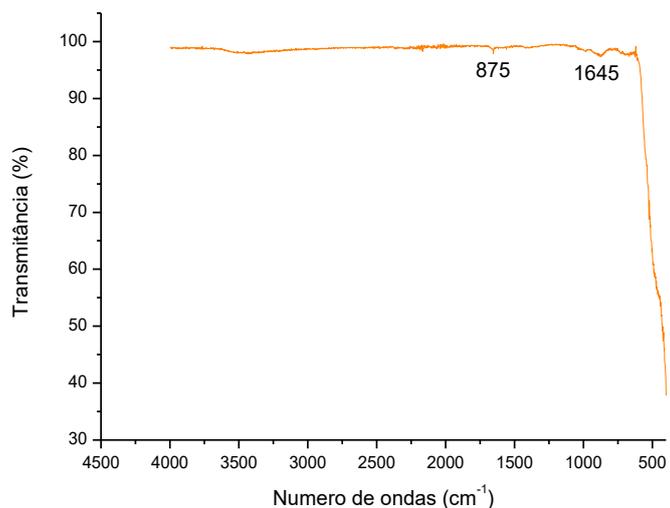
Fonte: Autoria própria

A utilização das nanopartículas aumenta a área interfacial em várias ordens de grandeza em relação a cargas de tamanho micrométrico. Desta forma, a melhora nas propriedades dos nanocompósitos é alcançada quando existe uma interação adequada entre as nanopartículas e a matriz, e por sua vez, quando se consegue dispersá-las na matriz polimérica (BRAVO, 2013).

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de infravermelho das nanopartículas de ZnO apresenta uma única banda na região do espectro entre $500-4500\text{ cm}^{-1}$, (Figura 14) e é similar ao espectro apresentado para esse material por QING et al. (2013).

Figura 14 - Espectro FTIR das nanopartículas de ZnO conforme recebidas.



Fonte: Autoria própria.

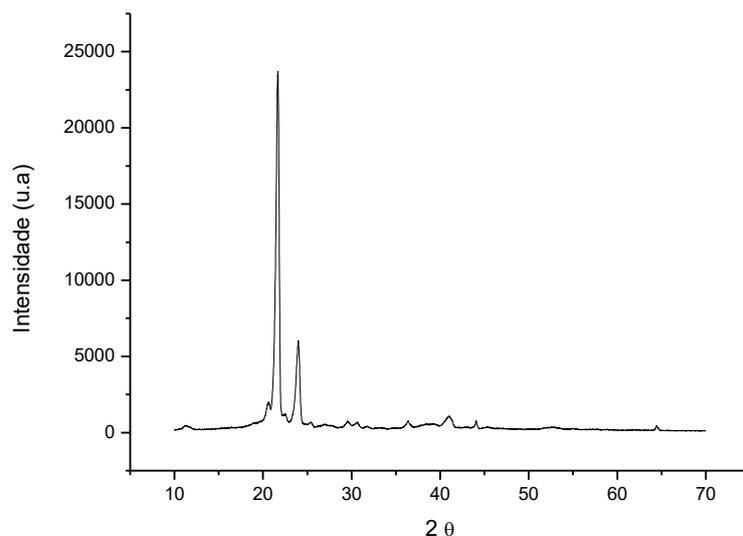
5.1.2 ÁCIDO ESTEÁRICO

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X foi empregada na determinação do grau de pureza e cristalinidade da amostra de ácido esteárico.

O difratograma de raios X do ácido esteárico, Figura 15 (p. 47), indica que esta amostra é semi-cristalina. O grau de cristalinidade, calculado de acordo com a equação 1 (p. 36), para esta amostra foi de 68%.

Figura 15 - Difratoograma de raios X do ácido esteárico.



Fonte: Autoria Própria

A identificação das fases presentes foi realizada mediante comparação do difratograma de raios X obtido para a amostra com o difratograma de raios X do mesmo material reportado por Gomes (2011). Na Tabela 9, são comparados os valores dos ângulos de difração encontrados para a amostra de ácido esteárico com os valores fornecidos pela literatura.

Tabela 9- Tabela comparativa entre valores dos picos de difração encontradas para o ácido esteárico e aqueles reportados em literatura.

2θ (em graus)				
Literatura referência	19,1	20,4	21,7	24,2
Experimental	20,3	21,6	22,6	23,9

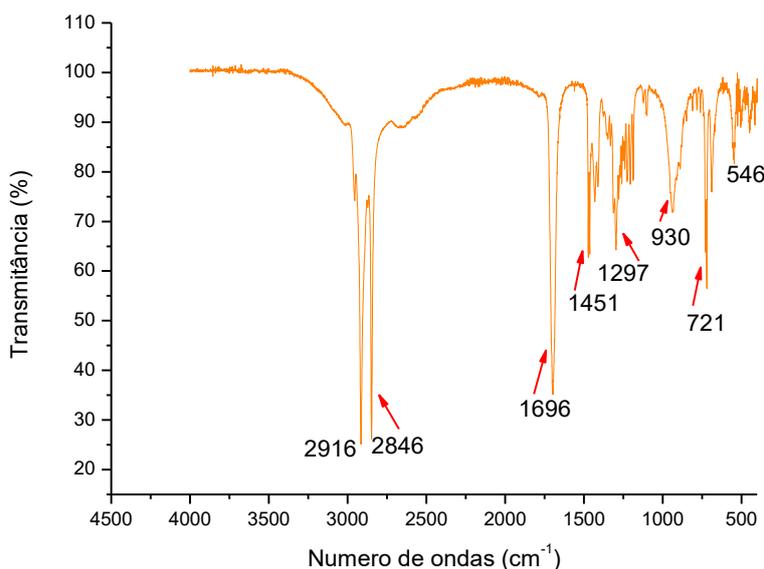
Fonte: Autoria própria

De acordo com os resultados apresentados, foi observada grande concordância entre os valores dos ângulos das linhas de difração encontrados para a amostra de ácido esteárico e os relatados na literatura. Essa análise indicou que a amostra é composta de uma única fase, o ácido esteárico, com alto grau de pureza.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada na identificação dos grupos funcionais da amostra de ácido esteárico e avaliação do grau de pureza da amostra. A Figura 16 representa o espectro da amostra de ácido esteárico.

Figura 16- Espectro de FTIR do ácido esteárico no intervalo de 500 - 4500 cm^{-1} .



Fonte: Autoria Própria

No espectro apresentado na Figura 16 foram encontradas as bandas características do ácido esteárico. A banda observada em 2846cm^{-1} ocorre devido às vibrações em estiramento simétrico e assimétrico do CH_2 . A banda 1696cm^{-1} ocorre

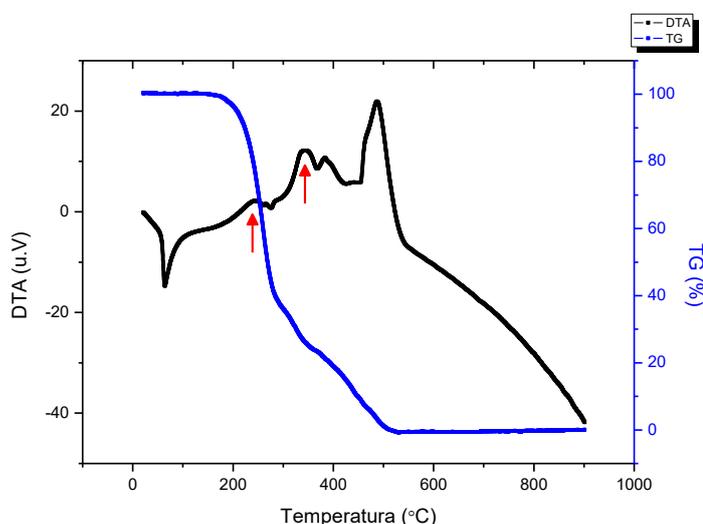
a deformação axial de C=O. A banda em 1451cm^{-1} é atribuída à deformação angular de CH_2 e C-O-H, em que se observa a vibração de formação angular simétrica no plano de CH_2 adjacente a carbonila. Já banda observada em 1297 e 930cm^{-1} pode ser associada à deformação axial de C=O. A banda em 721cm^{-1} foi associada à deformação angular assimétrica no plano (*rocking*) do CH_2 . (ALMEIDA, 2014).

TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria (TG) foi utilizada com o objetivo de avaliar a faixa de estabilidade térmica do ácido esteárico, assim como o seu comportamento térmico empregando a análise DTA.

A curva de termogravimétrica do ácido esteárico, Figura 17, evidencia que esse ácido graxo sofre decomposição entre $175,9\text{ }^\circ\text{C}$ até $516,37^\circ\text{C}$, havendo uma perda significativa de massa de 99,5% sendo esta etapa foi associada a dois processos endotérmicos (GARCIA et al., 2004). O teor de resíduo final é de 1,9% m/m em relação ao composto inicial.

Figura 17- Curvas de TG e DTA do ácido esteárico, utilizado para a modificação das nanopartículas de ZnO



Fonte: Autoria Própria

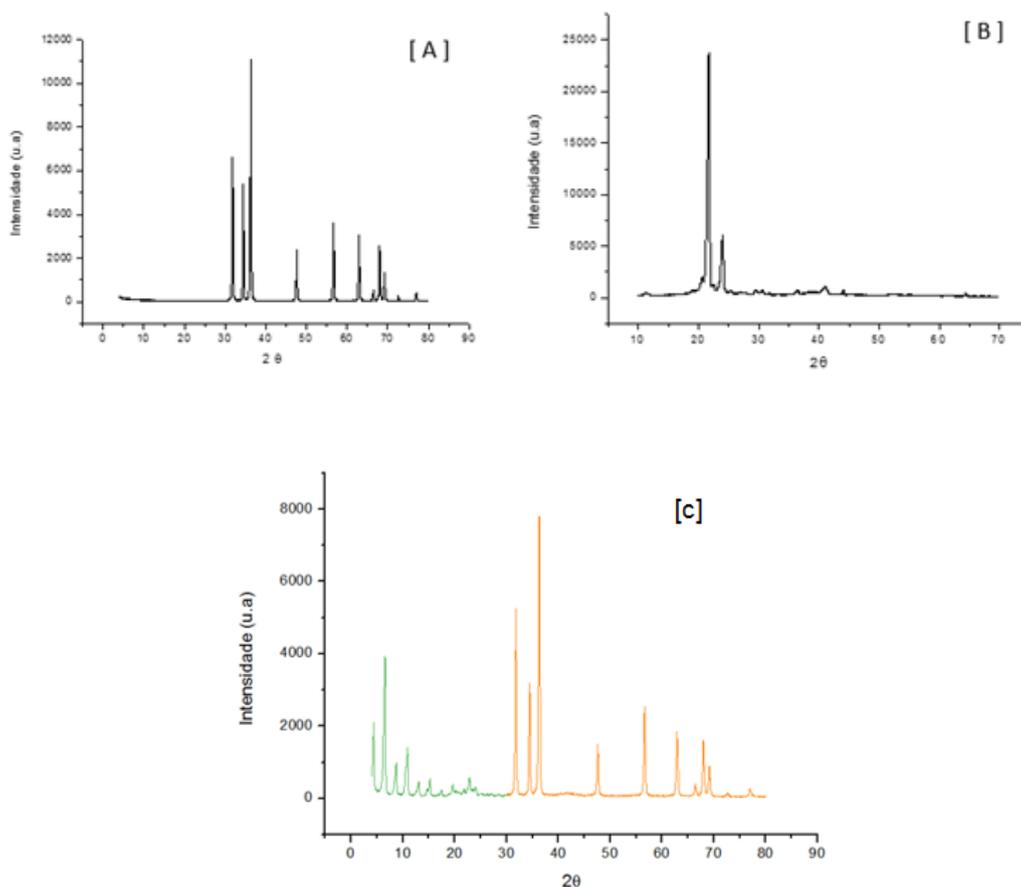
5.1.3 NANOPARTÍCULAS DE ZnO MODIFICADAS COM ÁCIDO ESTEÁRICO

DIFRAÇÃO DE RAIO X

A técnica de difração de raios X foi empregada com o objetivo principal foi avaliar a influência da adição do ácido esteárico sobre a cristalinidade com as nanopartículas de óxido de zinco puro.

