

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros
naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com
nano e microcomponentes**

Autora: Renata de Oliveira Gama
Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte
Fevereiro/2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Renata de Oliveira Gama

**Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros
naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com
nano e microcomponentes**

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas
da Universidade Federal de Minas
Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte - MG

2014

*"Os metais que me desculpem, mas os
polímeros são essenciais.
Eles são como as pessoas,
quanto mais **cristalinos**
mais interessantes ficam".*

AGRADECIMENTOS

A Deus e à Santa Terezinha por permitir que eu chegasse até aqui e me fortalecerem a cada obstáculo, que não foram poucos, e por colocar na minha vida pessoas que só abrilhantaram esta caminhada.

Aos meus pais, Do Carmo e João que sempre acreditaram que eu seria capaz, sempre apoiaram os meus sonhos e serviram como espelho de dedicação e força, e ao meu irmão pelo apoio mesmo que unilateral. E a minha família sem exceção por apoiarem, admirarem e alegrarem minha vida.

Ao meu orientador Rodrigo Oréfice, pela confiança, ensinamento e acima de tudo exemplo de simplicidade em meio a tanto conhecimento.

Aos colegas do LEPCom: Giuliano, Alberto, Ruthe, Cynthia, Eliane, Talita, Bella e em especial aos amigos Camila Brey Gil, Túlio Pacheco, Anderson Peres, Tadeu Henrique e Orlando Gama pelas inúmeras horas cedidas com ouvidos, pesquisas, confecção de material, o happy hour no galpão, além do apoio incondicional, encontros no WhatsApp, aos finais de semana, sem vocês meus dias seriam longos e tristes. E ao Lívio/Livon meu amigo/pai pelo apoio e amizade cedida.

Ao Frank Liberato pelo apoio incondicional, o meu amigo mais certo das horas incertas. As minhas amigas/irmãs Gleice, Taysy, Geo e Raquel sempre presentes mesmo com a distância.

A Paulinha pela força, companhia e amizade cedida, além do apoio nas horas em que me encontrava “perdida”.

Ao grupo caronas BH/Ipatinga/BH por facilitar as idas para casa e por proporcionar divertidas viagens e o surgimento de amizades verdadeiras em meio a tanto estresse.

Ao Gilberto pelos papos e conselhos para viver e viver bem, obrigada pela cia, pelas palavras de força sempre e por facilitar o transporte de "coisas" Ipatinga/BH/Ipatinga.

Aos grupos do WhatsApp Mayrink formados 2002 que estreitaram o contato de pessoas tão distantes e me proporcionou várias risadas pelos vídeos, fotos e comentários dos jogos de futebol.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, em especial à Patrícia e a Cida.

Aos meus escritores favoritos que embalaram muitas madrugadas de sono perdido.

A todos que acreditaram na concretização do meu sonho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

O meu muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	4
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 3	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Amido	5
3.2 Molhabilidade e Energia de Superfície.....	6
3.3 Superfícies Super-hidrofóbicas.....	10
3.3.1 Técnicas empregadas para a produção de superfícies super-hidrofóbicas	13
3.3.1.1 Deposição Eletrolítica	13
3.3.1.2 Técnicas de Impressão	14
3.3.1.3 Deposição camada por camada (LbL).....	15
3.3.1.4 Electrospinning	16
3.3.1.5 “Decoração de superfícies” (Topografia).....	18
CAPÍTULO 4.....	21
4 METODOLOGIA	21
4.1 Preparação de Filmes	22
4.1.1 Filmes Termomecânico e Hidrotérmico	22
4.2 Amostras	22
4.2.1 Microcomponentes.....	23
4.2.2 Nanofibras obtidas por eletrofiação	25
4.3 Caracterização.....	27

4.3.1 Ângulo de Contato e Histerese	27
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	29
4.3.3 Microscopia Ótica.....	29
4.3.4 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho	30
4.3.4 Microscopia de força atômica.....	30
CAPÍTULO 5	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 Caracterização dos filmes	31
5.2 Adição de Microcomponentes.....	34
5.2.1 Espongilito.....	34
5.2.2 Fibra de Vidro	37
5.2.3 Esferas ocas de vidro	39
5.2.4 Microesferas de 2 aminoetil poliestireno (MPS)	41
5.3 Nanofibras	46
5.3.1 Nanofibras de PCL	46
5.3.2 Nanofibras de PCL e dexametasona (PCL/DEXA)	53
5.3.3 Nanofibras de PCL e sulfadiazina de prata (PCL/SULFA)	62
5.3.4 Nanofibras de PCL contendo polianilina (PANI)	71
5.3.5 Nanofibras de PCL contendo nanopartículas de vidro bioativo	77
CAPITULO 6	84
6 CONCLUSÕES.....	84
CAPITULO 7	87
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Ângulo de Contato da água com a superfície.....	7
Figura 3.2: Representação esquemática de uma gota de água sobre uma superfície hidrofílica, hidrofóbica e super-hidrofóbica.....	8
Figura 3.3: Comportamento da energia de superfície em um líquido.....	9
Figura 3.4: a) Flor de Lótus, b) gota de água sobre Superfície microestruturada da folha da flor de Lótus.....	11
Figura 3.5: Alguns exemplos da natureza: (a) Efeito Lotus, (b) glândulas de planta carnívora que secretam adesivo para capturar insetos, (c) lagoa skatista andando sobre a água, (d) pé de adesão reversível, (e) estrutura de escala de tubarão para reduzir o arrasto , (f) asas de um pássaro na aproximação para pouso, (g) teia de aranha , e (h) o olho de mariposa antirreflexo.....	12
Figura 3.6: Modelo “pond skate”.....	13
Fig 3.7: (a) imagens de nanofibras PS em DMF, (b), a gota de água sobre as nanofibras PS em DMF, e (c) variação dos ângulos de contato com água dependendo das estruturas de superfície.....	17
Figura 3.8: Modelos de molhamento: (a) modelo de Young, (b) Wenzel, (c) Cassie-Baxter.....	20
Figura 3.9: Modelos de molhamento combinados Cassie-Baxter/ Wenzel.....	20
Figura 4.1: Esquema de deposição de microcomponentes.....	23
Figura 4.2: a) <i>Electrospinning</i> b) e sistema de ejeção das nanofibras	26
Figura 4.3: Goniômetro.....	28
Figura 4.4: Histerese do ângulo de contato medidos por a) inclinação da superfície da gota e pelo b) incremento e sucção de líquido na gota.....	29

Fig 5.1: a-e: Imagem de MO das superfícies dos substratos utilizados: a) amido hidrotérmico, b) amido termomecânico, c) 25% de amido em PEBD, d) 50% de amido em PEBD e) 75% de amido em PEBD.....	33
Fig 5.2: a) Imagem de MO das amostras com 100% de fibras de espongilito e b) com 50% de fibras de Espongilito nos substratos contendo 25% de amido.....	34
Figura 5.3: Imagem de MO da amostra com 10% de fibras de espongilito.....	35
Figura 5.4: Imagem de MO da amostra com 1% de fibras de espongilito.....	35
Figura 5.5: Imagem de MO da amostra 0,5% de fibras de espongilito.....	36
Figura 5.6: AC com deposição de fibras de espongilito.....	37
Figura 5.7: Imagem de MO das amostras com 50% de amido com 50% de fibra de vidro.....	38
Figura 5.8: Imagem de MO das amostras com 50% de amido recoberto com 10% de fibra de vidro.....	38
Figura 5.9: AC para substratos com deposição de esfera de oca de vidro em amido obtidos via hidrotérmica e termomecânica.....	39
Figura 5.10: Microscopia de Infravermelho: superfície de amido decorada com 5% de esferas ocas de sílica.....	40
Figura 5.11: AC das microesferas de vidro com 25, 50 e 75% de amido.....	41
Figura 5.12: Imagem em MEV da amostra de amido hidromecânico com 10% deposição de MPS com aumento de 1000 x.....	42
Figura 5.13: Imagem em MEV da amostra de amido termomecânico com 10% deposição de MPS com aumento de 500 x.....	43
Figura 5.14: Imagem em MEV da amostra de amido termomecânico com 10% deposição de MPS com aumento de 1000 x.....	43

Figura 5.15: MEV do substrato termomecânico com 5% de MPS	45
Figura 5.16: MO do substrato com 25% de amido com 5% de MPS.....	45
Figura 5.17: AC das nanofibras de PCL depositadas em substratos de amido obtido via termomecânica e hidrotérmica.....	47
Figura 5.18: AC das nanofibras de PCL depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido em PEBD.....	48
Figura 5.19: MEV do substrato contendo 25% de amido decorado com nanofibras de PCL com um tempo de deposição de 2 minutos.....	48
Figura 5.20: MEV do substrato de amido decorado com nanofibras de PCL com um tempo de deposição de 3 minutos.....	49
Figura 5.21: MEV do substrato contendo 25% de amido decorado com nanofibras de PCL com um tempo de deposição de 4 minutos.....	49
Figura 5.22: MEV do substrato contendo 75% de amido decorado com nanofibras de PCL com um tempo de deposição de 5 minutos.....	50
Figura 5.23: Histerese das nanofibras de PCL depositadas substratos de amido com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	51
Figura 5.24: Histerese das nanofibras de PCL depositadas em substratos com 25% de amido em PEBD com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	51
Figura 5.25: Histerese das nanofibras de PCL depositadas em substratos com 50% de amido em PEBD com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	52
Figura 5.26: Histerese das nanofibras de PCL em substratos com 75% de amido em PEBD com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	52
Figura 5.27: Imagem em AFM da amostra de amido preparado via hidrotérmica com 2 min de deposição de nanofibras de PCL.....	53
Figura 5.28: AC das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos de amido obtidos através de processamentos termomecânico e hidrotérmico.....	54
Figura 5.29: AC das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido em PEBD.....	55
Figura 5.30: MEV do substrato de amido obtido via hidromecânica decorado com PCL/DEXA com um tempo de deposição de 2 minutos.....	56

Figura 5.31: MEV do substrato contendo 25% de amido decorado com PCL/DEXA com um tempo de deposição de 3 minutos.....	57
Figura 5.32: MEV do substrato contendo 50% de amido decorado com PCL/DEXA com um tempo de deposição de 5 minutos.....	57
Figura 5.33: MEV do substrato contendo 25% de amido decorado com PCL/DEXA com um tempo de deposição de 5 minutos com um tempo de deposição de 3 minutos	58
Figura 5.34: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos de amido obtido via hidrotérmica com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	59
Figura 5.35: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos de amido obtido através de processamento termomecânico com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	59
Figura 5.36: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos com 25% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	60
Figura 5.37: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos com 50% amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	60
Figura 5.38: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos com 75% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	61
Figura 5.39: Espectros de FTIR no modo ATR para (a) nanofibras de PCL e (b) para as nanofibras de PCL/Dexametasona	62
Figura 5.40: AC das nanofibras de PCL/SULFA dos substratos de amido obtidos pelos métodos termomecânico e hidrotérmico.....	63
Figura 5.41: AC das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido.....	64
Figura 5.42: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 2 min de deposição de nanofibras de PCL/SULFA.....	65
Figura 5.43: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com	

3 min de deposição de nanofibras de PCL/SULFA deposição de nanofibras de PCL/SULFA.....	65
Figura 5.44: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 4 min de deposição de nanofibras de PCL/SULFA.....	66
Figura 5.45: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 5 min de deposição de nanofibras de PCL/SULFA.....	66
Figura 5.46: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos de amido derivado de processamento termomêcanico com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	67
Figura 5.47: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos de amido produzido pelo método hidrotérmico com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	68
Figura 5.48: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos com 25% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	68
Figura 5.49: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos com 50% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	69
Figura 5.50: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos com 75% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	69
Figura 5.51: Espectros na região do infravermelho para as amostras (a) de nanofibras de PCL (b) para as nanofibras de PCL/Sulfadiazina de prata (b).....	70
Figura 5.52: AC das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos de amido produzido pelos métodos termomecânico e hidrotérmico.....	71
Figura 5.53: AC das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido.....	72
Figura 5.54: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 2 min de deposição de nanofibras de PCL/PANI.....	72

Figura 5.55: Imagem de MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 3 min de deposição de nanofibras de PCL/PANI.....	73
Figura 5.56: Imagem de MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 4 min de deposição de nanofibras de PCL/PANI.....	74
Figura 5.57: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 5 min de deposição de nanofibras de PCL/PANI.....	74
Figura 5.58: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos de amido obtido via termomecânica com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	75
Figura 5.59: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em amido obtido via hidrotérmica em tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	75
Figura 5.60: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos com 25% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	76
Figura 5.61: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos com 50% de amido em tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	76
Figura 5.62: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos com 75% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	77
Figura 5.63: AC das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos de amido obtido pelas rotas termomecânica e hidrotérmica.....	78
Figura 5.64: AC das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido.....	78
Figura 5.65: Imagem de MEV da amostra com 75% de amido e com 2 min de deposição de nanofibras de PCL/Vidro bioativo.....	79
Figura 5.66: Imagem de MEV da amostra com 50% de amido e com 3 min de deposição de nanofibras de PCL/Vidro bioativo.....	80
Figura 5.67: Imagem de MEV da amostra de amido preparado pelo processamento termomecânico com 4 min de deposição de nanofibras de PCL/Vidro bioativo.....	80
Figura 5.68: Imagem de MEV da amostra com 75% de amido e com 5 min de deposição de nanofibras de PCL/Vidro bioativo.....	81

Figura 5.69: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos de amido produzido via termomecânica e com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	81
Figura 5.70: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos de amido produzido via hidrotérmica e com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	82
Figura 5.71: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos com 25% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	82
Figura 5.72: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos com 50% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	83
Figura 5.73: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos com 75% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Microcomponentes e tipo de deposição.....	23
Tabela 2: Proporções de fibras de Espongilito utilizadas.....	24
Tabela 3: Proporções de fibras de vidro utilizadas.....	25
Tabela 4: PCL e Microcomponentes.....	27
Tabela 5: Ângulos de Contato dos substratos iniciais.....	31
Tabela 6: AC e histerese das blendas contendo PE.....	44
Tabela 7: Resultados de AC dos filmes.....	46