Os difratogramas para a nanopartícula de óxido de zinco puro, ácido esteárico e para a nanopartícula de óxido de zinco modificado são apresentados na figura 18(a), 18(b) e 18(c), respectivamente.

Figura 18: DRX de: (a) nanopartículas de ZnO, (b) ácido esteárico e (c) nanopartículas de ZnO modificadas..



Fonte: Própria Autoria.

Observa-se que na nanopartícula de óxido de zinco puro os sinais aparecem acima de 30° em 2θ (encontra-se na cor laranja no gráfico); já os sinais de difração do ácido esteárico estão situados antes de 20° em 2θ (encontra-se na cor verde no gráfico). Nota-se que no difratograma da nanopartícula de óxido de zinco modificado com ácido esteárico há indicação nos sinais verdes, de existência de uma nova fase, que a princípio foi associada a formação do óxido de zinco modificado com ácido esteárico.

Pode-se sugerir que o produto obtido da reação entre as nanopartículas de óxido de zinco e o ácido esteárico é formado por duas fases: óxido de zinco puro e óxido de zinco modificado com o ácido esteárico. Contudo acredita-se que não se trata de duas fases distintas, mas que a técnica consegue enxergar o interior das nanopartículas funcionalizadas. Na superfície onde houve a formação da fase óxido de zinco – ácido esteárico e no interior da nanopartícula, formada exclusivamente pelo óxido de zinco.

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

O ensaio de fluorescência de raios X, foi empregado com o objeto de verificar o grau de pureza da nanopartícula de óxido de zinco modificada. A amostra sintetizada possui uma pureza de 99,9% m/m de ZnO.

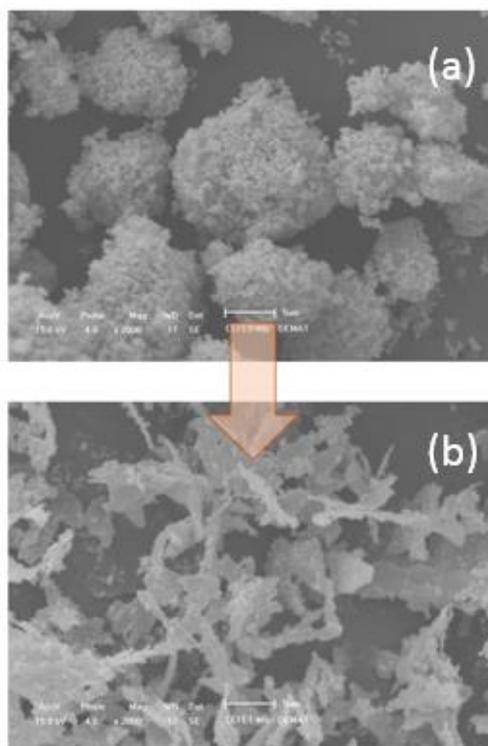
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura foram avaliadas para as nanopartículas de ZnO puro e o ZnO modificada com ácido esteárico, com o intuito de analisar a morfologia de cada uma das fases estudadas.

As análises de MEV das amostras revelam que o meio reacional no qual a nanopartícula de ZnO foi modificada, produz grandes mudanças na morfologia e tamanho das partículas. A morfologia da amostra funcionalizada torna-se menos definida e o tamanho das partículas menor, Figura 19.

A Figura 19(a) mostra a imagem MEV da nanopartícula óxido de zinco puro, nesta imagem foram observados aglomerados muito grandes de formato irregular.

Figura 19 - Análise do MEV das amostras de nanopartícula de ZnO (a) puro e (b) modificada.



Fonte: Autoria própria

A formação de nanopartículas de ZnO modificada (Figura 19(b)), faz com que as partículas que estão com o composto orgânico (ácido esteárico), sejam mais dispersas e menores quando comparadas com a nanopartícula óxido de zinco puro.

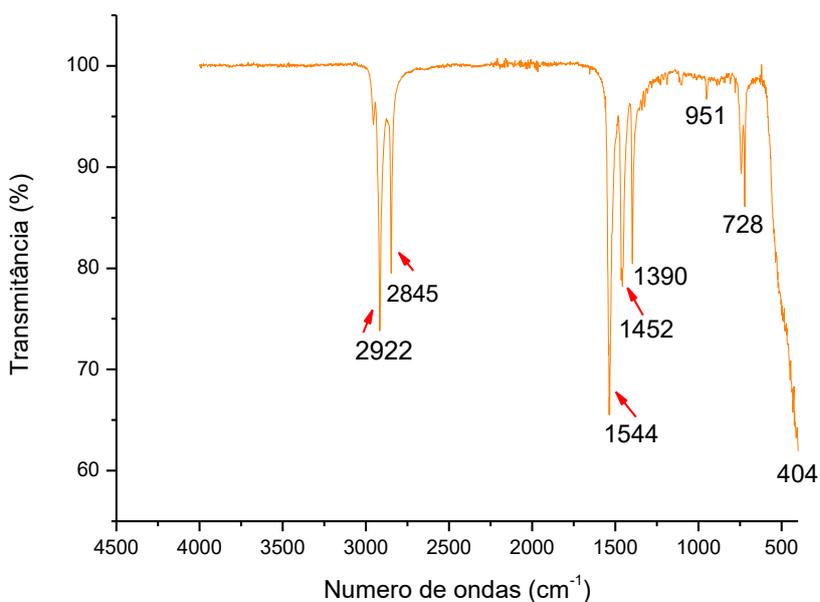
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A técnica de infravermelho foi utilizada na identificação dos grupos funcionais da amostra de nanopartícula de óxido de zinco modificado com ácido esteárico.

Observa-se dois picos de intenso de adsorção em 2.922cm^{-1} e 2.845cm^{-1} , estes foram atribuídos à estiramento assimétrico e simétrico dos grupos CH_3 e CH_2 ,

respectivamente, indicando a existência de um grupo alquila de cadeia longa na superfície de ZnO. Adicionalmente, os picos de adsorção em 1.544cm^{-1} e 1.452cm^{-1} possui bandas assimétricas e simétricas de grupos COO^- em $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$, confirmando a formação de uma ligação entre o ácido esteárico e a superfície do ZnO, como pode ser observado na Figura 20 (ZHANG et al 2013).

Figura 20- Espectro de infravermelho da amostra de nanopartícula óxido de zinco com ácido esteárico



Fonte: Autoria Própria

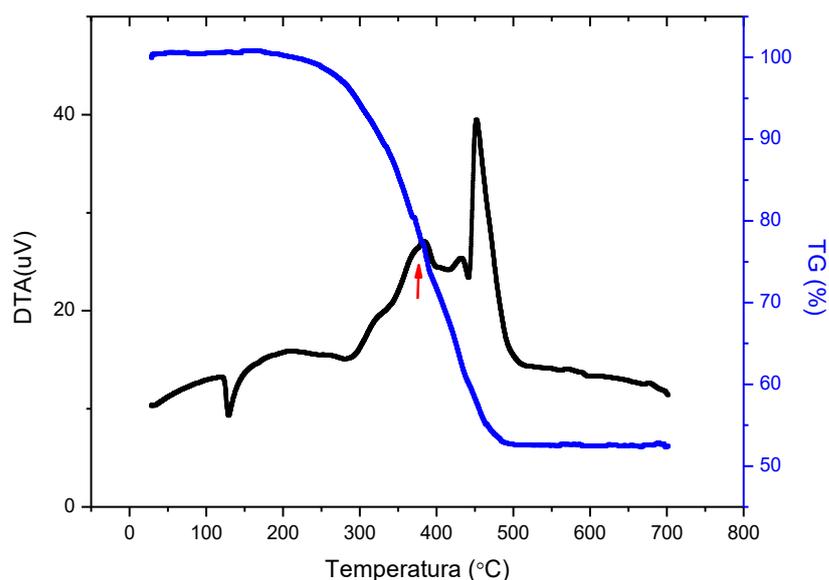
TERMOGRAVIMETRIA

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica da nanopartícula de óxido de zinco modificada e o seu comportamento térmico.

Observa-se o processo de decomposição da nanopartícula de óxido de zinco modificado ocorreu em uma única etapa (Figura 21). Na curva é observado que a nanopartícula ZnO modificado é termicamente estável até a temperatura de $184,0^\circ\text{C}$.

Entre as temperaturas de 184,0°C e 485,56°C, inicia-se o processo de decomposição térmica da parte orgânica da amostra, com a perda de ácido esteárico. Esse evento está associado a um pico exotérmico, largo em 381,1°C e 490,2°C e o teor de resíduos final é de 47,4% m/m em relação a massa inicial.

Figura 21 - Curvas de TG e DTA correspondente a síntese da nanopartícula de ZnO com ácido esteárico.



Fonte: Autoria própria

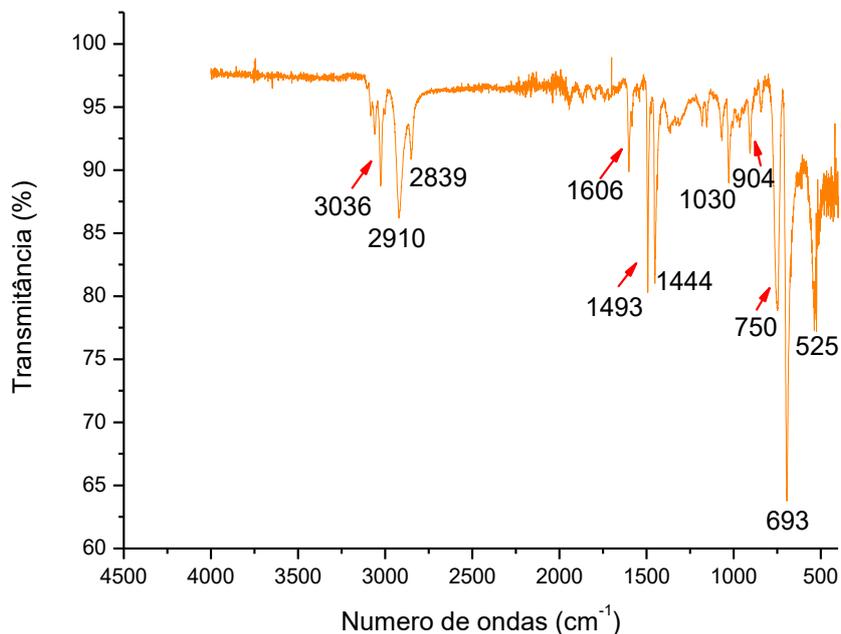
5.1.4 POLIESTIRENO

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A técnica de infravermelho foi utilizada na identificação dos grupos funcionais da amostra de poliestireno. A Figura 22 representa seu espectro. As bandas em 3.036cm^{-1} foram associadas as vibrações de alongamento das ligações de C-H no anel aromático. As bandas em 1.606cm^{-1} e 1.493cm^{-1} correspondem ao alongamento de vibração de ligações do grupo C=C do anel aromático. As bandas entre 906cm^{-1} e

750 cm^{-1} foram relacionadas a vibração de deformação do grupo C-H do anel (LUO et al., 2012)

Figura 22 - FTIR do PS peletizado.



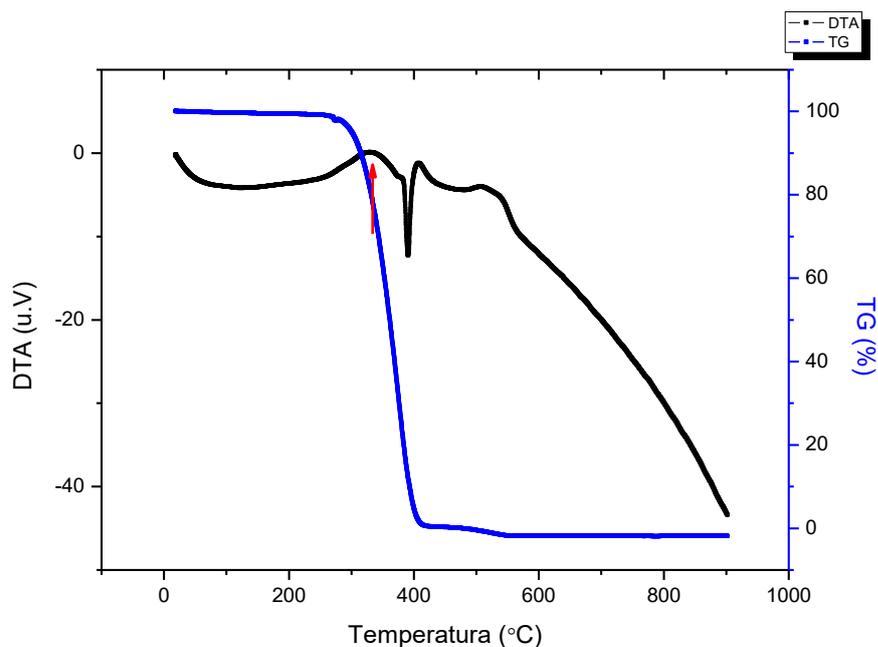
Fonte: Autoria Própria.

TERMOGRAVIMETRIA

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada com o objetivo de avaliar a faixa de estabilidade térmica do poliestireno (PS) e o seu comportamento térmico.

O poliestireno peletizado teve perda significativa de massa entre 281,1 $^{\circ}\text{C}$ e 410,7 $^{\circ}\text{C}$. Esta perda provavelmente está relacionada à perda de água presente na estrutura do poliestireno (AMIANTI, 2005). Praticamente todo o material já foi consumido, esse evento está associado a um pico exotérmico, largo em 334,7 $^{\circ}\text{C}$ e o teor de resíduos final é de 0,7%.

Figura 23- Curvas de TG e DTA do poliestireno peletizado.



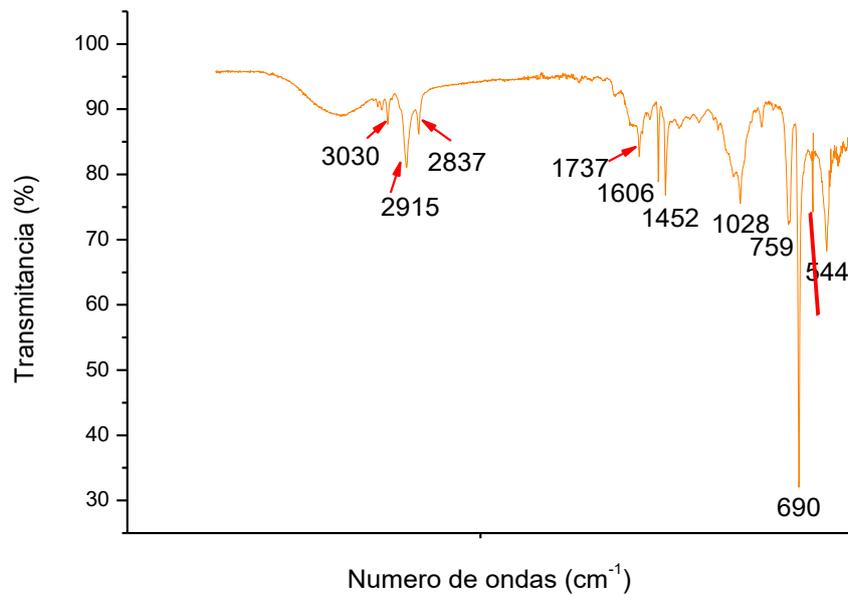
Fonte: Autoria Própria

5.1.5 POLIESTIRENO EXPANDIDO

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR)

O espectro na região do infravermelho para o poliestireno expandido (EPS) está representado na Figura 24. As bandas típicas de estiramento C-H aromáticos do poliestireno são bastante visíveis na região de 3.050cm^{-1} a 2.850cm^{-1} . Outra banda a destacar inclui a vibração do esqueleto aromático em torno de 1.737cm^{-1} (AMIANTI, 2005).

Figura 24 - Espectro do infravermelho do EPS comercial



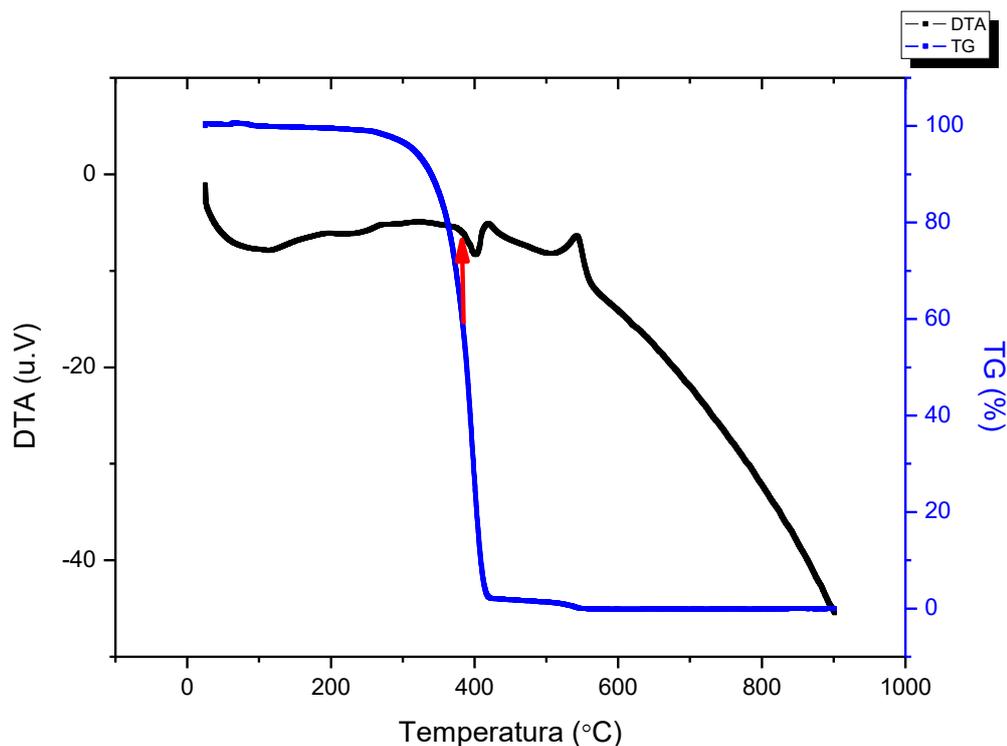
Fonte: Autoria Própria.

TERMOGRAVIMETRIA

O poliestireno expandido possui um comportamento térmico similar ao poliestireno (PS) peletizado.

Entre as temperaturas de 26,5°C a 307,2°C, a massa do material se mantém praticamente constante e, a partir deste ponto, ocorre a degradação das cadeias poliméricas em um única etapa até a temperatura em 422,2°C, temperatura na qual praticamente todo o material já foi consumido, perda de 96,3% m/m em relação a massa inicial, sendo este processo exotérmico, a Figura 25 está representando o comportamento do material.

Figura 25 - Curvas de TG e DTA do poliestireno expandido.



Fonte: Autoria Própria

5.2 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO COM NANOCOMPÓSITO

Nessa etapa será avaliado o comportamento do têxtil recoberto em contato com a água. A caracterização foi dividida em duas etapas:

PARTE 1 – Amostras recobertas com poliestireno (PS)

PARTE 2 – Amostras recobertas com poliestireno expandido (EPS)

Para esta etapa do trabalho foram preparadas 40 amostras de têxtil recobertas com solução de PS, EPS e nanocompósitos de PS e EPS. As amostras que apresentaram aspectos táteis e visuais (mesma coloração, maleabilidade e textura) similares ao têxtil de tricoline sem nenhum tipo de recobrimento, passaram pelo teste de ângulo de contato e MEV. Foram realizados testes de EDX, TG, FTIR e DRX das amostras que apresentaram superfície super-hidrofóbicas após as análises do ângulo

de contato, ou seja, as amostras que alcançaram ângulo de contato igual ou superior a 150°.