LISTA DE ABREVIACÕES

TPS	<i>Amido termoplástico</i>
PEBD	<i>Polietileno de baixa densidade</i>
(PE-g-MA)	<i>Poli(etileno-g-anidrido maleico)</i>
LbL	<i>Deposição camada por camada</i>
ZnO	<i>Óxido de zinco</i>
AC	<i>Ângulo de contato</i>
PDMS	<i>Polidimetilsiloxano</i>
PDDA	<i>Poli(cloreto de dialildimetilamônio)</i>
PAA	<i>Poli (ácido acrílico)</i>
DMF	<i>N, N-dimetilformamida</i>
os	<i>Poliestireno</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
MO	<i>Microscópio ótico</i>
FTIR	<i>Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho</i>
MPS	<i>Microesferas de poliestireno 2- aminoetilato</i>
PCL	<i>Policaprolactona</i>
DEXA	<i>Dexametasona</i>
SULFA	<i>Sulfadiazina</i>
PANI	<i>Polianilina</i>

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados filmes de amido termoplástico (TPS) e blendas de TPS e polietileno de baixa densidade (PEBD), com uma metodologia de decoração para alterar o caráter hidrofílico exibido pela superfície do polímero biodegradável utilizado. Inicialmente foram processados os filmes de amido e as blendas com 25%, 50% e 75% de amido em peso com o polietileno de baixa densidade (PEBD). Em seguida, depositou-se micro/nanocomponentes nas superfícies destes substratos, como: espongilito, fibra de vidro, microesfera de vidro, microesferas de poliestireno 2-aminoetil (MPS) e nanofibras de policaprolactona (PCL) puro e com incorporação de sulfadiazina de prata (SULFA), dexametasona (DEXA), polianilina (PANI) e vidro bioativo. As deposições foram realizadas por aspersão de dispersões alcoólicas e por *electrospinning*. A caracterização dessas superfícies permitiu verificar a estruturação dos micro/nanocomponentes na superfície do material levando em consideração os modelos propostos para superfícies super-hidrofóbicas de Wenzel e Cassie/Baxter. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO) e a microscopia de força atômica (AFM) foram utilizadas para visualizar a distribuição dos micro/nano componentes sobre as superfícies TPS/PEBD. Os processos de deposição, assim como os tipos de componentes depositados possibilitaram o controle do ângulo de contato dos substratos, com a obtenção de valores elevados de ângulo de contato (AC) e baixos valores de histerese de ângulo de contato, incluindo AC superiores a 150° e histereses do ângulo de contato menores que 10°. Assim sendo, provou-se que a superfície de polímeros biodegradáveis naturais e blendas polietileno/amido, que são intrinsicamente hidrofílicos, podem ter as características de suas superfícies alteradas via criação de padrões topográficos através da decoração com micro/nanocomponentes para gerar superfície hidrofóbicas e super-hidrofóbicas úteis para minimizar a absorção de água por estes materiais.

Palavras-Chave: amido termoplástico; micro/nano componentes, decoração de superfície, superfícies super-hidrofóbicas, blendas.

ABSTRACT

In this research, films of thermoplastic starch (TPS) and blends of TPS/ LDPE (low density polyethylene) were prepared and had their surfaces decorated to alter the hydrophilic character of these biodegradable polymers. Initially, films of starch and blends with LDPE containing 25%, 50 % and 75 % of starch by weight were produced. Then, micro and nanocomponents were deposited on the surface of these substrates, such as: spongolite, short glass fibers, glass beads, polystyrene microspheres 2 - aminoethyl (MPS) and the polycaprolactone (PCL) nanofibers with silver sulfadiazine (SULFA), dexamethasone (DEXA), polyaniline (PANI) and bioactive glass nanoparticles. The deposition processes were performed by aspersion of alcoholic dispersions and electrospinning. The characterization of the prepared surfaces were done to show the structure of micro / nano components on the surface of the material taking into account the proposed models for superhydrophobic surfaces by Wenzel and Cassie/Baxter. Scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy and atomic force microscopy (AFM) were able to visualize the distribution of micro / nano components on the surfaces of TPS/LDPE. The deposition processes as well as the types of components enabled the manipulation of the contact angle of the substrates. High values of contact angle (AC) and low values of contact angle hysteresis were measured for the modified surfaces, including AC higher than 150° and hysteresis lower than 10°. Therefore, it was proved that the intrinsically hydrophilic surfaces of biodegradable natural polymers can be altered by creating topographical patterns through the decoration with nano/microcomponents to generate hydrophobic and even superhydrophobic features that can be useful in minimizing the water absorption of these materials.

Key words: thermoplastic starch , micro/nano components, superhydrophobic surfaces

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são empregados em grande escala em diversas áreas da indústria e é comum observar que objetos inicialmente produzidos com outros materiais, particularmente metal, vidro ou madeira, têm sido substituídos por materiais poliméricos.

Esta expansão se deve, principalmente, às suas principais características, que são: baixo custo, peso reduzido, elevada resistência, variação de formas e cores, além de apresentar, muitas vezes, um desempenho superior ao do material utilizado anteriormente. Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são os polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliésteres e poliuretanos, que, devido à sua grande produção e utilização, são chamados de polímeros *commodities*. Outras classes de polímeros, como os poliacrilatos, policarbonatos e fluorpolímeros, têm tido uso crescente ⁽¹⁾.

O impacto ambiental associado ao aumento do consumo de materiais poliméricos decorre da inércia destes materiais quanto à biodegradação, o que resulta em acúmulo de lixo plástico no meio ambiente. Assim, esforços visando reduzir tais impactos negativos envolvem desenvolvimentos que visam diminuir a quantidade de material polimérico empregado nos artefatos, viabilização técnica e econômica da reciclagem de material polimérico e o emprego de polímeros biodegradáveis⁽²⁾. Boa parte dos polímeros biodegradáveis usados atualmente possui caráter hidrofílico, o que provoca grande absorção de água, que é responsável por deterioração de propriedades mecânicas e estabilidade dimensional.

A busca crescente por polímeros com superfícies hidrofóbicas, com ângulo de contato com a água acima de 150° e baixos ângulos de escoamento, está relacionada ao seu uso potencial em diversas aplicações associadas à autolimpeza, e a propriedades de

revestimento antiadesiva. Vários produtos industriais utilizam a repelência à água em produtos como guarda-chuvas, roupas esportivas e vidro autolimpante. As superfícies repelentes a água são obtidas através do controle da superfície rugosa e diminuição da energia de superfície⁽³⁾. Existem também alguns repelentes de origem natural como a superfície da folha de Lótus e da asa da borboleta, cuja morfologia e composição química inspiraram a construção de contrapartidas artificiais, gerando uma rugosidade apropriada da superfície (topografia) sobre superfícies quimicamente hidrofóbicas⁽⁴⁾.

O estudo do desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas se mostra de grande interesse tanto no meio acadêmico quanto no mercado. Logo, o presente trabalho somar-se-á aos anteriores, manifestando o caráter interdisciplinar e atual desses estudos. Nele, a superfície de polímeros hidrofílicos, como o amido termoplástico e suas blendas, foi modificada para gerar superfícies super-hidrofóbicas. Modificações superficiais baseadas em alterações na topografia das superfícies foram priorizadas e limitaram a capacidade de polímeros hidrofílicos interagirem com água.

O amido em grânulos pode ser gelatinizado na presença de um plastificante (como a água e o glicerol) e durante o aquecimento, quando a estrutura cristalina é destruída. Este amido plastificado é também chamado amido termoplástico (TPS). Uma das principais desvantagens do TPS visando aplicações na área de embalagens é a sua característica hidrofílica. Uma forma de minimizar este problema é a mistura de TPS com materiais hidrofóbicos, tais como poliolefinas (C_nH_{2n})⁽⁵⁾.

Com isso, misturas tais como TPS e polietileno de baixa densidade (PEBD) vêm sendo investigadas. No entanto, devido à elevada tensão interfacial entre o amido e PEBD, e a baixa polaridade do PEBD⁽⁶⁾ tais misturas exigem o uso de compatibilizantes. Amido e as blendas com polietileno com superfícies dotadas de características hidrofóbicas e mesmo super-hidrofóbicas poderiam restringir um contato mais prolongado entre a superfície do polímero e água, o que permitiria a eliminação desta (via evaporação ou deslizamento) e consequente redução da possibilidade de sua absorção pelo material.

Sendo o TPS e suas blendas utilizados nesta pesquisa, várias formas de decoração da superfície destes materiais foram usadas para criar padrões topográficos e assim possibilitar a observação de comportamentos hidrofóbicos e/ou super-hidrofóbicos das

superfícies. Para isso, amido obtido a partir de dois métodos, hidrotérmico e termomecânico, bem como blendas com PEBD nas proporções de 25, 50 e 75% de amido de mandioca foram preparados e tiveram a topografia e química de suas superfícies modificadas (decoradas) com a inserção de microcomponentes (micropartículas, fibras) e nanocomponentes (nanopartículas, nanofibras).

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Modificar a superfície de um polímero biodegradável natural hidrofílico e suas blendas para gerar características hidrofóbicas e autolimpantes.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter e caracterizar um polímero biodegradável à base de amido;
- Obter blendas de amido/polietileno de baixa densidade (PEBD);
- Preparar nanofibras pelo método de eletrospinning;
- Modificar a topografia dos materiais produzidos através da “decoração” da superfície com microcomponentes e nanocomponentes de diferentes tamanhos e características químicas;
- Caracterizar as superfícies obtidas: ângulo de contato, morfologia e características estruturais.

CAPÍTULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Amido

A celulose e o amido são polissacarídeos muito comumente encontrados em vegetais. Eles aparecem armazenados nas plantas na forma de grânulos que variam de tamanho, forma e composição dependendo da sua origem botânica ⁽⁷⁾. O amido é também considerado um carboidrato de estrutura complexa, formado por monossacarídeos ligados entre si e representados pela fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot xH_2O$. Os dois principais componentes do amido são polímeros de glucose: amilose, uma molécula essencialmente linear, e amilopectina, uma molécula muito ramificada. O amido é também encontrado como grânulos nos cloroplastos das folhas verdes e no amiloplastos de órgãos de armazenamento, como sementes e tubérculos ⁽⁸⁾. Sendo o amido uma reserva de alimentos de plantas como o milho, arroz, mandioca, entre outras, é encontrado abundantemente na natureza, graças ao cultivo extensivo e intensivo de cereais. É, portanto, renovável, possui custo relativamente baixo, e é um importante segmento da economia e pode ser convertido química, física e biologicamente em compostos úteis à indústria⁽⁹⁾.

Na forma granular o amido não possui características termoplásticas, mas, quando submetido à pressão e cisalhamento, bem como a temperaturas na faixa de 70-180 °C e na presença de plastificante como glicerol e/ou água, se transforma em um material amolecido com cadeias de amilose e amilopectina intercaladas, num processo de gelatinização, que destrói assim a estrutura semicristalina original do grânulo. Este amido capaz de amolecimento é denominado amido termoplástico⁽⁷⁾. Um grande problema na utilização do amido em aplicações mais gerais de engenharia (como na substituição de polímeros derivados do petróleo) é que este é naturalmente hidrofílico. Assim, a absorção de água por materiais baseados no amido termoplástico acaba

levando à redução de propriedades mecânicas e aumento na permeabilidade do material⁽⁸⁾.

A gelatinização do amido diz respeito ao colapso das ordenações moleculares dentro do grão do amido com transformações simultâneas nas propriedades, bem como inchamento do grão, fusão cristalina, perda da birrefringência, modificação do padrão de difração de raios-X, desenvolvimento da viscosidade e solubilização⁽⁹⁾. Pode-se afirmar que a gelatinização do amido ocorre quando os grânulos absorvem água e incham, alterando a organização cristalina. A temperatura de gelatinização da maioria dos amidos situa-se entre 60 e 80 °C⁽¹⁰⁾, mas é função da origem botânica, da proporção entre amilose e amilopectina e da concentração de água no sistema.

O cisalhamento (combinado com a presença de plastificantes e aquecimento) provido por várias técnicas de processamento de materiais poliméricos também se mostra útil na obtenção do amido termoplástico. Dentre essas técnicas pode-se citar a extrusão, injeção⁽⁷⁾.

O amido desestruturado tem sido também misturado com outros polímeros advindos de petróleo, formando o denominado amido complexado ou blendas⁽⁹⁾. O amido natural apresenta ponto de fusão acima de sua temperatura de degradação, sendo necessário adicionar um plastificante para diminuir sua temperatura de fusão e em sequência realizar seu processamento. Os plastificantes mais usados para o amido são: a água, o sorbitol e o glicerol⁽⁷⁾. Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero de tal forma a interagir com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes⁽¹¹⁾. Os plastificantes também são responsáveis pelo aumento da hidrofília e permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados, já que a maioria dos plastificantes empregados em filmes de amido tem caráter hidrofílico, como é o caso do glicerol⁽¹²⁾.

3.2 Molhabilidade e Energia de Superfície

O amido apresenta características higroscópicas, definidas pela capacidade elevada que o material possui em absorver água em qualquer forma, principalmente do ar. Uma

etapa importante na absorção de água está ligada ao processo de molhamento (molhabilidade) do líquido (no caso a água) na superfície do material. Elevados graus de molhabilidade entre água e material significam maior área de contato entre eles e maior probabilidade de absorção. A molhabilidade é comumente avaliada pelo ângulo de contato do líquido com a superfície sólida. Neste fenômeno, quanto menor o ângulo de contato, maior a molhabilidade, isto é, mais o líquido molha a superfície sólida em contato, Fig. 3.1.

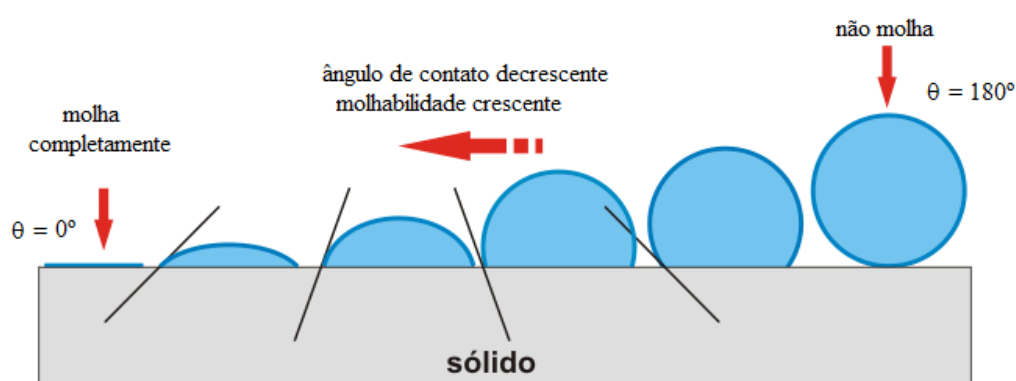


Figura 3.1: Ângulo de Contato da água com a superfície

Fonte: Domínio Público

Estudos teóricos ligados à molhabilidade de superfícies tiveram início no século XIX, quando, em 1805 Thomas Young criou equações nas quais se associam parâmetros no efeito da interação sólido-líquido⁽¹⁶⁾.