5.2.1 PARTE 1 – AMOSTRAS RECOBERTAS COM POLIESTIRENO (PS)

MÉTODO 1 - IMERSÃO DO TÊXTIL NA SOLUÇÃO DE PS/THF

A solução formada entre o poliestireno (PS) e o tetraidrofurano (THF) é fluída, com alta viscosidade e de difícil manuseio, uma vez que em temperatura ambiente o composto de PS + THF se torna vítreo com facilidade. O composto está ilustrado na Figura 26, mostrando que há formação de uma massa densa de PS.

Figura 26 - Massa de PS da amostra D3.



Fonte: Autoria própria

Com a deposição de duas camadas, através do processo de imersão, a amostra do têxtil de algodão passou a ter características mais rígidas e com alto grau de aspereza, Figura 27.

Figura 27 - Amostras I3-1 e I3-2.



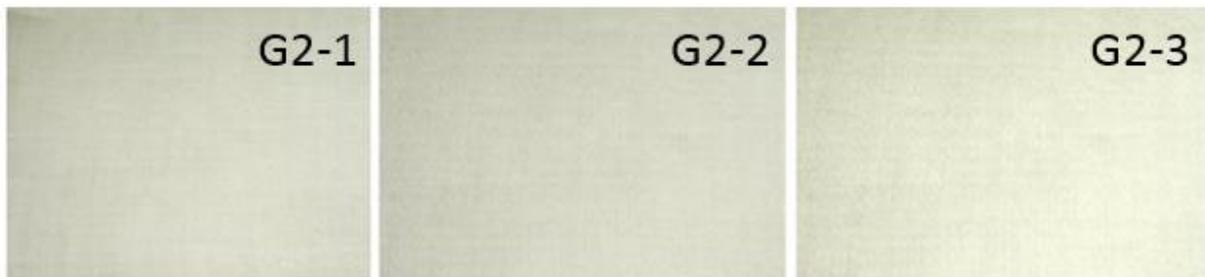
Fonte: Autoria própria

A hidrofobicidade do material empregando neste método não foi alcançada, devido a rápida absorção do líquido pela superfície, ela então pode ser considerada hidrofílica. Conclui-se que esse tipo de deposição não é eficiente na obtenção de um revestimento super-hidrofóbico ou a solução de PS com THF não é adequado na obtenção de superfícies que apresentem elevado ângulo de contato.

MÉTODO 2 – GOTEJAMENTO DAS SOLUÇÕES DE NANOCOMPÓSITOS DE PS/ZnO

Com este método de deposição foi observado um espalhamento mais uniforme por toda a superfície do tecido de tricoline. A maleabilidade do têxtil permaneceu praticamente inalterada com o aumento do número de camadas. Nesta etapa foram preparadas 9 amostras com deposição de 1, 2 e 3 camadas no substrato têxtil, gerando assim uma superfície promissora e com bom potencial para aplicações industriais. Na Figura 28. Todas as amostras, independentemente do número de camadas depositadas, mantiveram aspectos do tecido puro, e para todas foram realizadas as medidas do ângulo de contato.

Figura 28 - Resultado do gotejamento, das amostras G2-1, G2-2 e G3-2.



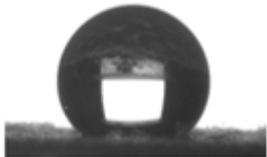
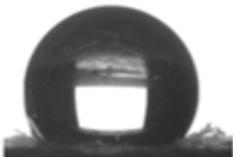
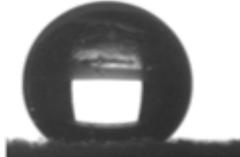
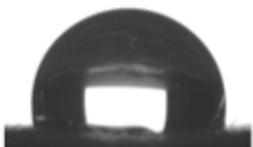
Fonte: Autoria própria

ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato é pré-requisito para a realização das demais técnicas de caracterização.

Assim como na literatura de Zhang et al 2013, o método de gotejamento apresentou bons resultados, porém os resultados encontrados não alcançaram o valor estipulado na literatura para caracterizar a superfície como super-hidrofóbica, Figura 29.

Figura 29 - Medidas do ângulo de contato das amostras com os nanocompósitos D1, D2 e D3.

		1 camada	2 camadas	3 camadas
Nanocompósitos	D1	I1-1 (Hidrofílico)	I1-2 (Hidrofílico)	I1-3 128,8° 
				
	D2	I2-1 133,9° 	I2-2 149,7° 	I2-3 145,3° 
D3	I3-1 126,7° 	I3-2 132,9° 		

Fonte: Autoria Própria

As amostras G3-1 e G3-2 não apresentaram toque agradável, apresentando-se como um tecido rígido e com baixa dispersão do nanocompósito sobre a superfície.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 30 (p.64) representa a imagem de MEV do tecido de tricoline puro, pode-se observar a existência de espaços vazios entre os feixes, estes espaçamentos

permitem a passagem de ar, sendo responsáveis pelo conforto térmico do têxtil, ou seja, com o tecido de tricoline permite trocas de calor entre o corpo e o ambiente, mantendo a temperatura agradável.

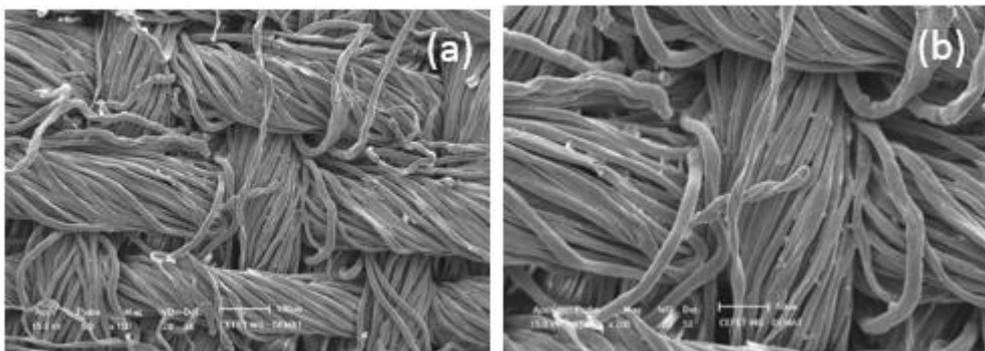
Figura 30- Tecido de tricoline 100% algodão puro com ampliação de 100x através do MEV.



Fonte: Autoria Própria

Nas imagens de MEV obtidas para a amostra G3-2 (~1% de ZnO modificado), foi observada a existência de espaços vazios entre os feixes indicando que a trama e a estrutura de tecelagem do tecido puro foi mantida, permitindo a passagem de ar pelo material (Figura 31).

Figura 31 - MEV de (a) 50x e (b) 200x respectivamente da amostra G3-2.



Fonte: Autoria Própria

No entanto, pode-se observar na Figura 31 que as fibras da amostra G3-2 sofreram mudanças. Observa-se a existência de relevos em nanoescala, provavelmente devido a presença das nanopartícula de ZnO. A alteração da topografia em nanoescala das fibras de algodão é a responsável pelo o aumento da hidrofobicidade do material

A Figura 32, mostra os grânulos em nanoescala homogeneamente distribuído na superfície do fio de algodão, responsáveis pela rugosidade na superfície da trama.

Figura 32- Amostra G3-2 com ampliação de 500x através do MEV.

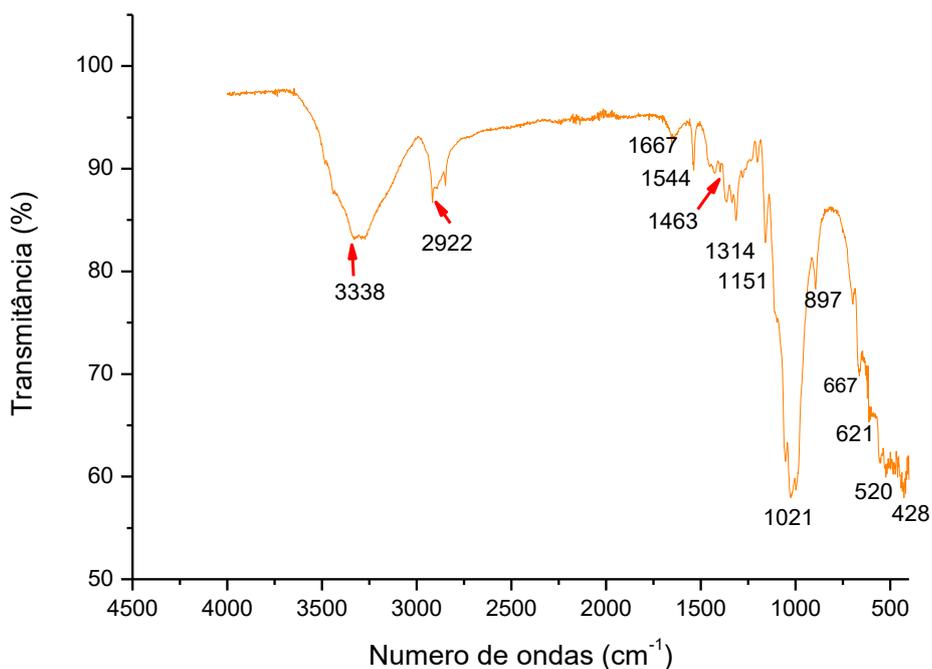


Fonte: Autoria Própria

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A Figura 33 representa o espectro de infravermelho da amostra G3-2. A banda em torno 3.340cm^{-1} está associada as vibrações de alongamento e flexão das ligações C -H do anel benzênico. As bandas de adsorção em 1.537cm^{-1} e 1.463cm^{-1} representado pelas partes assimétricas e simétricas de grupos COO^- na estrutura $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$, indicando o acoplamento do ácido esteárico na superfície de ZnO (QING, et al 2013).

Figura 33- FTIR da amostra G3-2.