Este resultado é mostrado na chamada Equação de Young, que relaciona o ângulo de contato (θ), entre um líquido e uma superfície sólida, através das tensões interfaciais: líquido-vapor (γ_{LV}), sólido-vapor (γ_{SV}) e sólido-líquido (γ_{SL});

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (1)$$

Logo :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

A equação de Young descreve o equilíbrio de todas as três tensões interfaciais envolvidas no ponto triplo, sólido, líquido e vapor, de uma gota de determinado líquido sobre uma superfície sólida. Superfícies hidrofóbicas têm uma baixa energia livre de superfície, o que leva a produzir um ângulo de contato com uma gotícula de água maior do que 90° . Superfícies hidrofílicas, por outro lado, tem uma elevada energia livre de superfície e produz ângulos de contato menores que 90° . Os ângulos de contato de uma gota de água sobre uma superfície hidrofílica, hidrofóbica, e super-hidrofóbica são ilustrados na Fig. 3.2.

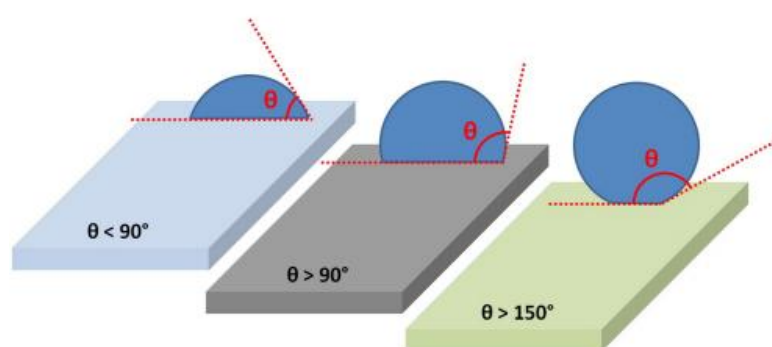


Figura 3.2: Representação esquemática de uma gota de água sobre superfícies hidrofílica, hidrofóbica e super-hidrofóbica⁽¹⁵⁾

A adsorção de água sobre uma superfície é causada pelo equilíbrio entre as forças adesivas e coesivas. À medida que a força de aderência aumenta em relação à força de coesão, a água aumenta a sua área de contato com o substrato (reduz o seu ângulo de contato). A ligação de hidrogênio e a força relativa da ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e o substrato ditam a magnitude da força de aderência⁽¹³⁾. Superfícies hidrofóbicas têm sítios de ligação de hidrogênio com baixa resistência de ligação, levando à força de coesão entre as moléculas de água, que são mais fortes do que a força de aderência da água no substrato. Em contraste, as superfícies hidrofílicas têm sítios de ligação de hidrogênio com a força de ligação forte, de modo que a força adesiva é maior do que a força coesiva⁽²³⁾. Os trabalhos de Willard Gibbs, em 1880, indicaram que a tensão superficial resulta de uma energia livre para realização de trabalho sobre as vizinhanças, que pode ser associada aos átomos da superfície⁽¹⁴⁾.

A tensão superficial é uma propriedade da superfície de um líquido causada pela coesão das moléculas no seu interior, o que influencia o comportamento de praticamente todos os líquidos, incluindo tintas, adesivos e outros. A superfície de qualquer líquido é composta de uma interface entre o líquido, um meio sólido e o gás ao redor de ambos. Uma vez que as moléculas na superfície do líquido não são cercadas por moléculas similares em todos os lados, elas são mais atraídas pela adesão às suas moléculas vizinhas na superfície ⁽¹⁵⁾, (Fig. 3.3).

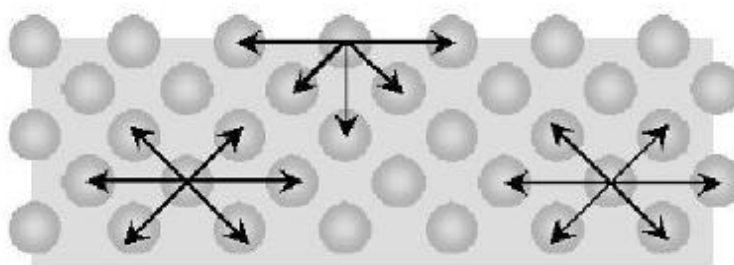


Figura 3.3: Comportamento da energia de superfície em um líquido ⁽¹⁶⁾.

No volume, moléculas são cercadas por todos os lados de interações favoráveis com moléculas vizinhas. Na superfície, as moléculas possuem menos interações com as outras moléculas, portanto, uma molécula que se desloca do interior para a superfície requer energia. Esta energia é expressa por Joule por metro quadrado (J/m^2) ⁽¹⁵⁾. O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido num líquido, onde, átomos e moléculas do líquido movem-se livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) que agem em todas as direções, estejam em equilíbrio ^(14,17,16).

As propriedades termodinâmicas possibilitam visualizar a relação que descreve o equilíbrio energético da superfície e as propriedades de adesão de superfície. No contato da gota de um líquido com uma superfície sólida, esta gota espalha-se sobre a mesma até atingir o equilíbrio termodinâmico. A equação:

$$\Delta G = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) = \Delta A\gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (3)$$

é a que relaciona o ΔG (energia livre de Gibbs) e a variação da área do sólido em contato com o líquido. Onde θ é o ângulo de contato, medido entre as tangentes das interfaces sólido-líquido (SL) e líquido-vapor (LV), que depende do equilíbrio termodinâmico entre o sistema de três interfaces: sólido-vapor (γ_{sv}), sólido-líquido (γ_{sl}) e líquido-vapor (γ_{lv}) e ΔA é o incremento da área coberta pelo líquido, devido ao espalhamento da gota.

3.3 Superfícies Super-hidrofóbicas

Estudos recentes definem uma superfície com ângulo de contato superior a 150° (o que caracteriza baixa molhabilidade) como super-hidrofóbica. Essas superfícies estão cada vez mais importantes tanto para a comunidade acadêmica quanto para aplicações industriais. As superfícies super-hidrofóbicas normalmente apresentam rugosidade micro ou nanométrica, bem como estrutura hierárquica, que de alguma forma pode influenciar na repelência a água. Algumas superfícies super-hidrofóbicas podem causar o rolamento da água e até mesmo óleo, deixando pouco ou nenhum resíduo, além de removerem a contaminação da superfície, apresentando boas propriedades de autolimpeza⁽¹⁸⁾. Com tudo isso, pesquisadores buscaram inspiração na natureza (biomimetismo), na qual materiais super-hidrofóbicos possuem estruturas hierárquicas que vão desde a macroescala até nanoescala. O campo emergente da biomimética permite imitar a biologia ou a natureza para desenvolver materiais, dispositivos e processos que fornecem propriedades e comportamento especiais.

A super-hidrofobia vem sendo copiada de bactérias, plantas, animais aquáticos, asas de borboletas, entre outros. Certas folhas de plantas, por exemplo, tais como as folhas de Lótus, são conhecidas pela sua hidrofobia bem como pela autolimpeza, devido à rugosidade hierárquica das superfícies foliares (estas propriedades são conhecidas como “efeito Lótus”), conforme Fig. 3.4.



Figura 3.4: a) Flor de Lótus, b) gota de água sobre Superfície microestruturada da folha da flor de Lótus Fonte: Domínio Público

A flor de Lótus é considerada como um símbolo de pureza em algumas religiões. Suas folhas podem prevenir contaminação ou poluição, fenômeno este que mostra que a natureza pode se proteger da onipresente sujeira e organismos patogênicos ⁽¹⁹⁾. Assim como o efeito Lótus, existem ainda: as glândulas de planta carnívora que secretam adesivo para interceptar insetos; a estrutura de redução de arraste do tubarão; as asas de um pássaro em aproximação para pouso; teia de aranha feita de material de seda; e olhos anti-reflexivos da mariposa entre outros, são exemplos de agentes naturais repelentes à água⁽²⁰⁾ – fatores relacionados ao comportamento biomimético (Fig 3.5).

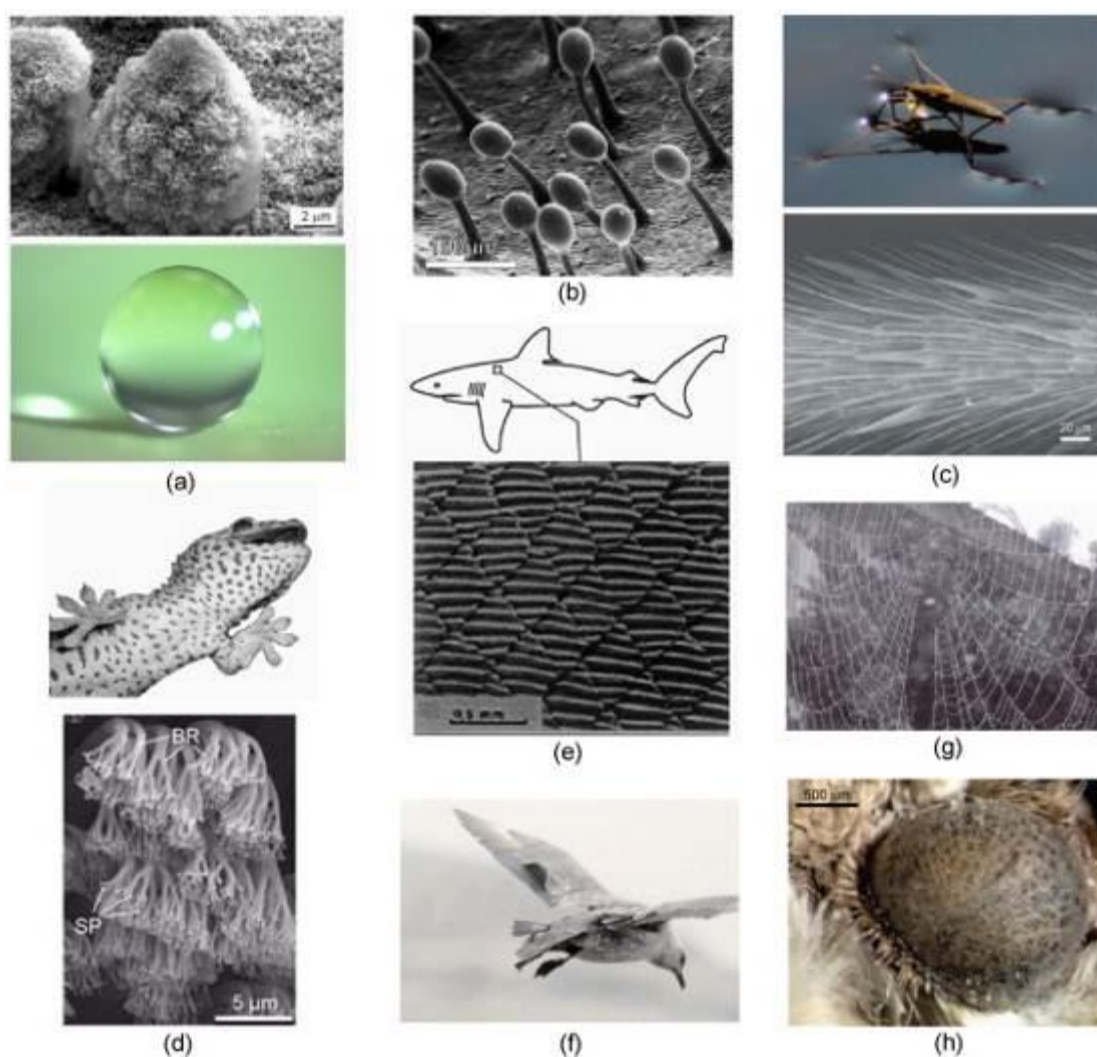


Figura 3.5: Alguns exemplos da natureza: (a) Efeito Lotus, (b) glândulas de planta carnívora que secretam adesivo para capturar insetos, (c) lagoa skatista andando sobre a água, (d) pé de adesão reversível, (e) estrutura de escala de tubarão para reduzir o arrasto , (f) asas de um pássaro na aproximação para pouso, (g) teia de aranha , e (h) o olho de mariposa antirreflexo⁽¹⁸⁾.

Vários métodos têm sido utilizados para fabricar uma superfície com "efeito Lótus", os quais podem ser reduzidos, principalmente para duas abordagens: criar uma estrutura bruta na superfície do material hidrofóbico, ou modificar a superfície áspera com um material especial de baixa energia de superfície. O trabalho de pesquisa considera tanto as estratégias de concepção de padrões de superfície e as metodologias de transformação de materiais.

3.3.1 Técnicas empregadas para a produção de superfícies super-hidrofóbicas

É notório que muitas das superfícies super-hidrofóbicas naturais discutidas anteriormente possuem rugosidade intensa e uma estrutura complexa em micro e nanoescala. Algumas destas superfícies naturais têm sido utilizadas como modelos principais para pesquisadores alcançarem a super-hidrofobia. A morfologia de superfícies super-hidrofóbicas pode ser conseguida usando métodos como a deposição eletroquímica, técnicas de impressão, automontagem e auto-organização, deposição camada por camada (LbL), montagem coloidal, separação de fases, e *electrospinning* ⁽¹⁹⁾.

3.3.1.1 Deposição Eletrolítica

A deposição eletrolítica tem sido extensivamente utilizada para a construção de superfícies super-hidrofóbicas com base na biomimética, uma vez que é uma técnica versátil para preparar estruturas com detalhes de micro e nano-escala. Pesquisadores fabricaram uma superfície super-hidrofóbica em metais usando deposição galvânica muito simples de solução de sal metálico e obtiveram um ângulo de contato (AC) com a água de 173°. As superfícies resultantes podem facilmente flutuar apoiadas na água por pernas hidrofóbicas⁽²¹⁾, denominado “pond skate” ou patinadores de lagoa (Fig.3.6).