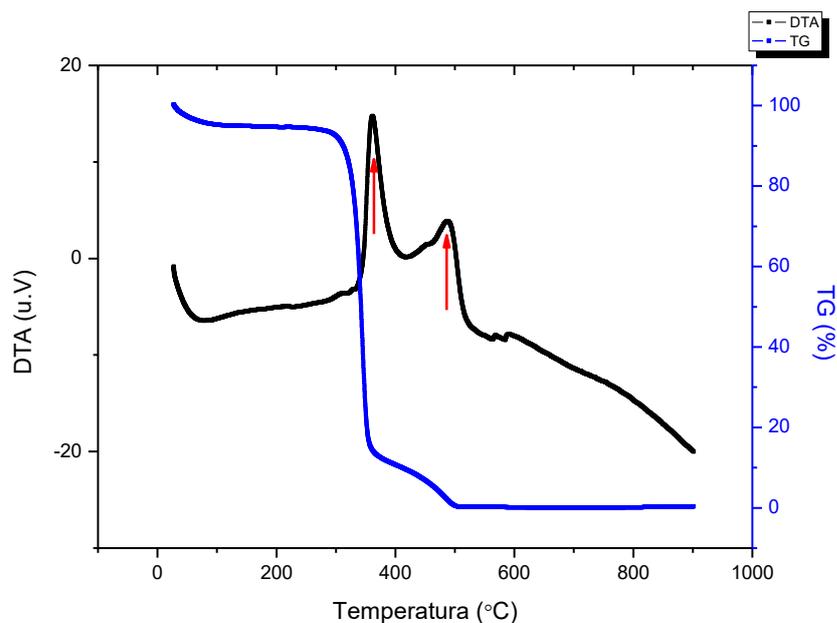


Fonte: Autoria Própria.

TERMOGRAVIMETRIA

A Figura 34 representa a curva termogravimétrica da amostra G3-2. Observa-se que o processo de decomposição ocorre em duas etapas. À temperatura de 263,2°C inicia-se a primeira etapa do processo de degradação da amostra que termina à temperatura 416,6°C, nesta etapa foi observado a perda de 79,2%*m/m* em relação a amostra inicial sendo esta etapa um processo exotérmico de acordo com a curva DTA. A segunda etapa do processo de degradação inicia-se à temperatura de 416,6°C e termina a 497,9°C, nesta etapa foi observado um perda de massa de 13,8%*m/m*, esta etapa representa um processo exotérmico, de acordo com Moraes, et al (2014).

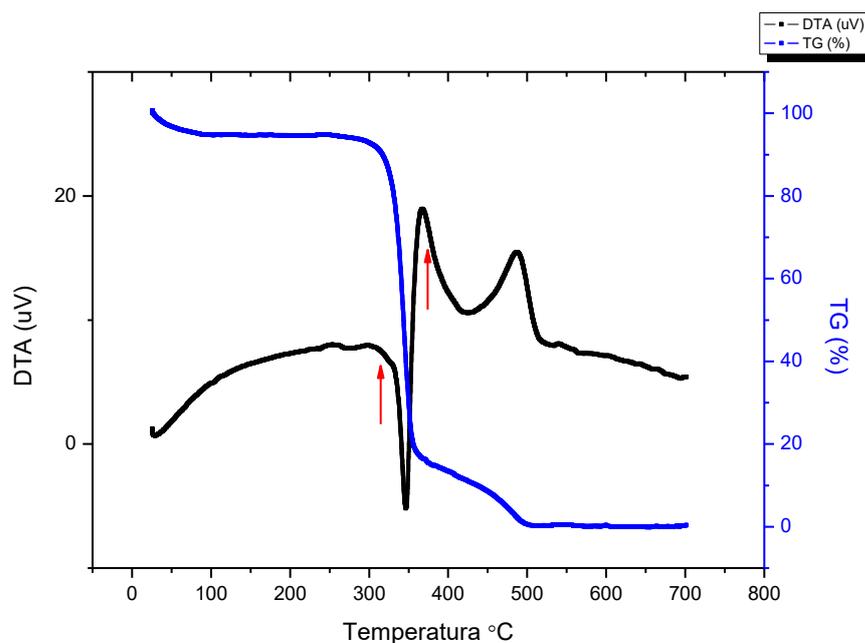
Figura 34 - Curvas de TG e DTA da amostra G3-2.



Fonte: Autoria Própria

A amostra G3-2 não atingiu melhorias térmicas após a deposição do nanocompósito nos fios. No têxtil de tricoline puro, observa-se de acordo com a Figura 35 que o processo de decomposição ocorre em duas etapas. Na faixa de temperatura que compreende a temperatura ambiente até a temperatura de 298,6°C a amostra é termicamente estável. Em 298,7°C inicia-se a primeira etapa do processo de degradação da amostra que termina à temperatura de 349,3°C, nesta etapa foi observado a perda de 75,2% m/m em relação a amostra inicial, etapa exotérmica de acordo com a curva DTA. A segunda etapa do processo de degradação inicia-se à temperatura de 350,6°C e termina a 495,8°C, nesta etapa foi observado um perda de massa de 15,8% m/m em relação a massa inicial, caracterizado como sendo uma etapa exotérmica. Este evento há o teor de resíduos final quase nulo de 0,1% m/m .

Figura 35 - Curvas de TG e DTA da amostra de tricoline 100% algodão pura.



Fonte: Autoria Própria

NANOCOMPÓSITO: AMOSTRA D2

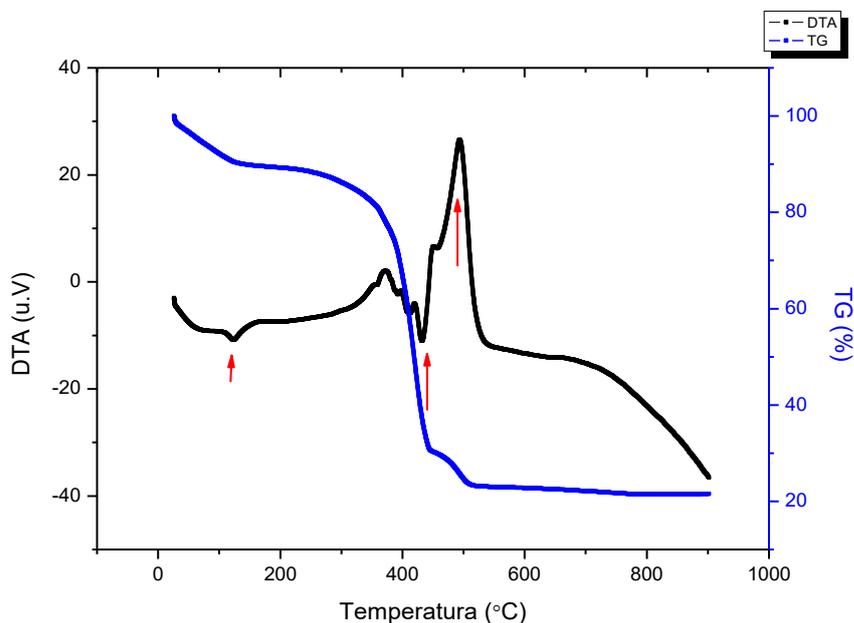
TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Para o nanocompósito D2 foi comparado a sua curva termogravimétrica com a obtida para o ZnO modificado e o PS.

O processo de decomposição da amostra D2, ocorre em três etapas distinta como pode ser observado na Figura 36. A primeira inicia-se à temperatura de 26,2° e termina a 122,03°, nesta etapa forma perdidas 8,8%*m/m* em relação ao composto inicial, esta etapa pode ser associada a evaporação do THF no nanocompósito sendo esta etapa endotérmica. Após a perda do solvente, a amostra permanece estável até a temperatura de 261,1°C. A partir de 261,1°C até 432,4°C, inicia-se o segundo processo de decomposição térmica exotérmica, com perda de ácido esteárico, nesta etapa foi observado uma perda de massa de 64,1%*m/m*, em relação ao composto inicial. A última etapa inicia-se a temperatura de 432,4° e termina a 519,9°C, nesta

etapa foram observado a perda de 10,2%*m/m* em um processo exotérmico. O resíduo final formado a temperatura de 550°C corresponde a 22,9% em massa em relação ao composto inicial. E há degradação das cadeias poliméricas em aproximadamente 443°C, de acordo com Moraes, et al (2014).

Figura 36 - Curvas de TG e DTA da amostra de nanocompósito D3

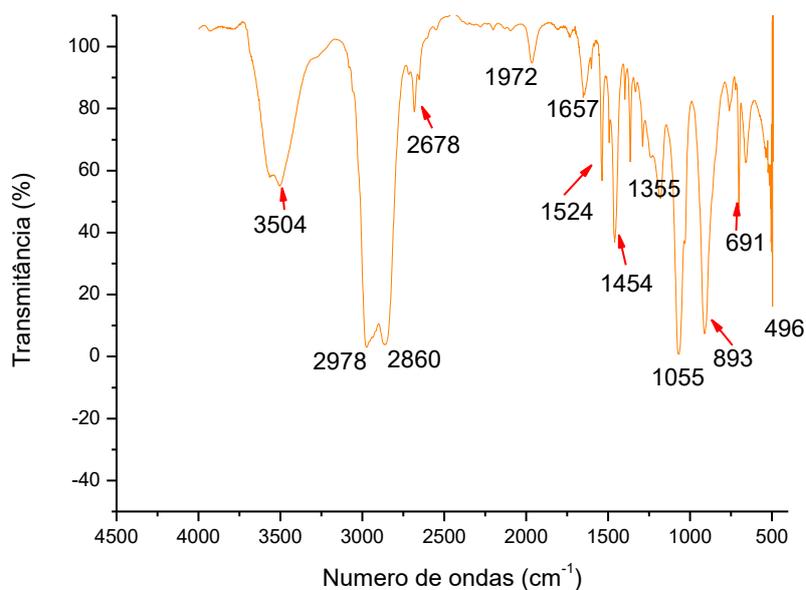


Fonte: Autoria Própria

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

De acordo com Luo et al. (2012) e Quing et al. (2012), as bandas em torno 3.504cm^{-1} pode ser associados às vibrações de alongamento e flexão de vibrações C-H no anel de benzeno. Os picos a 2.978cm^{-1} a 1.657cm^{-1} indicam a existência de ácido esteárico. Em 1.524cm^{-1} e 1.454cm^{-1} há o alongamento de vibração de ligações do grupo C=C. As bandas entre 893cm^{-1} e 691cm^{-1} foram relacionadas a vibração de deformação do grupo C-H do PS, como pode ser visto na Figura 37.

Figura 37- FTIR da amostra de nanocompósito D3.



Fonte: Autoria Própria

METODO 3 – IMERSÃO DOS NANOCOMPÓSITOS PS/ZnO COM DISPERSÃO EM ULTRASSOM

O método de deposição por imersão empregando o ultrassom de ponteira gerou uma superfície homogênea (Figura 38), mantendo as características similares ao do tecido puro. As amostras de nanocompósitos D1, D2 e D3, foram utilizados também nesse método.

Figura 38 - Aspecto da amostra de U2.

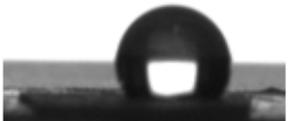
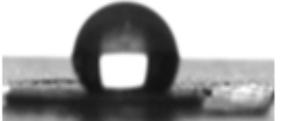


Fonte: Autoria própria

ÂNGULO DE CONTATO

A medida do ângulo de contato foi realizada para as amostras US1, US2 e US3 com o método de imersão com o ultrassom de ponteira, o uso do ultrassom teve como objetivo de homogeneizar o nanocompósito sobre a superfície dos fios do tricoline. Os resultados são apresentados na Figura 39. Sobre a superfície das amostras foram depositados uma gota de 5 μ L de água destilada, considerando erro de medida de +/- 0,7°.

Figura 39 - Comportamento da gota de água com os nanocompósitos D1, D2 e D3 respectivamente.

Nanocompósitos			
D3	D2	D1	
US3 116,9° 	US3 118,2° 	US1 122,8° 	1 camada

Fonte: Autoria própria

O ângulo de contato encontrado para o tricoline 100% algodão recoberto apenas com o PS puro indica que o têxtil ainda é hidrofílico. Neste caso o ângulo de contato encontrado foi praticamente nulo.

Para a amostra U2 foi encontrado um ângulo de contato de 122,3°, pelo ângulo apresentado pela a superfície esta pode ser considerada uma superfície super-hidrofóbica.

Zhang et al. (2013), utilizou um sistema similar com um teor de nanocompósito de ZnO modificado/PS de 2,2% m/m. Neste filme foi depositado empregando o método e encontrou ângulo de contato superior a 150°. Pode-se concluir que o método de deposição por imersão com ultrassom não obteve-se resultados satisfatórios com o ângulo de contato.

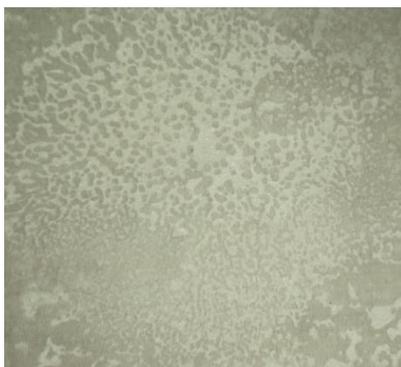
5.2.2 PARTE 2 – AMOSTRAS RECOBERTAS COM POLIESTIRENO EXPANDIDO

MÉTODO 1 - IMERSÃO DO TÊXTIL NA SOLUÇÃO DE EPS/THF

A solução de EPS e THF resultou em um líquido com baixa viscosidade.

A amostra I4-2, processo de imersão, a amostra passou a ter características mais rígidas e esponjosa, possuindo também certa aspereza ao toque (Figura 40).

Figura 40 - Amostra I4-2



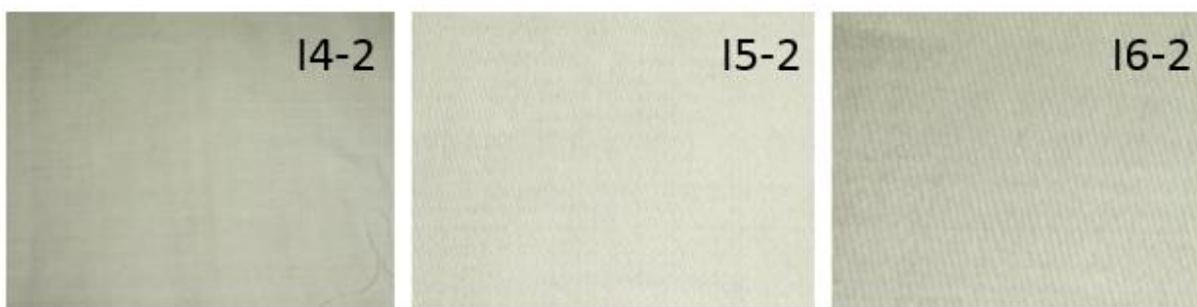
Fonte: Autoria própria

Ao ser realizado a medida do ângulo de contato, foi observado que a gota de água depositada sobre a superfície foi rapidamente absorvida, indicando que o material é hidrofílico. Desta forma foi possível concluir que este método de deposição não é adequado na obtenção de superfícies super-hidrofóbicas sobre têxtil.

MÉTODO 2 – GOTEJAMENTO DAS SOLUÇÕES DE NANOCOMPÓSITOS EPS/ZnO

Com este método de deposição foi observado um espalhamento mais uniforme por toda a superfície do substrato. A maleabilidade do têxtil permaneceu praticamente inalterada, mesmo com o aumento do número de camadas depositadas. Nesta etapa foram depositadas uma (1), duas (2) e três (3) camadas dos nanocompósitos D1E, D2E e D3E. Gerando, assim, uma superfície com bom potencial para uso comercial (Figura 41). O resultado obtido com as amostras foi similar ao encontrado com a imersão do nanocompósito de PS no têxtil.

Figura 41- Resultado do gotejamento nas amostras I4-2, I5-2 e I6-2.

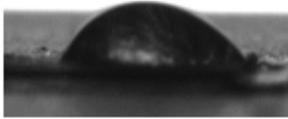
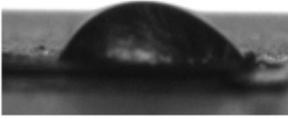
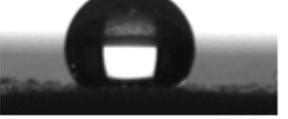
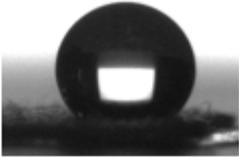
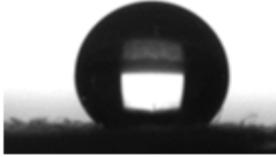
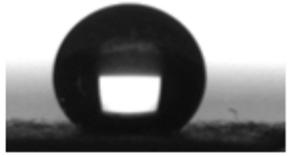


Fonte: Autoria própria

ÂNGULO DE CONTATO

Na Figura 42 está apresentando as medidas do ângulo de contato das amostras com seus respectivos nanocompósitos D1E, D2E e D3E.

Figura 42- Ângulo de contato das amostras revestidas com nanocompósitos D1E, D2E e D3E

		1 camada	2 camadas	3 camadas
Nanocompósitos	D1E	G4-1 (Hidrofílico) 	G4-2 (Hidrofílico) 	G4-3 138,1° 
	D2E	G5-1 147,6° 	G5-2 152,4° 	G5-3 152,0° 
	D3E	G6-1 106,7° 		

Fonte: Autoria Própria

A amostra G6-1 ou mais não apresentam um toque agradável, apresentando um tecido rígido e com baixa dispersão do nanocompósitos sobre a superfície.

Dos resultados apresentados acima a amostra G5-2 foi a escolhida para prosseguimento dos estudos. Os resultados encontrados são similares ao apresentado por Zhang et al. (2013).

AMOSTRA G5-2TÊXTIL COM NANOCOMPÓSITO D2E

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nessa etapa foi selecionado apenas as amostras com melhores resultados para a pesquisa, ou seja, amostras G5-2 e G5-3 que possuem ângulo de contato superior a 150°.

Na imagem de MEV para o tecido de tricoline 100% algodão puro, há espaços vazios entre os feixes que permitem a passagem do ar, como mostrado na Figura 43.

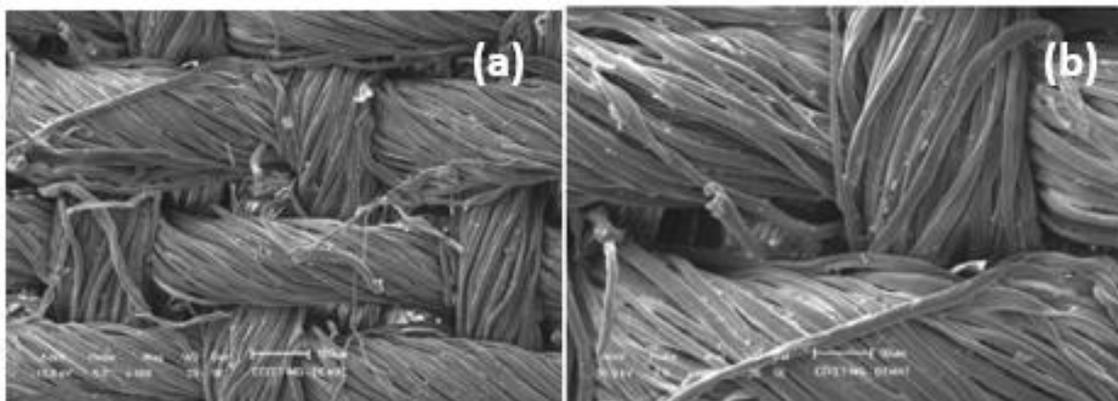
Figura 43- MEV com aumento de 100x do tecido de tricoline 100% algodão.



Fonte: Autoria Própria

Após o recobrimento da amostra G5-2, obteve-se o ângulo de contato de 152,4°. A estrutura da amostra manteve os espaços vazios entre os feixes e mantendo assim a passagem de ar, mas as fibras naturais do tecido desapareceu após o recobrimento, formando relevos em nano escala, como mostrado na Figura 44.

Figura 44- MEV de (a) 50x e (b) 200x respectivamente da amostra G5-2.



Fonte: Autoria Própria

A Figura 45, com aumento de 500 vezes, mostra claramente que esses grânulos em nano escala homogeneamente distribuído na superfície do fio de algodão, que criou uma rugosidade na superfície da trama.

Figura 45- MEV de 500x da amostra G5-2.



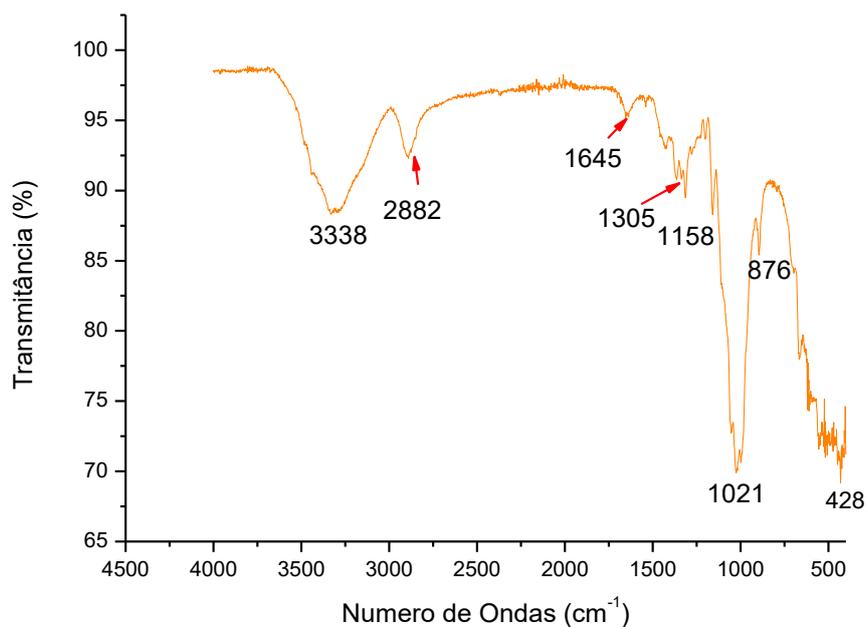
Fonte: Autoria Própria

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Nos espectros de infravermelho as bandas observadas em 2882 cm^{-1} ocorre devido às vibrações de alongamento simétrico do CH_2 , indicando a existência de um

grupo alquila de cadeia longa na superfície de ZnO. As bandas em torno de 1645 cm^{-1} foram assinaladas como vibrações alongamento assimétrico do grupo carbonila C=O. As bandas observadas na região em 1305 cm^{-1} pode ser associadas à deformação axial de C=O (ALMEIDA, 2014).