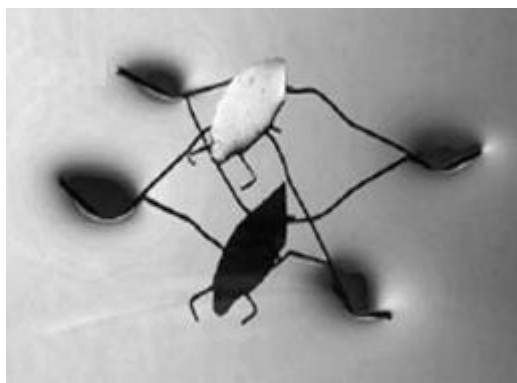


Figura 3.6: Modelo “pond skate”⁽²¹⁾

A superfície micro/nanoestruturada necessária para a super-hidrofobia pode também ser preparada com uma deposição eletroquímica versátil. Recentemente, um método de anodização eletroquímica para sintetizar diferentes nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) em grande escala, utilizando o ácido fluorídrico e metanol, foi desenvolvido. Em menos de uma hora, diferentes tipos de nanoestruturas com nanopontos e nanofios de ZnO foram obtidos através do controle da concentração do eletrólito e os tempos de reação⁽²²⁾. Este método também demonstrou mudança na molhabilidade da superfície através da aplicação de potencial externo sobre os filmes nanoestruturados de ZnO, o que foi atribuído à geração dos sítios defeituosos na superfície de filmes de ZnO sob efeito do campo elétrico.

Outro trabalho utilizou deposição eletroquímica de um metal em alumina porosa. Uma espécie de alumínio foi anodicamente oxidado para produzir um molde de alumina porosa, a qual foi utilizada como um eletrodo para o desenvolvimento de uma superfície com microestruturas por meio de deposição eletroquímica dos metais níquel e cobre, depois do alargamento dos poros. Uma estrutura hierárquica com pilares nanométricos e aglomerados micrométricos foi sintetizada nos poros do molde. A formação de aglomerados micrométricos estava relacionada com as paredes finas dos poros e a cristalização do metal sobre uma superfície plana. As superfícies super-hidrofóbicas com níquel e deposição de cobre exibiram ângulo de contato (AC) de 152° e ângulo de histerese de 6°⁽²³⁾.

3.3.1.2 Técnicas de Impressão

As técnicas de impressão para a produção de superfícies super-hidrofóbicas geralmente envolvem litografia, templates e tratamento de plasma. A característica comum de litografia e templates é que geralmente precisam de uma réplica de substrato, enquanto o tratamento de plasma é, de alguma forma, relacionado à corrosão da superfície⁽²⁴⁾. A litografia abrange muitos tipos diferentes de preparação de superfície em que um desenho é transferido para a superfície do substrato, permitindo que múltiplas cópias sejam feitas⁽²⁵⁾. Métodos mais próximos do significado original do termo envolve a

litografia por nanoimpressão, permitindo produção de padrões menores. Na fotolitografia, uma camada de um polímero fotoativo é irradiada através de uma máscara seguindo o desenvolvimento de estágios, onde tanto o polímero exposto e não exposto são removidos, deixando uma imagem positiva ou negativa da máscara sobre a superfície. A fotolitografia pode ser subdividida em diferentes categorias, dependendo da radiação usada: ultravioleta, raios-X, feixe de elétrons etc⁽²⁵⁾.

Já outra maneira de preparação das superfícies super-hidrofóbicas são templates: métodos baseados em modelos. Os protótipos originais dos modelos podem ser: papel de filtro, asas de insetos, peles de répteis, e as folhas das plantas⁽²⁴⁾. De um modo geral, o processo de modelagem inclui a preparação de um modelo mestre em destaque, moldar a réplica e, finalmente, retirar os modelos. Um processo típico foi o de fabricação de superfícies super-hidrofóbicas imitando a estrutura dos pés da lagartixa: as estruturas em nanopilares de polidimetilsiloxano –(PDMS) foram fabricadas usando membranas anódicas nanoporosas de óxido de alumínio como modelos⁽²⁴⁾.

3.3.1.3 Deposição camada por camada (LbL)

A técnica de deposição por montagem de camada por camada (LbL) é uma forma simples e barata de fabricar vários tipos de superfícies com composição química adaptada e arquitetura em micro- e nano escalas. Recentemente, existem vários relatórios sobre a utilização de técnica de montagem LbL para construir superfícies super-hidrofóbicas.

Um método fácil para a preparação de uma superfície super-hidrofóbica foi desenvolvida pela deposição (LbL) de poli (cloreto de dialildimetilamônio) – (PDDA)/silicato de sódio sobre um substrato revestido de esfera de sílica seguido de um tratamento de fluoração⁽²⁶⁾. Em primeiro lugar, um substrato com microesferas de sílica revestidas com nanoesferas de sílica de 600 e 220 nm, foi preparado e reticulado com tetracloreto de silício (SiCl₄). O PDDA foi, em seguida, montado rotativamente, com silicato de sódio sobre o substrato revestido com esferas de sílica de superfície, dando origem a uma superfície hierárquica micro e nanoestruturada. As imagens de

microscopia eletrônica de varredura (MEV) verificaram que a deposição de um filme – com cinco bicamadas PDDA/multicamadas de silicato de sódio leva à formação de uma superfície hierárquica nanoestruturada. Após a deposição química de vapor de uma camada de fluoroalcoxissilano, formou-se uma superfície super-hidrofóbica com um ângulo de contato da água de $157,1^\circ$ e ângulo de histerese de $3,1^\circ$ ⁽²⁶⁾.

Outro método recente fabricou uma membrana com superfícies super-hidrofóbicas inspirada na autolimpeza das folhas de *Senecio cinerari*. Esta superfície super-hidrofóbica foi preparada com fluoroalcoxissilano (FAS) modificado pelo método camada por camada (LbL) e revestido por membranas de nanofibras⁽²⁷⁾. Os resultados mostraram que a modificação por FAS foi o processo chave para aumentar a hidrofobia da superfície das membranas fibrosas. Além disso, a relação entre a hidrofobia da superfície e o número de camadas de revestimento foi afetada pela rugosidade da superfície da membrana⁽²⁷⁾.

3.3.1.4 *Electrospinning*

Electrospinning ou eletrofiação é um processo inovador que tem sido reconhecido como umas das técnicas mais eficientes para a produção de nanofibras de polímeros. Vem sendo utilizada em nanotecnologia e ciência dos materiais desde 1980 e tem atraído cada vez mais a atenção. Este processo permite a produção em massa de nanofibras de uma variedade de polímeros⁽²⁸⁾. Teoricamente, este é um processo rápido e simples impulsionado por forças elétricas na superfície de fluidos poliméricos, formando fibras com diâmetros submicrométricos através da ação de forças eletrostáticas⁽²⁹⁾.

Um estudo utilizou a N, N-dimetilformamida (DMF), um solvente não volátil usado para dissolver o poliestireno (PS) (190,000 g/mol), e a concentração da solução de PS (~35% em peso) para produzir mantas de fibras eletrofiadas, as quais exibiram uma morfologia de superfície intrigante com várias protuberâncias (Fig. 3.7). As medidas de ângulo de contato indicaram que as membranas fibrosas se mostraram super-hidrofóbicas com um ângulo de contato da água de $154,2 \pm 0,7^\circ$ ⁽³⁰⁾.

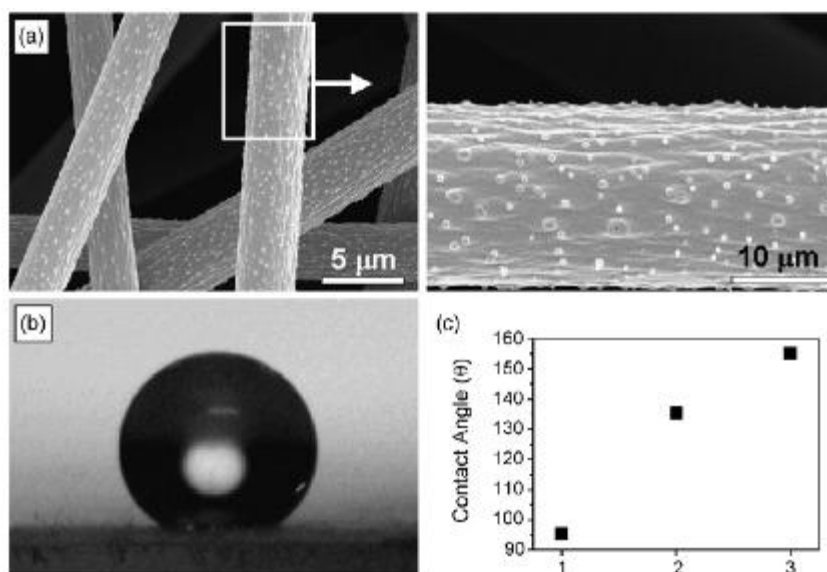


Fig 3.7: (a) imagens de nanofibras PS em DMF, (b), a gota de água sobre as nanofibras PS em DMF, e (c) variação dos ângulos de contato com água dependendo das estruturas de superfície geradas por diferentes condições de processamento ⁽³⁰⁾.

Esta super-hidrofobia foi atribuída aos efeitos combinados da morfologia nanoestrutural protuberante, regularmente formada na superfície das fibras individuais durante o processo de *electrospinning*, e da rugosidade da superfície da microestrutura da própria membrana ⁽³⁰⁾.

Outro trabalho utilizou a técnica de *electrospinning* para controlar a molhabilidade e outras modificações na hidrofobia de uma manta do polímero poli (fluoreto de vinilideno-co-hexafluoropropileno) – (PVDF-HFP). A correlação entre os parâmetros de processamento, propriedades reológicas das soluções de polímero e a capacidade do *electrospinning* foi realizada usando conceitos de concentração crítica de polímero para gerar emaranhamento. O comportamento de molhamento, características estruturais e térmicas de mantas eletrofiadas foram avaliadas e comparadas com a amostra pura usando ângulo de contato ⁽³¹⁾. Os pesquisadores confirmaram que, por meio do ajuste da morfologia, e das características de amostras de PVDF - HFP eletrofiados, foi possível

reduzir a molhabilidade drasticamente e até mesmo apresentar super-hidrofobia até 160 ° em relação ao ângulo de contato do sólido PVDF – HFP de $95,8 \pm 3,8^{\circ(31)}$.

3.3.1.5 “Decoração de superfícies” (Topografia)

A rugosidade da superfície é uma característica muito importante para o estabelecimento da super-hidrofobia do material. Existem então dois modelos que são seguidos no desenvolvimentos dessas superfícies. O modelo de Wenzel, que corresponde ao molhamento homogêneo, é atualmente uma instrução primária para projetar superfícies super-hidrofóbicas. Versões modificadas da Equação de Young são necessárias para interpretação do ângulo de contato em situações de super-hidrofobia. Wenzel define a diferença entre a “superfície real” ou total de uma interface e a chamada de “superfície geométrica” ou superficial, propondo então uma equação que relaciona rugosidade da superfície e ângulo de contato com o líquido e as energias de superfície correspondentes, que pode ser escrita como ⁽³²⁾:

$$r \cos \theta = \cos \theta^* \quad (4)$$

onde, r é o fator de rugosidade superficial (superficial real/superficial geométrica), θ é o ângulo de contato em uma superfície plana ideal, que é lisa, θ^* que indica o ângulo de contato aparente, influenciado pela rugosidade da superfície sólida. A equação de Wenzel assume que o líquido penetra nas ranhuras da superfície rugosa ao se espalhar sobre a superfície (Fig. 3.8b).

O fator de rugosidade (r) é descrito como a razão entre a área total da superfície e a área projetada. A área total envolve a possibilidade de a superfície ser esticada a ponto de qualquer aspereza ser eliminada. A área projetada, por sua vez, pode ser compreendida como a área da superfície antes de ser esticada. Em uma superfície absolutamente lisa, a área total é igual à área projetada e o fator de rugosidade é 1. Superfícies não idealizadas, entretanto, sempre possuem alguma rugosidade, e a área total é maior que a

área projetada⁽³³⁾. No modelo proposto por Wenzel, a superfície de um material de natureza hidrofóbica possui um baixo valor de energia por unidade de área. Uma gota de água depositada nesta superfície assume uma forma muito próxima da esférica⁽³³⁾. Superfícies com alta repelência a água possuem ângulo de contato com água maior do que 120° e são obtidas pelo controle da rugosidade superficial e a diminuição da energia de superfície⁽³⁴⁾.

Outro modelo proposto é o de Cassie-Baxter que se baseia na hipótese de que em uma superfície rugosa a água fica suspensa sobre as asperezas da superfície, como mostra a Fig.3.8c. Cassie e Baxter em 1944 apresentaram a ideia de que o ângulo de contato aparente pode ser resultado de contribuições de diferentes espécies que compõem a superfície. Cada fração composta por uma espécie diferente contribui com um ângulo de contato diferente. Quando o líquido espalha sobre uma superfície composta por duas espécies, o ângulo de contato aparente (θ_a) pode ser escrito como⁽¹⁶⁾:

$$\cos \theta_a = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (5)$$

Em uma superfície super-hidrofóbica, a gota de água fica em contato com frações da superfície e do ar que fica concentrado entre as asperezas, sendo o ângulo de contato com o ar de 180°. Logo, se f_2 é a fração de ar com a qual a água tem contato, pode-se escrever^(27,39): Sendo f_1 e f_2 as frações associadas às espécies 1 e 2, que compõem a superfície e que possuem θ_1 e θ_2 .

$$\cos \theta_a = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (6)$$

Considerando os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter, conclui-se que a estruturação de superfícies super-hidrofóbicas pode se dar pelo uso de um material com elevado ângulo de contato, dotado de uma rugosidade peculiar⁽³⁴⁾. O desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas é caracterizado por duas etapas, nas quais se cria uma estrutura

hidrofóbica (com ângulo de contato superior a 90°) e então modifica-se a superfície. Para obtenção de superfície super-hidrofóbica é necessário que a distância entre os picos das asperezas da microestrutura seja tal que faça com que a gota de água não consiga se apoiar na superfície, facilitando o seu escoamento, arrastando eventuais impurezas⁽³⁴⁾.

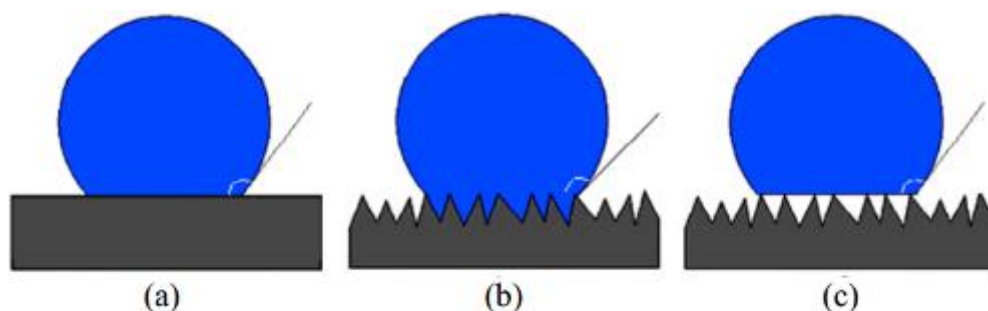


Figura 3.8: Modelos de molhamento: (a) modelo de Young, (b) Wenzel, (c) Cassie-Baxter,⁽³²⁾.

Os dois modelos podem ser combinados para atender no caso de superfícies não planas, (Fig. 3.9). Normalmente, superfícies que seguem o regime total de molhagem de Wenzel são “pegajosas”, onde gotas de água tendem a aderir nelas mais do que em uma superfície plana do mesmo tipo; aquelas seguindo o regime de Cassie e Baxter são “escorregadias” e permitem que gotas de água saiam mais facilmente do que uma superfície plana equivalente. É, contudo, possível gerar superfícies com os modelos Cassie-Baxter/Wenzel combinados, que possuem grande histerese entre o sólido e o líquido, e podem ser tão altas como numa superfície plana^(25,39).

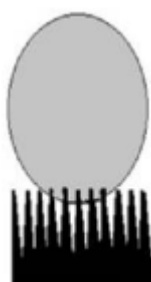
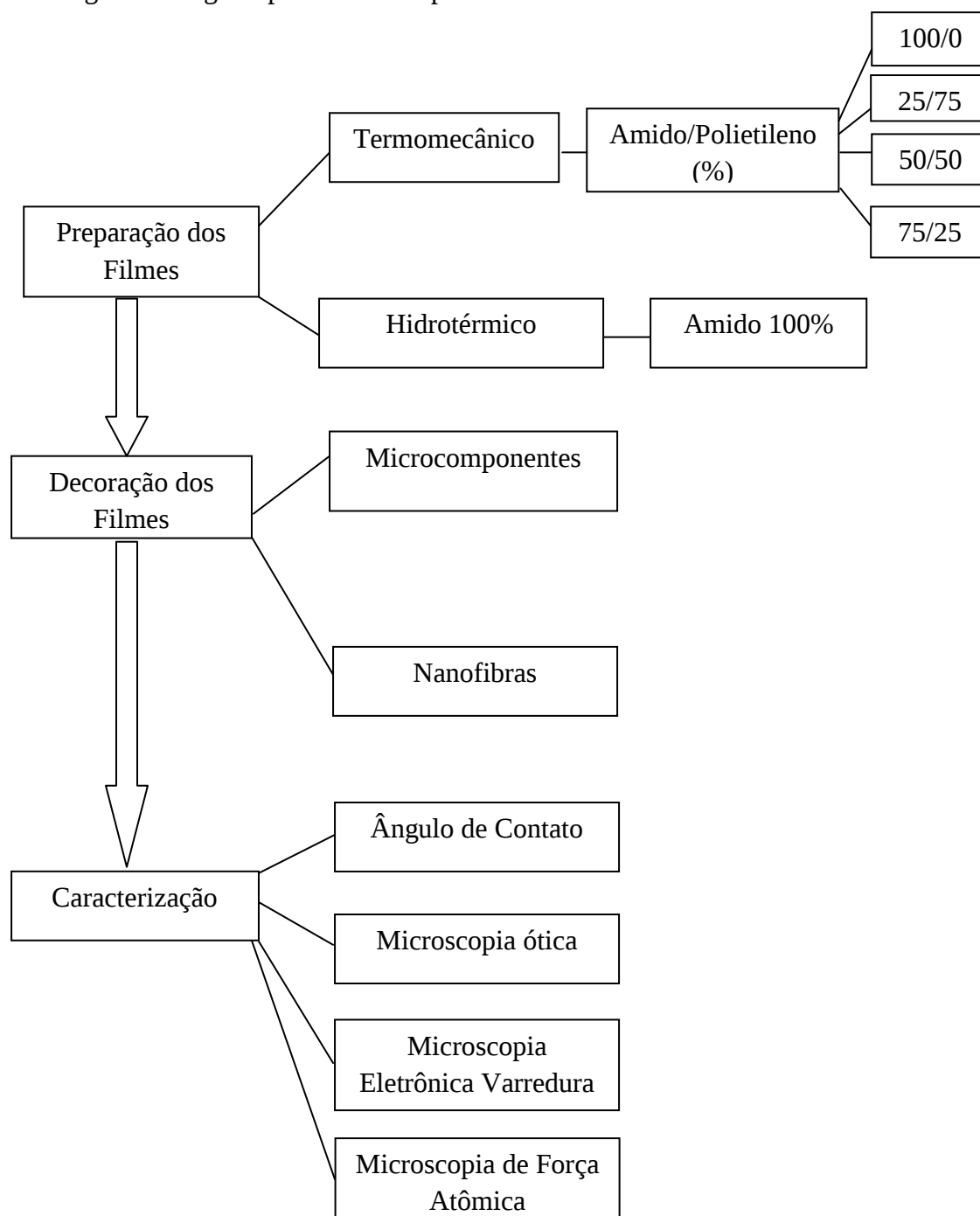


Figura 3.9: Modelos de molhamento combinados Cassie-Baxter/ Wenzel⁽³¹⁾.

CAPÍTULO 4

4 METODOLOGIA

O fluxograma a seguir apresenta as etapas desenvolvidas no trabalho:



4.1 Preparação de Filmes

4.1.1 Filmes Termomecânico e Hidrotérmico

Os filmes preparados pelo processo termomecânicos à base de amido de mandioca fornecidos pela indústria Naviraí e polietileno de baixa densidade da Quattor, foram produzidos nas proporções de amido/polietileno de baixa densidade (PEBD) de 100/0, 25/75, 50/50 e 75/25 (em massa) e 30% de glicerol em relação à massa total dos componentes e, como compatibilizante, o polietileno grafitizado com anidrido maleico (Sigma –Aldrich) 2% em relação à massa total. Utilizou-se como câmara de mistura, o reômetro de torque Thermo Haake (Polydrive, R/600) a 150 °C, com velocidade de rotação entre 30 e 45 rpm e tempo de mistura de 10 minutos. Após a mistura no reômetro, o material foi extrudado em extrusora monorosca (AX Plásticos Máquinas Técnicas), peletizado, e, em seguida, prensado em prensa hidráulica termoelétrica (Sagec), a 150 °C durante 10 minutos e pressão de até 5 toneladas.

Já os filmes hidrotérmicos foram preparados nas proporções de 70/30 (em massa) de amido/glicerol (Sigma –Aldrich) em 100 mL de água. Os materiais foram colocados em um béquer sob agitação e com aquecimento de 70 °C. Assim que a temperatura de gelatinização foi atingida, a solução foi vertida em moldes de plástico e mantida em estufa a 40 °C por 48 horas.

4.2 Amostras

Tendo em vista que os fatores que determinam a super-hidrofobia de uma superfície são a baixa energia de superfície do material e um tipo especial de rugosidade, foi realizada a “decoreção” da superfície do material em estudo através da deposição de micro e nanocomponentes. As amostras foram cortadas em placas com dimensões de 1 cm x 1 cm, e mantidas em dessecador.

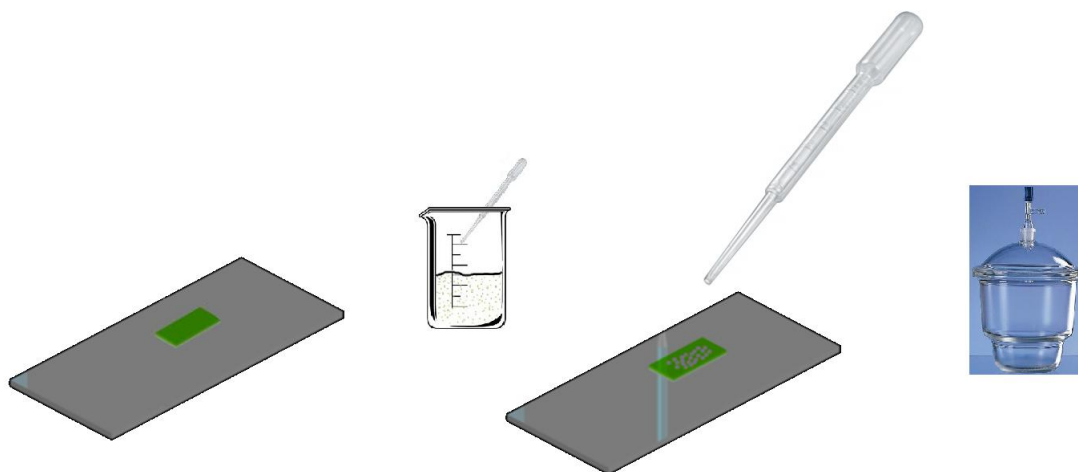


Figura 4.1: Esquema de deposição de microcomponentes

4.2.1 Microcomponentes

A metodologia utilizada para disposição foi desenvolvida no LEPCoM. A deposição de microcomponentes se deu através do aquecimento das amostras até uma temperatura de aproximadamente 80°C (temperatura de amolecimento dos polímeros) (Figura 4.1). A Tabela 1 lista os microcomponentes utilizados.

Tabela 1: Microcomponentes e tipo de deposição:

Microcomponentes	Deposição
Espongilito	Disperso em etanol
Fibra de Vidro	Direto na superfície
Esferas ocas de vidro	Disperso em etanol
Microesferas de poliestireno 2-aminoetil	Disperso em etanol

Foram usadas fibras curtas naturais de sílica oriundas de Espongilito, que se apresentam na forma de cilindros ocos com dimensões médias de 10µm de diâmetro, 200µm de

comprimento e uma densidade volumétrica de $1,8\text{g/cm}^3$. O Espongilito é considerado um mineral constituído essencialmente de espículas, estrutura semelhante a pequenos espinhos que sustentam e protegem o corpo de espongiários, composto de um esqueleto de esponjas e organismos relacionados, como quartzo e mica. Deve-se tratar estas fibras não como uma sílica pura, mas como um material compósito natural contendo tanto sílica puras e hidratada⁽⁴⁰⁾. Estas fibras foram utilizadas nas proporções apresentadas na Tabela 2, em relação à ocupação total da superfície da amostra (ou seja, área total ocupada pelas fibras – estimada usando-se os dados de dimensão das fibras e densidade destas – dividido pela área da superfície do filme). As mesmas foram dispersas em álcool etílico absoluto (99% Química Moderna). Após total dispersão do Espongilito, esta foi gotejada sobre a superfície da amostra aquecida e mantida em temperatura até total evaporação do álcool. As amostras foram acondicionadas em dessecador por 24 horas para adesão das fibras nas amostras.

Tabela 2: Proporções de fibras de Espongilito utilizadas em relação à superfície da amostra:

	Quantidade de Fibra (%)
	100
Fibra de Espongilito	50
	10
	1
	0,5

Já as fibras de vidro tipo E, de formas cilíndricas com dimensões médias de $2\mu\text{m}$ de diâmetro, $0,6\text{ mm}$ de comprimento e densidade volumétrica de $2,5\text{g/cm}^3$, foram depositadas sobre os substratos, nas proporções apresentadas na Tabela 3, em relação à ocupação total da superfície da amostra.

Tabela 3: Proporções de fibras de vidro utilizadas:

	Quantidade de Fibra (%)
	100
Fibra de Vidro	50
	10
	1
	0,5

Para as esferas ocas de vidros (Sigma –Aldrich), com dimensões entre 9 e 13 μm de diâmetro, utilizou-se o mesmo procedimento usado para as fibras de Espongilito, nas proporções de 5 e 10 % de esferas em relação à ocupação da superfície do substrato. Já as microesferas de 2 aminoetil poliestireno (Sigma –Aldrich) com diâmetro de 5 μm , foram dispersas em álcool etílico absoluto (99% Química Moderna) com o auxílio do ultrassom de ponta, modelo Branson Ultrasonics Corporation, por 10 minutos e, em seguida, depositadas na amostra aquecida via gotejamento da dispersão sobre a superfície até a evaporação do álcool. As proporções utilizadas foram também de 10% e 5%.

4.2.2 Nanofibras obtidas por eletrofiação

As nanofibras de policaprolactona (PCL) com massa molar de 80.000 a 90.000g/mol (Sigma Aldrich) foram preparadas inicialmente com a dissolução do PCL em uma mistura ácido fórmico/ácido acético (1:1), (solução contendo 14,6% em peso de PCL). A dissolução se deu sob agitação magnética durante 4 horas, à temperatura ambiente. Foram produzidas soluções puras e soluções com adições de componentes como: sulfadiazina de prata (Sigma Aldrich), dexametasona, polianilina (PANI) (Sigma Aldrich) e vidro bioativo com 60% SiO_2 , 36% CaO e 4% P_2O_5 , com diâmetro médio de $19 \pm 9 \text{ nm}$ e valores extremos de 4 e 70 $\text{nm}^{(41)}$. O processo de *electrospinning* foi

realizado com o auxílio do equipamento (Instor), (Fig. 4.2a), e se deu da seguinte forma: a solução polimérica foi transferida para uma seringa de vidro de 5 ml (Arti Glass, CE, Italy) com agulha metálica de corte ortogonal (22G 1) (agulha hipodérmica para irrigação, Konnen) e adaptada ao dispositivo de *electrospinning*, (Fig.4.2b). A taxa de vazão utilizada foi de 3,0 ml/h. Para a produção das nanofibras, foi aplicada tensão de +25/0kV (ou seja: 25kV na agulha e 0kV no coletor). As amostras foram colocadas sobre o disco coletor giratório automatizado (90 rpm) de 8 cm de diâmetro. As nanofibras foram depositadas sobre as amostras de amido e amido/PE com variação de tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos. A temperatura no interior da câmara de *electrospinning* foi de 25,3° C e a umidade de 58%. A disposição da seringa e disco coletor foi feita na posição vertical com uma distância de 8 cm entre eles.