Figura 46- Espectro de infravermelho da amostra G5-2



Fonte: Autoria Própria

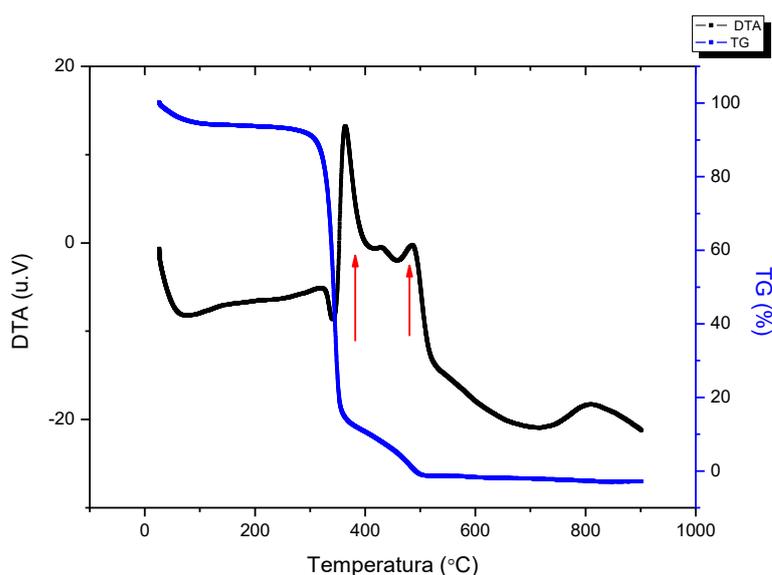
TERMOGRAVIMETRIA

A curva de TG observa-se os processos relacionados as perdas de massas dos materiais. O processo de decomposição da amostra G5-2, ocorre em quatro etapas. Sendo assim, observa-se na Figura 47, que o processo de decomposição em duas etapas. Na curva é observado que entre $89,12^{\circ}\text{C}$ até $267,7^{\circ}\text{C}$ é termicamente estável e há outra etapa estável que é após 504°C . A partir de $298,5^{\circ}\text{C}$ até $357,9^{\circ}\text{C}$, inicia-se o processo de decomposição exotérmica, com a perda de ácido esteárico, havendo

uma perda em massa de 74,7% m/m. O segundo processo de decomposição ocorre entre 358°C a 298°C, em que houve uma perda menos significativa de massa, 13,2% m/m em um processo exotérmico, de acordo com Moraes, et al. (2014).

O comportamento termogravimétrico apresentado na amostra G5-2I é similar a amostra G2-2, em que houve o uso de PS.

Figura 47-TG/DTA da amostra G5-2.



Fonte: Autoria Própria

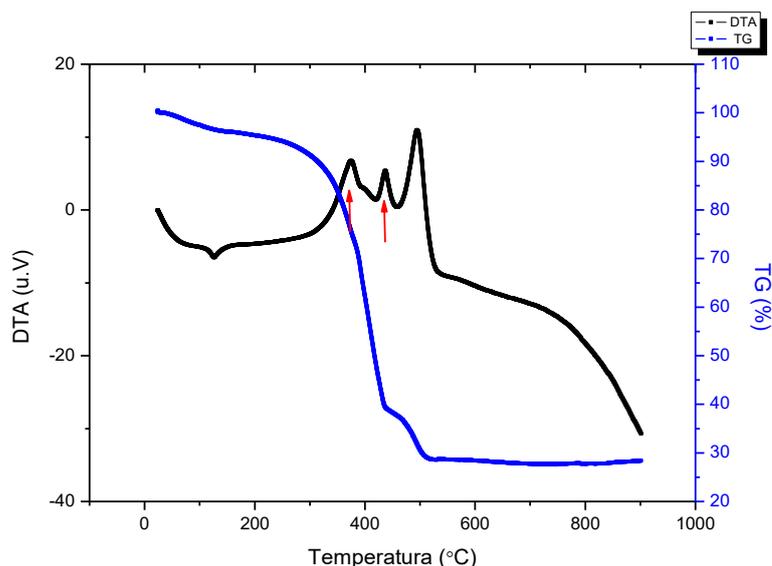
NANOCOMPOSITO AMOSTRA D2E

TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Observa-se na Figura 49, que a amostra D2E, apresenta uma perda de massa pouco significativa de 3,4% m/m do nanocompósito na faixa de temperatura de 24,3°C a 157,6°C. Esta perda foi associada a saída do solvente, neste caso do THF, composto mais volátil. Em 159,5°C a 435,5°C inicia-se o processo de degradação do material por meio da perda de moléculas de água presente na estrutura do poliestireno

expandido, segundo Moraes, et al. (2014) juntamente com o ácido esteárico, totalizando uma perda de massa de 56,2% m/m em processo exotérmico. E em 435,7°C a 510,5°C há uma de perda 9,4% m/m sendo este caracterizado como sendo um processo exotérmico por meio da análise da curva DTA. O resíduo final foi formado à temperatura de 510,6°C, e corresponde a 28,1 %m/m da massa da amostra inicial.

Figura 48- Curvas de TG e DTA da amostra de nanocompósito D2E



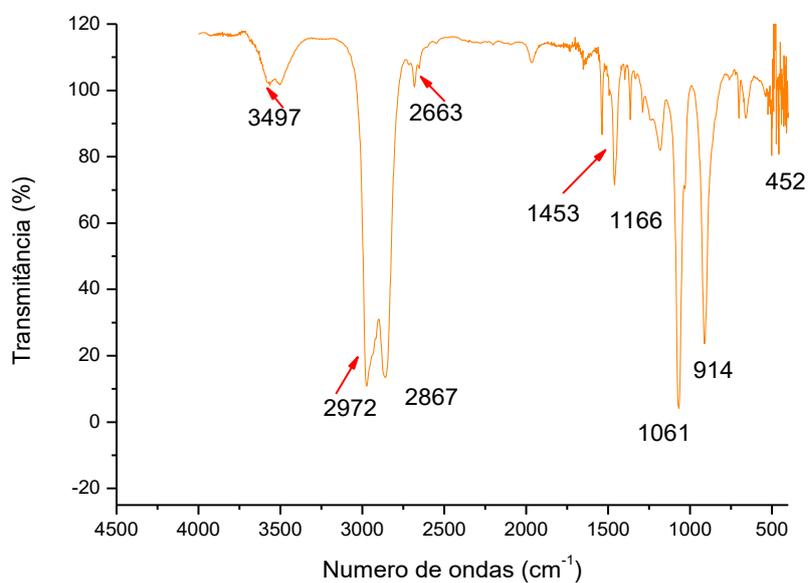
Fonte: Autoria Própria.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Segundo Amianti (2005), as bandas típicas de estiramento C-H aromáticos são bastante visíveis na banda de 3.497cm^{-1} . Também foi observado duas bandas intensas de adsorção em 2.972 cm^{-1} e 2.663 cm^{-1} , o que pode ser atribuído à vibrações de alongamento simétricas e assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , pertencentes ao ácido esteárico, indicando a existência de um grupo alquilo de cadeia longa na superfície de ZnO. (Zhang et. Al, 2013) Adicionalmente, os picos de adsorção

em 1453 cm^{-1} foram associados ao COO^- em $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-$, confirmando a funcionalização da superfície da nanopartícula (Figura 49).

Figura 49- Infravermelho da amostra de nanocompósito D2E



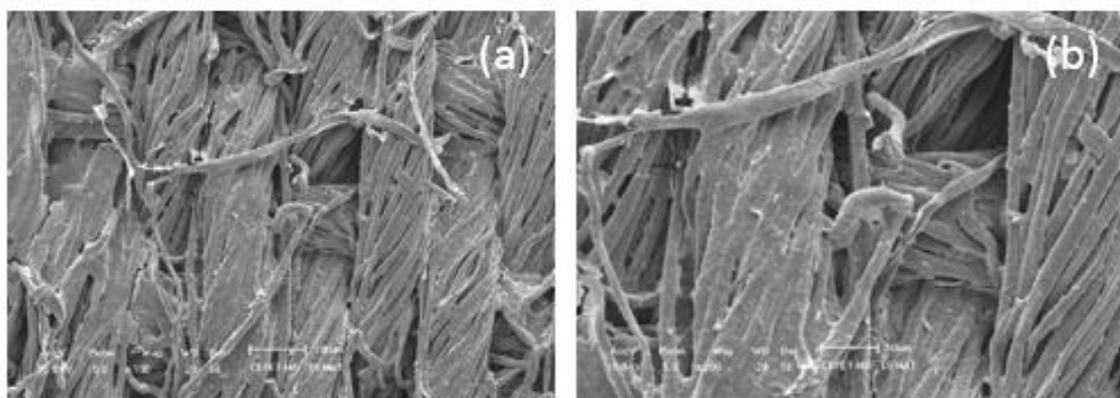
Fonte: Autoria Própria.

AMOSTRA TÊXTIL COM NANOCOMPÓSITO G5-3

Ao contrário do que foi observado na deposição de duas camadas de nanocompósito de nanopartícula de ZnO modificado com EPS, o acréscimo de mais uma camada no têxtil fez com que o valor do ângulo de contato diminuísse (Figura 50).

Boa parte da estrutura natural da fibra desapareceu após o recobrimento do tecido com resina de EPS, porém os espaços vazios entre os feixes e manteve-se.

Figura 50- I MEV para aumentos de (a) 50x e (b) 200x da amostra G5-3



Fonte: Autoria Própria.

MÉTODO 3 – IMERSÃO DOS NANOCOMPÓSITOS EPS/ZnO COM DISPERSÃO EM ULTRASSOM

O método de deposição por imersão com ultrassom gerou amostras com superfície áspera e um pouco maleável. Esta baixa maleabilidade é devido a camada espessa formada pelo EPS, fazendo com que criasse algo similar a textura do isopor sobre o tecido (Figura 51).