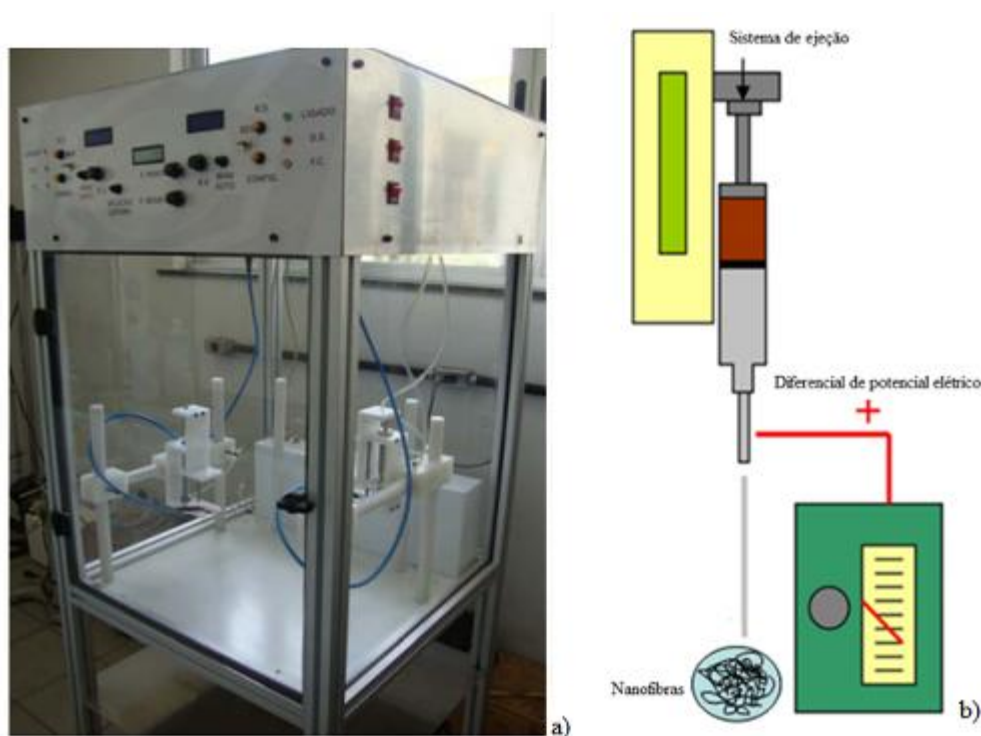


Figura 4.2: a) *Electrospinning* b) e sistema de ejeção das nanofibras

Os mesmos parâmetros de *electrospinning* previamente citados foram também utilizados para a produção das nanofibras com adição dos componentes conforme apresentado na Tabela 4. A deposição feita diretamente sobre a superfície dentro do

equipamento de eletrofiação, também seguiu o mesmo procedimento com intervalos de tempo de 2, 3, 4 e 5 minutos como para o PCL puro.

Tabela 4: Composição das nanofibras produzidas por eletrofiação.

Método de deposição	Nanofibras
<i>Electrospinning</i>	PCL puro
	PCL + 20% sulfadiazina de prata
	PCL + 10 %dexametasona
	PCL + 20% PANI
	PCL + 1% Vidro Bioativo

4.3 Caracterização

4.3.1 Ângulo de Contato e Histerese

A técnica clássica para caracterizar a hidrofobia é o ângulo de contato (AC). Esta técnica permite o entendimento das propriedades termodinâmicas das superfícies dos materiais. Para a determinação do ângulo de contato estático, existem várias maneiras para a devida medição. As mais comuns são o método de ajuste tangente e o método Sessil. O método utilizado nesta pesquisa foi o método Sessil da gota estática, que consiste em um sistema óptico com uma fonte de luz e a câmera que detecta o perfil da gota em contato com a superfície do substrato.

O equipamento utilizado (Pixelink DGD Inst DI) do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom), Fig. 4.3, possui uma câmera pixelink que grava a imagem de uma gota sobre a superfície estudada. Esta gota é observada através de uma lente de baixo aumento. Os ângulos de contato do lado direito e esquerdo da gota são determinados através do software Digidrop. Esse utiliza um algoritmo que determina o valor médio do AC em relação às medições. As medições foram realizadas à

temperatura ambiente e ao ar, com uma gota depositada sobre a superfície da amostra por meio de uma micro seringa. Utilizou-se de uma gota d'água destilada de $2\mu\text{L}$ cada. Os valores de AC foram reportados a partir da média de mais de vinte medidas, realizadas em diferentes seções da amostra.



Figura 4.3: Goniômetro

Outra característica associada à super-hidrofobia é a propriedade de autolimpeza da superfície, que ocorre quando esta apresenta baixo valor de histerese angular. A histerese envolve a diferença entre o ângulo de contato de avanço Θ_a , e o ângulo de retrocesso Θ_r . A histerese angular, ou ângulo de contato dinâmico, é determinado pela inclinação da superfície da gota (Fig. 4.3a) ou pelo incremento e sucção de líquido como mostrado na Fig 4.4b.

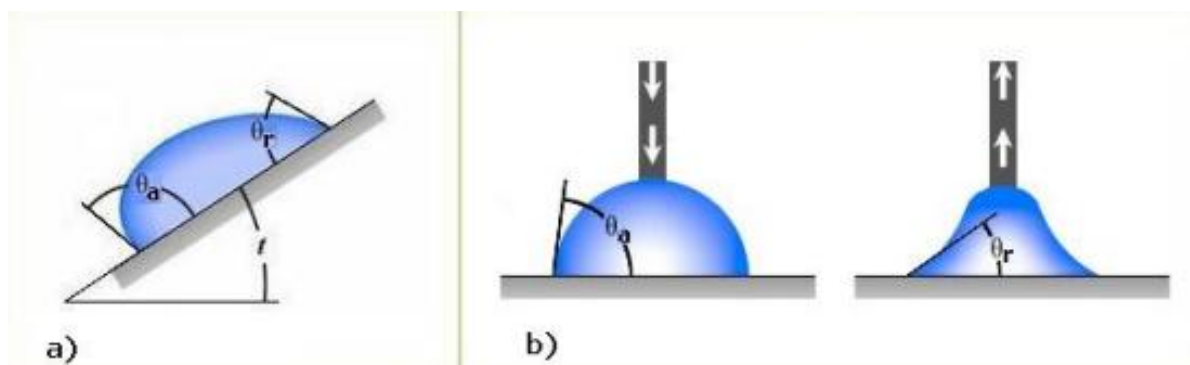


Figura 4.4: Histerese do ângulo de contato medidos por a) inclinação da superfície da gota e pelo b) incremento e sucção de líquido na gota ⁽¹³⁾.

Neste trabalho, a histerese angular foi medida apenas pelo método de incremento e sucção de líquido na gota. O software Digidrop possibilita a captura de um vídeo do processo de avanço e retrocesso da gota, e, em seguida, determina a diferença entre os ângulos, fornecendo assim a histerese angular da superfície.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras foram obtidas utilizando o aparelho de Microscopia Eletrônica de Varredura (FEI, INSPECT S50) e Metalizadora (SPI Suplies – Sputter coater) do departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG com deposição de 5nm de ouro. Utilizou-se também a Metalizadora (Leica EM SCD 500) com deposição de 5nm de carbono e o Microscópio Eletrônico de Varredura FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI do Centro de Microscopia da UFMG.

4.3.3 Microscopia Ótica

As amostras foram observadas no microscópio ótico (MO) da marca Leica, modelo dm2500m, com um aumento de 10x, e com dispositivo de registro de imagens acoplado.

As imagens foram feitas com o objetivo de verificar a disposição das fibras e esferas na superfície das amostras.

4.3.4 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

A análise de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR), entre 4000 e 400cm^{-1} , foi realizada no LEPCOM. A análise foi realizada em um equipamento da marca Nicolet, modelo 6700, equipado com Transformada de Fourier e acessório ATR. O cristal utilizado foi ZnSe e o número de scans foi de 32 com resolução de 4cm^{-1} . A análise de FTIR foi realizada com os objetivos de confirmar a natureza das diferentes composições químicas presentes nas superfícies dos materiais.

4.3.4 Microscopia de força atômica

A superfície de algumas amostras foi analisada por microscopia de força atômica (Park, inc.), modelo XE-70 pertencente ao LEPCOM. As imagens foram construídas a partir da varredura das superfícies via modo intermitente de contato da sonda.

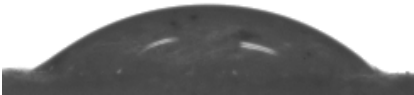
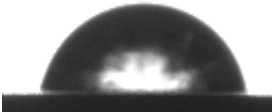
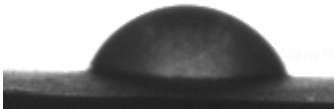
CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos filmes

Os valores dos AC (ângulo de contato) dos substratos antes da “decoreção da superfície” são apresentados na Tabela 5, bem como a imagem das gotas em contato com as superfícies.

Tabela 5: Ângulos de Contato dos substratos iniciais

Substratos	Ângulos de Contato – Desvio Padrão (°)	Imagem
Amido Hidrotérmico	42 ± 3	
Amido Termomecânico	60 ± 2	
Amido/PE (25/75)	78 ± 2	
Amido/PE (50/50)	75 ± 1	
Amido/PE (75/25)	75 ± 2	

Polietileno de baixa densidade

(PEDB)

75 ± 3



Os resultados mostram que o amido obtido pela via hidrotérmica (ou seja, na presença de água) apresenta-se mais hidrofílico que aquele que foi obtido através do cisalhamento em contato com plastificante, mostrando que há uma maior hidratação do amido quando este é gelatinizado com água em temperaturas elevadas. A introdução do polietileno nas blendas com amido aumenta o ângulo de contato, já que o polietileno, por ser um macro hidrocarboneto, apresenta naturalmente um mais elevado ângulo de contato. Os resultados mostraram ainda que a concentração de polietileno não alterou drasticamente a molhabilidade das blendas, indicando que o polietileno deve se concentrar na superfície, provavelmente devido a sua maior capacidade de escoamento durante o processo de moldagem.

As figuras 5.1 a-e, obtidas através da microscopia óptica, apresentam as superfícies dos substratos antes das deposições. A Fig. 5.1a apresenta a superfície do amido hidrotérmico, enquanto a Fig.5.1b, o amido termomecânico. O tipo de processamento parece não ter afetado significativamente a microestrutura do amido, já que as micrografias se mostram parecidas. As Fig. 5.1c-e permitem observar a presença de regiões mais escuras nas micrografias das blendas, que podem ser atribuídas a presença de fases ricas em amido. A diferença de polaridade entre polietileno e amido é normalmente responsável pela separação de fase destas blendas.

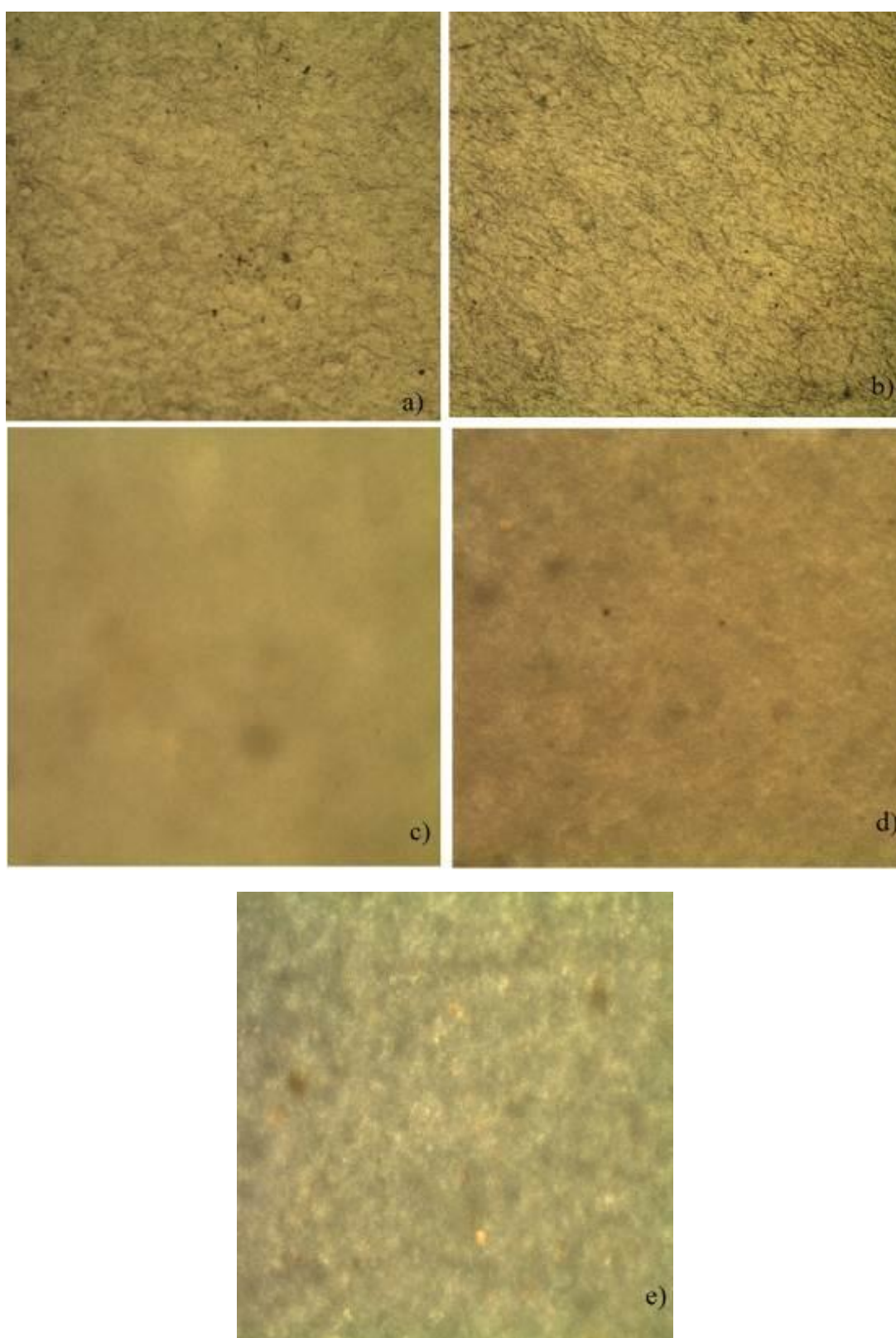


Fig 5.1: a-e: Imagem de MO das superfícies dos substratos utilizados: a) amido hidrotérmico, b) amido termomecânico, c) 25% de amido em PEBD, d) 50% de amido em PEBD e) 75% de amido em PEBD.

5.2 Adição de Microcomponentes

5.2.1 Espongilito

As amostras de amido com 100% e 50% de ocupação da superfície por espongilito não foram capazes de prover resultados de molhabilidade muito diferentes daqueles dos substratos puros. Como era esperada, a alta concentração dos microcomponentes decorativos na superfície do amido impede o estabelecimento das distâncias adequadas para a sustentação da gota de água e o conjunto de microcomponentes se comporta como um recobrimento singular. O AC representado na Fig 5.2a com 100% de ocupação da superfície da superfície do amido com fibras de espongilito foi de 63°. A Fig. 5.2b, na qual há 50% de ocupação da superfície com fibras de espongilito, o valor de AC foi de 70°, indicando que uma redução na fração de fibras na superfície foi capaz de reduzir a molhabilidade da superfície do amido.

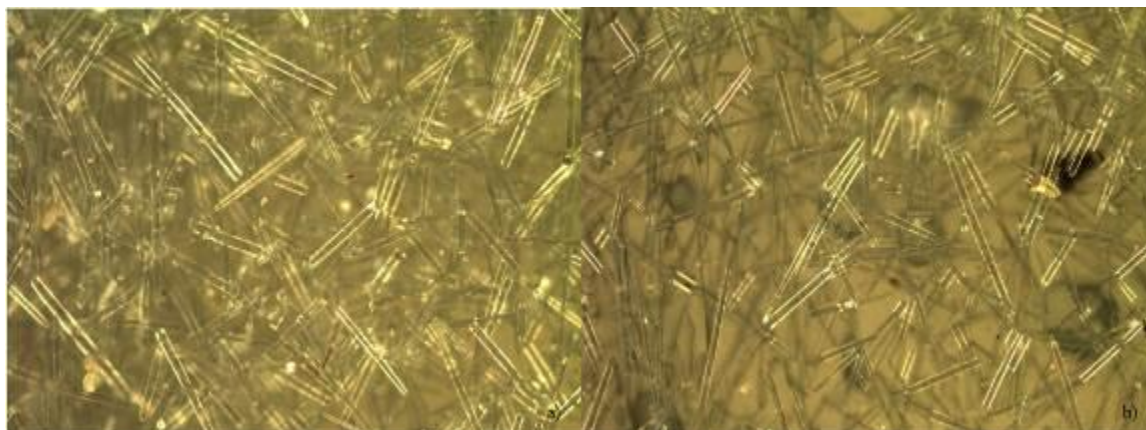


Fig 5.2: a) Imagem de MO das amostras com 100% de fibras de espongilito e b) com 50% de fibras de Espongilito nos substratos contendo 25% de amido.

Já microscopia ótica permitiu visualizar a boa distribuição das fibras de espongilito sobre a superfície da amostra de amido produzida pelo processo hidrotérmico, Fig. 5.3 com 10% de ocupação, Fig 5.4 com 1% e a Fig. 5.5 com 0,5%. Os AC medidos foram de 110°, 130° e 75°, respectivamente. Tal resultado sustenta a teoria proposta no modelo

Cassie-Baxter, que prevê valores elevados de ângulo de contato para topografias com constituintes separados por distâncias micrométricas. O valor do AC para 0,5% de ocupação é menor, pois a distância entre as fibras já não é suficiente para sustentação da gota d'água. Este resultado comprova a hipótese de que substratos hidrofílicos decorados com microcomponentes também hidrofílicos (já que a sílica pura também apresenta baixos ângulos de contato) podem apresentar elevados ângulos de contato, desde que o padrão topográfico gerado seja suficiente para suportar uma gota de água.

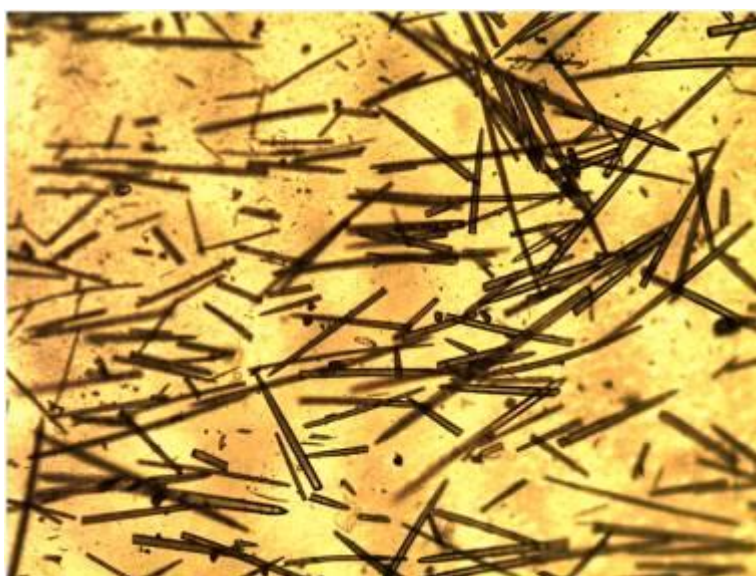


Figura 5.3: Imagem de MO da amostra com 10% de fibras de spongilito.

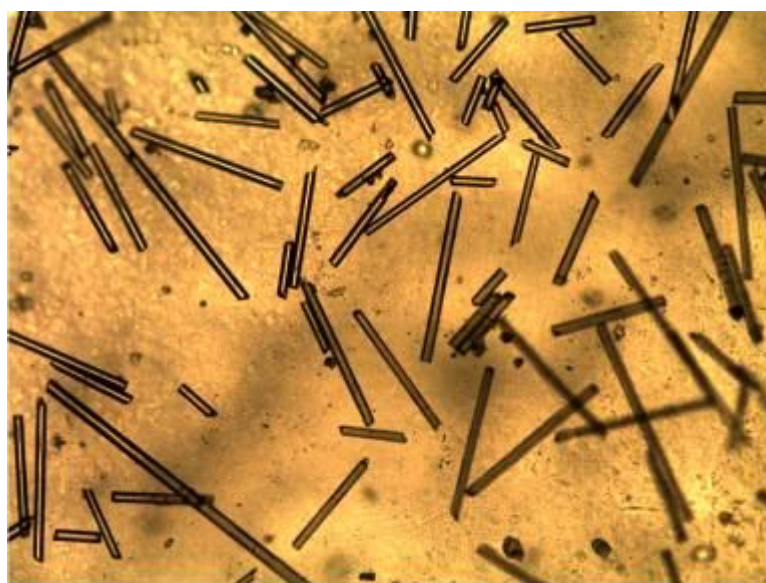


Figura 5.4: Imagem de MO da amostra com 1% de fibras de spongilito.



Figura 5.5: Imagem de MO da amostra 0,5% de fibras de espongilito

Os substratos baseados em amido obtido pelos processos hidrotérmicos e termomecânicos e com frações de 25, 50 e 75% de amido em PEBD apresentaram alterações significativas de molhabilidade com a deposição de espongilito, Fig 5.6, produzindo superfícies com características hidrofóbicas. Conforme apresentado anteriormente, baixas concentrações de espongilito nas superfícies favorecem o aumento do AC devido a possibilidade de sustentação da gota de água. Maiores concentrações de espongilito reduzem as distâncias médias entre as entidades topográficas e levam a diminuição desse ângulo.

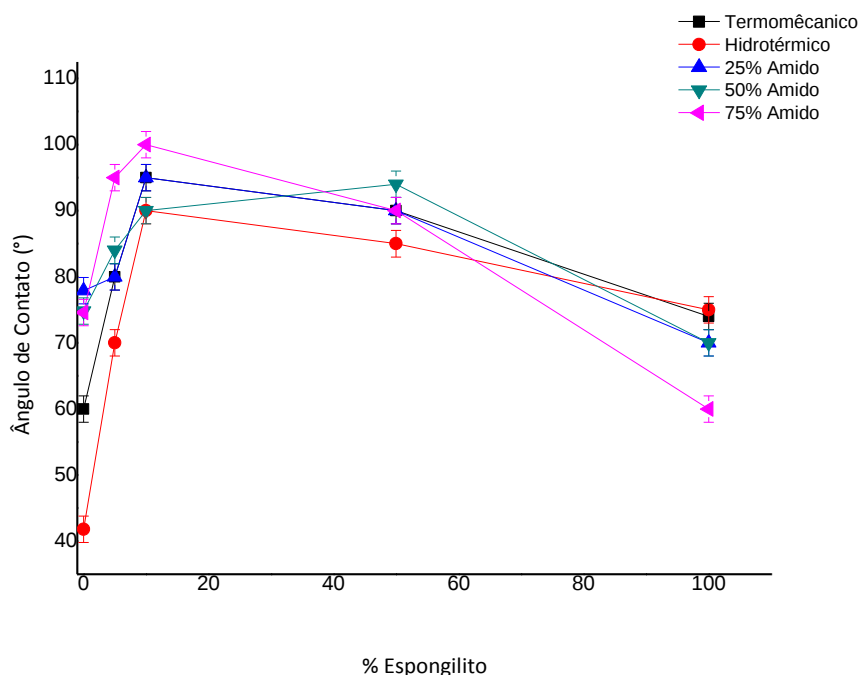


Figura 5.6: AC com deposição de fibras de espongilito.

Os ângulos de histerese em todos os casos não ultrapassaram 4° o que caracteriza o comportamento de autolimpeza, pois as gotículas podem deslizar sobre a superfície rapidamente. Além de autolimpeza, este comportamento também é ideal para potencialmente minimizar a absorção de água pelos substratos, já que o tempo de contato das gotas de água com os substratos é reduzido, pois estas tendem a se deslocar, sendo eliminadas dos substratos ou evaporando ⁽⁴²⁾.

5.2.2 Fibra de Vidro

A deposição de fibras de vidro na superfície do amido, independentemente da concentração destas, não foi capaz de gerar características hidrofóbicas nos substratos. Este resultado pode ser explicado pelo tamanho das fibras que não permitiu uma distância mínima para o suporte da gota, funcionando, as fibras, assim, como um filme contínuo sobre os substratos. Os ângulos de contato medidos não ultrapassaram 70° em

todos os casos. As Figs. 5.7 e Fig. 5.8 apresentam amostras com 50% e 10% de ocupação da superfície do amido por fibras de vidro utilizadas.

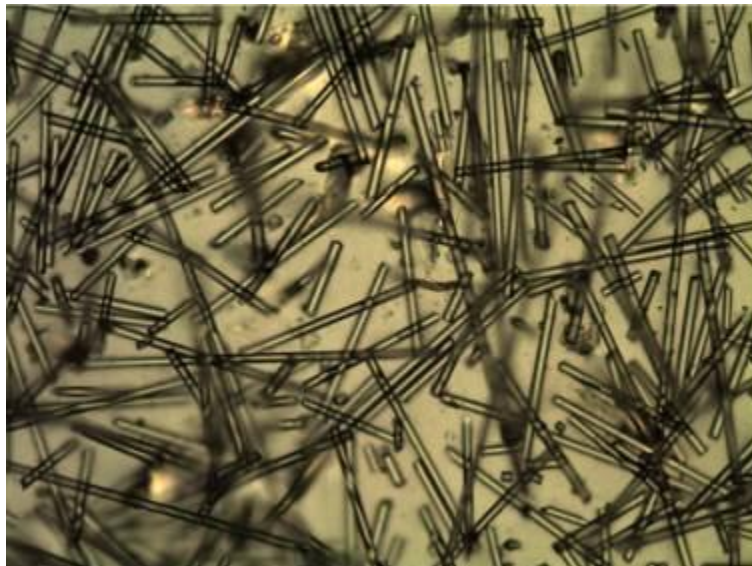


Figura 5.7: Imagem de MO das amostras com 50% de amido com 50% de fibra de vidro.

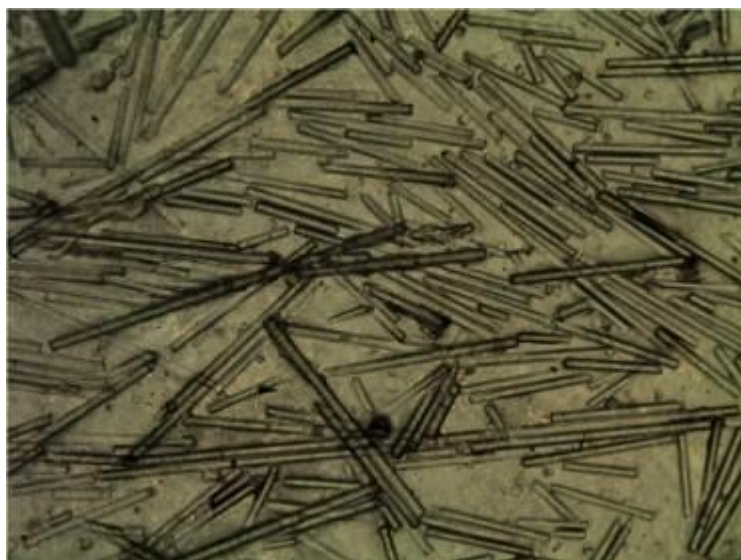


Figura 5.8: Imagem de MO das amostras com 50% de amido recoberto com 10% de fibra de vidro

5.2.3 Esferas ocas de vidro

Observa-se na Fig. 5.9 que o ângulo de contato das amostras de amido fabricadas via processo de gelatinização hidrotérmica apresentou aumento na hidrofobia tanto para 10% quanto para 5% de ocupação das superfícies com esferas de vidro. Já, as amostras de amido provenientes do processamento termomecânico apresentaram aumento do ângulo de contato para as amostras com apenas 5% de ocupação das superfícies com esferas. As concentrações de 10% de esferas depositadas provavelmente geraram distâncias entre as entidades decorativas inferiores àquelas adequadas para a formação dos bolsões de ar como previsto por Cassie-Baxter. Estes resultados comprovam a possibilidade de se alterar molhabilidade dos materiais (tornando-os mais hidrofóbicos) através da decoração das superfícies, mesmo com microcomponentes intrinsecamente hidrofílicos. O padrão topográfico fabricado pela distribuição aleatória das esferas ocas de vidro na superfície do amido seria responsável pela sustentação da gotícula de água. Como se tem que substrato é hidrofílico e absorveria rapidamente a gota de água, pode-se afirmar que o modelo de Wenzel não contempla o sistema, pois propõe o contato da gota com a superfície. O sistema estudado neste trabalho está mais de acordo com o modelo Cassie-Baxter, o qual prevê a sustentação plena da gota sem contato com o substrato, o que favorece um aumento do caráter hidrofóbico relativo da superfície da amostra.