Figura 51- Superfície da amostra US6



Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÃO

Foram sintetizados neste trabalho nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) funcionalizada com o ácido esteárico, empregando uma rota adaptada da literatura. O material foi caracterizado empregando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X, TG/DTA, as quais corroboram com a formação do produto final, com alto grau de pureza e cristalinidade. A funcionalização do óxido de zinco tem como objetivo compatibilizar quimicamente a carga com a matriz polimérica, PS e EPS.

Das resinas avaliadas, PS e EPS, a escolhida para o preparo dos nanocompósitos foi a EPS, conhecido comercialmente como Isopor®, esta resina apresentou resultados satisfatórios em relação ao ângulo de contato, além de ser um material de refugo. O EPS se encaixa nos quesitos de ter fácil disponibilidade, baixo custo, boa apolaridade e hidrofobicidade.

As amostras de tecidos de tricoline foram submetidos a diversos métodos de deposição de um nanocompósito de nanopartícula de óxido de zinco (ZnO) funcionalizada com o ácido esteárico em PS, com objetivo de desenvolver uma superfície super-hidrofóbicas sobre têxtil. O método que obteve o melhor resultado foi o método de gotejamento do composto de poliestireno expandido (EPS) com nanopartículas de óxido de zinco modificadas.

A medida do ângulo de contato foi o pré-requisito para estabelecer se a amostra seria super-hidrofóbica ou não, ou seja se as amostras tem que apresentar ângulo de contato superior a 150° . O método de gotejamento do nanocomposto de poliestireno expandido (EPS) com nanopartícula de óxido de zinco modificado, a amostra G5-2, alcançou o ângulo de contato de $152,4^\circ$ e a amostra manteve-se agradável ao toque, isso é, semelhante ao do têxtil puro. Outras amostras também apresentaram bons resultados, I2-2 ($149,7^\circ$) em que houve uso do processo de imersão com PS e G5-3 (152°) através do gotejamento com nanocomposto de EPS, com o erro de $0,7^\circ$ essas amostras podem ser consideradas super-hidrofóbicas também.

A escolha da amostra G5-2 como melhor resultado, foi devido aos resultados de ângulo de contato e o uso otimizado do material, isso é, uso de um menor número

de camadas depositadas para ser obter uma superfície super-hidrofóbicas, quando comparada as amostras G5-E e I2-2.

As imagens obtidas pelo MEV mostraram que as características da amostra G5-2 permaneceram semelhante ao têxtil puro foi o MEV, pela imagem observou-se que a estrutura dos fios manteve os espaços vazios entre os feixes que permitem a passagem do ar.

Com os resultados encontrados pode-se afirmar que a gama de aplicações do têxtil aumentaram. O tecido de tricoline antes aplicado, na maioria do casos, apenas em vestuário de uso diário (camisa, saias, calças, dentre outros), pode agora ser usado em outras aplicações como, decoração, lençóis hospitalares e uniformes, por exemplo.

Por fim, nota-se que a amostra D2E, pode vir a ser reproduzida em escala industrial, devido ao fácil método para produção e baixo custo do nanocompósito e da aplicação sobre o tecido de tricoline.

7 REFERÊNCIAS

Abbas, R. e KHEREBY, M. Fabrication of durable and cost effective superhydrophobic cotton textiles via simple one step process. **Cellulose**. 2015.

ABDI: **Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial**: disponível em <<http://www.abdi.com.br/Paginas/Default>> acesso: 8 mai 13 2014

ABRAPEX: **Associação Brasileira do Poliestireno Expandido**: disponível em <<http://www.abrapex.com.br>> acesso: 12 de julho de 2015.

ALMEIDA, E. **Propriedades vibracionais do ácido esteárico e palmítico**. 2012. 72p. Dissertação (mestrado Recursos em Naturais da Amazônia) - Universidade Federal do Oeste do Pará. Pará.

AMIANTI, M. **Uso e Aplicação do Poliestireno Expandido (EPS) Reciclado para Impermeabilização por Impregnação de Superfícies de Concreto Pré-fabricado**. 2005. 123p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) -Rede Temática em Engenharia de Materiais. Ouro Preto.

BAE G. et al. Superhydrophobic PLA fabrics prepared by uv photo-grafting of hydrophobic silica particles possessing. **Journal of colloid and interface science**. p. 584–587. 2010.

BHUSHAN, B., JUNG, Y., Micro-and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces. **Nanotechnology**. 2009.

BORRELLY, D. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial**. 2002. 108p.

Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

BOURBIGOT, S. et al. Flammability of polyamide – 6 / clay hybrid nanocomposites textiles. **Polym. Deg. Stab.** p.397 – 402. 2002.

BRAVO, P. Funcionalização de nanotubos de titanato e sua aplicação como reforço de nanocompositos de matriz náilon – 11. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação. 2013.

CELIA, E. et al. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. **Journal of colloid and interface science.** p. 1–18. 2013.

CHOI, W. et al. A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. **Journal of colloid and interface science.** p. 208 – 216. 2009.

COLLEONI, C., DONELLI, I., FREDDI, G., GUIDO, E., MIGANI, V. E ROSACE, G. A novel sol-gel multi-layer approach for cotton fabric finishing by tetraethoxysilane precursor. **Surface & Coatings Technology.** 2013.

COPPOLA, Soraya. Arte, moda, ciência e tecnologia: permeabilidade e experimentação. **Cienc. Cult.**. 2010 .

FENG, L. et al. Superhydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers. **Angew Chem.** p. 1221 -23. 2002.

FERRAROLI, F., NASCIMENTO, A., CALLIS, P., *et al.* Polímeros do Futuro – tendências e oportunidades: palestras técnicas (II). **Polímeros**. 2003.

FERREIRA, A., FERREIRA, F e OLIVEIRA, F. Têxteis Inteligentes – Uma breve revisão da literatura. **Revista de design, inovação e gestão estratégica**. 2014.

GUO, Z., LIU, W., SU, B., Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. **Jornal Colloid and Interface Science**. P. 335-355. 2013.

LI, J. E GAO, J. “Influence of sintering atmospheres on the wetting behaviors of titanium dioxides by molten metals”. **Mater. Lett.** 1323-1326. 2010

LI, Y. *et al.* Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings. **Angewandte chemie international edition**. p. 6129–6133. 2014.

LONG, J., *et al.* “Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces”. **Adv. Colloid Interface Sci.** 173-190. 2005.

MEDEIROS, E.S. *et al.* Mechanical properties of phenolic composites reinforced withjute/cotton hybrid fabrics. **Polymer Composites**.2005.

MENEGUCCI, F. **Vestuário de proteção, materiais têxteis e conforto térmico: uma análise com aplicadores de agrotóxico, EPI e ambiente agrícola**. 2012. 176f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista (UNESP). São Paulo.

MIKOTAJCZYK, T. et al. Influence of silver nano-additive amount on the supramolecular structure, porosity, and properties of polyacrylonitrile precursor fibers. **Polym. Adv. Technol.** p. 9995 – 9999. 2009

MOHAMED, A., HOOMAN, T., MOHAMED, G., Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine. **Comptes Rendus Mecanique.** P 18-34. 2012.

MORAES, S., BOTAN R., LONA, L. Synthesis and characterization of polystyrene/layered hydroxide salt nanocomposites. **Química nova.** 2014.

MUÑOZ, M. **Síntese e caracterização das propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de ZnO.** 2013. 129P. Dissertação (Mestrado em física) – Universidade de Brasília. Brasília.

OLIVEIRA, M., **Superfícies super-hidrofóbicas através de microestruturas litografadas.** Escola politécnica. 2011. 125f. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo.

PARK, G. et al. Bioinspired holographically featured superhydrophobic and supersticky nanostructured materials. **Revista Langmuir.** p. 1468. 2010.

PEREIRA et al. **Efeito Lotus.** 2010. 19f. Dissertação (Mestrado) Universidade Do Porto. Portugal.

QING, Y., ZHENG, Y., HU, C., WANG, Y., HE, Y., GONG, Y. e MO, Q. Facile approach in fabricating superhydrophobic zno/polystyrenenanocomposite coating. **Applied Surface Science.** 2013.

QUERE, D., Wetting and roughness. **Annu. Ver. Mater.** p. 71 -99. 2008.

RIBEIRO, B ; MARINHO, Z ; LIMA, C. Síntese rápida e não poluente de materiais micro e nanoestruturados. **52 congresso brasileiro de química**. 2012.

SI, Y. e GUO, Z. Superhydrophobic nanocoatings: from materials to fabrications and to applications. **Nanoscale**. 2015.

SIDDIQI, N., et al. Ostrovski, “Slag-graphite wettability and reaction kinetics - part 2, Wettability influenced by reduction kinetics”, **Ironmaking Steelmaking**. 437-441. 2000.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em < <https://www.sigmaaldrich.com>> acesso: 10 de junho de 2015.

SILVA, G. **Preparação e caracterização de tecidos tratados com polianilina condutora recobertos com borracha natural**. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Paulista (UNESP). São Paulo.

SOBCZAK, N., et al. “High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – some methodological issues”. **Current Opinion Solid State Mater. Sci.** 241-253. 2006.

VENTURA, S.; CARNEIRO, N.; SOUTO, A.. **Acabamento de têxteis multifuncionais com nanocompósitos poliméricos**. Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil. 2011. 241f. Tese (Doutorado). Universidade do Minho Guimarães. Portugal.

XUE, C., JIA, S., ZHANG, J. E QIANG, L. Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of sílica nanoparticles and hydrophobization. **Thin Solid Films**. 2009.

YAO, X., SONG, Y. E JIANG, L.Applications of Bio-Inspired Special Wettable Surfaces. **Materials Views**. 2011

ZARBIN, A. Química de (nano)materiais. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 6, P. 1469-1479, 2007.

ZHANG M., WANG, C.,, WANG, S. E LI, J. Fabrication of superhydrophobic cotton textiles for water–oil separation based on drop-coating route. **Carbohydrate Polymers**. 2013.

ZHANG, F., CHEN, F., DONG, L., LEI, Y., LIU, T., YIN, Y. Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers. **Applied Surface Science**. V. 257, P. 2587–2591. 2007.

ZHANG, M.; WANG, C. Fabrication of cotton fabric with superhydrophobicity and flame retardancy. **Carbohydrate Polymers**. p. 396– 402. 2013.

ZHIJIN, G., WANG, J., WU, L., WANG, X. LÜ, G. E LIAO L. Fabrication of Super Hydrophobic Surfaces on Copper by Solution-immersion. **Energy, resources and environmental technology**. 2013.