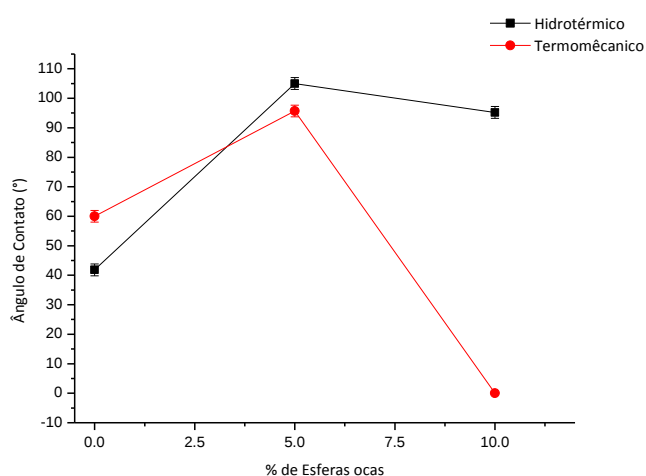


Figura 5.9: AC para substratos com deposição de esfera de oca de vidro em amido obtidos via hidrotérmica e termomecânica.

Na Fig. 5.10, é mostrada uma imagem construída a partir de espectros de infravermelho coletados ao longo da superfície de uma amostra de amido hidrotérmico contendo 5% de ocupação superficial com esferas ocas de vidro. Os diferentes padrões observados na superfície denotam os diferentes aspectos químicos em cada região, ou seja, sílica e amido, e permitem visualizar a presença e distância entre as esferas ocas depositadas.

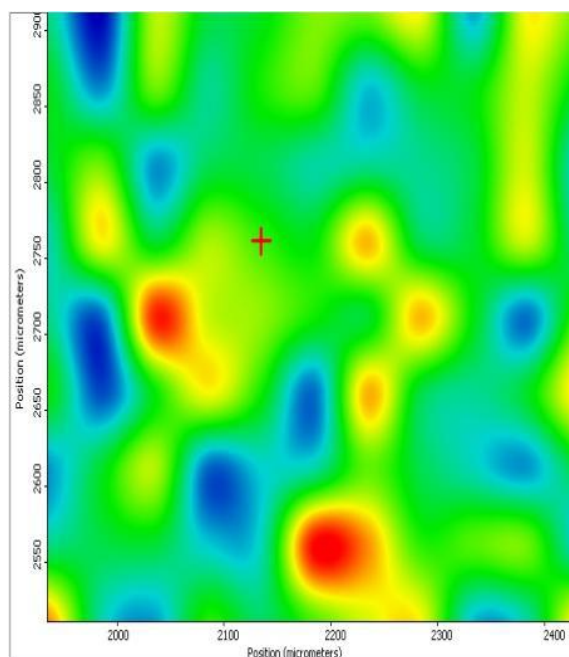


Figura 5.10: Microscopia de Infravermelho: superfície de amido hidrotérmico decorada com 5% de esferas ocas de sílica.

Os substratos com 25%, 50% e 75% apresentaram comportamento semelhante aos da superfície hidrotérmica, ou seja a distância entre as microesferas permitiu a sustentação da gota com a formação de bolsões de ar entre as fibras, acarretando no aumento de AC, e a diminuição de AC é notado, com o aumento da quantidade de microesferas ocas de vidro, visto que, quanto maior a quantidade de esferas utilizadas mais uniforme a camada sobre o substrato, tornando-se uma segunda camada, conforme apresentado na Fig. 5.11.

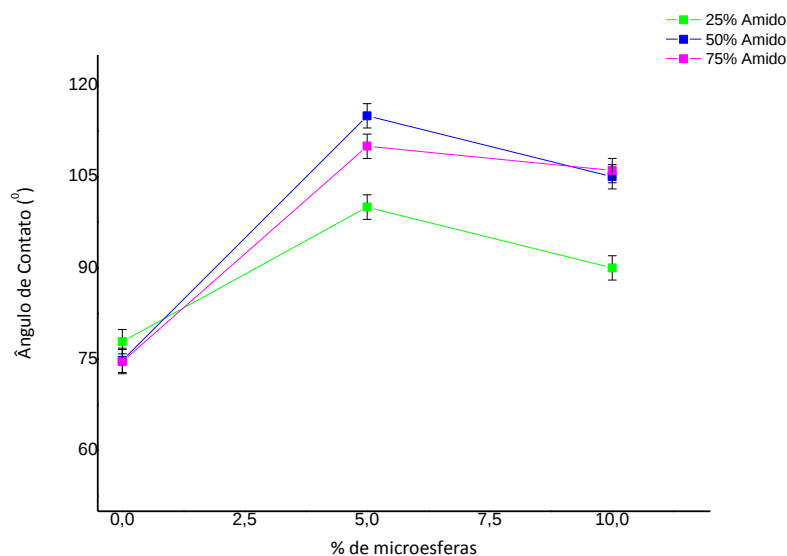


Figura 5.11: AC das microesferas de vidro com 25, 50 e 75% de amido.

5.2.4 Microesferas de 2 aminoetil poliestireno (MPS)

As MPS apresentaram microscopicamente uma imagem diferente do esperado. Inicialmente, esperava-se que as esferas ficassem numa disposição aleatória e de monocamada que formariam padrões topográficos para a sustentação da gota. Entretanto, as imagens de MEV (Figs. 5.12 a 5.15) mostraram a formação de microestruturas baseadas em regiões ricas em microesferas e regiões pobres nestas. Tal segregação deve ter ocorrido devido à baixa afinidade das microesferas com o substrato mais hidrofílico. As regiões ricas em microesferas também apresentaram uma textura devido a presença individual de cada esfera, o que acabou por gerar uma estrutura complexa com graus hierárquicos topográficos bem pronunciados. A presença de uma textura grosseira (formada pelos aglomerados de esferas) e uma textura mais refinada devido às esferas individualizadas em cada aglomerado em substratos de amido (obtidos via hidrotérmica, Fig 5.12 com aumento de 1000x, e termomecânica, Figs. 5.13 e 5.14) permitiu a medição de AC de 152° e 150°, respectivamente. Tal resultado caracteriza

superfícies super-hidrofóbicas. Baixos valores de histerese sugerem um ângulo de rolamento muito baixo para a água (o ângulo em que a gota vai rolar para fora da superfície) e essa propriedade é muito importante em algumas aplicações, tais como superfícies de autolimpeza e redução de arrasto. Já o alto valor desse ângulo de histerese, em casos extremos, pode resultar em o chamado estado *gecko*, onde uma gota de água adere à superfície e a esta pode ser invertida com a gota de água suspenso. Uma gota de água colocada sobre uma superfície pegajosa hidrofóbica terá um ângulo de contato muito alto, mas também vai aderir na superfície⁽²³⁾. No caso dos substratos de amido obtidos por via hidrotérmica e termomecânica com 10% de suas superfícies ocupadas por microesferas MPS, os ângulos de histerese foram 2,8° e 3,5°, respectivamente, que caracterizam uma superfície super-hidrofóbica com estado *autolimpante*.

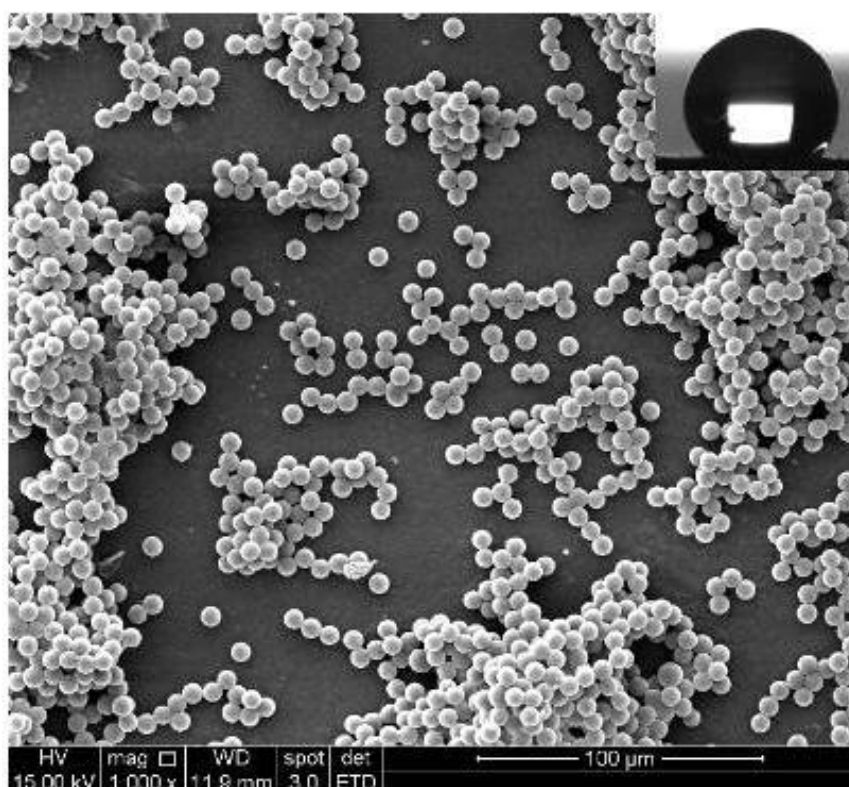


Figura 5.12: Imagem em MEV da amostra de amido hidrotérmico com 10% deposição de MPS com aumento de 1000 x.

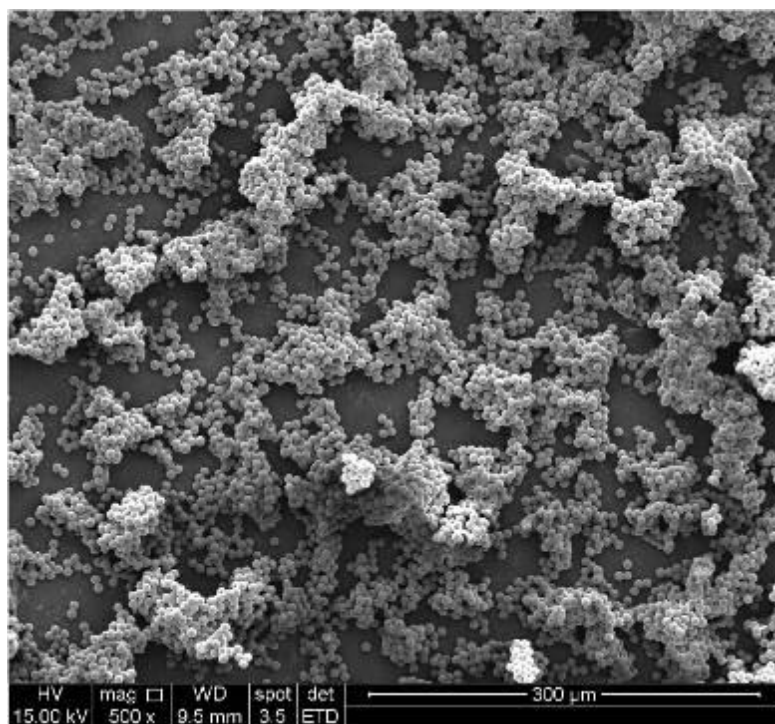


Figura 5.13: Imagem em MEV da amostra de amido termomecânico com 10% deposição de MPS com aumento de 500 x

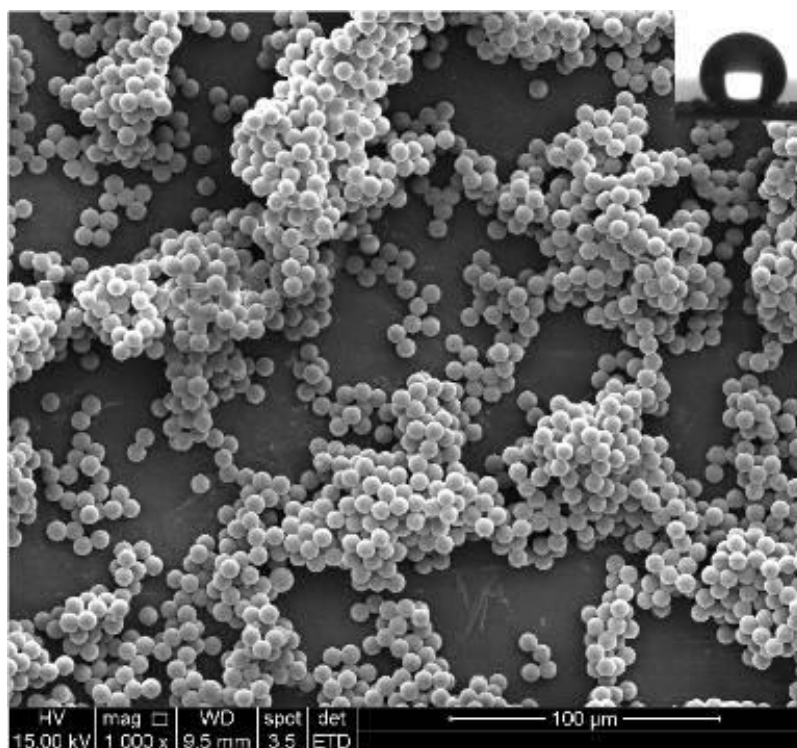
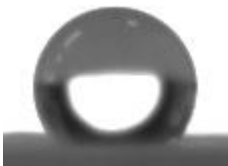


Figura 5.14: Imagem em MEV da amostra de amido termomecânico com 10% deposição de MPS com aumento de 1000 x

Os substratos com 25%, 50% e 75% de amido em polietileno com 10% de ocupação de superfícies por microesferas MPS apresentaram elevados valores de AC, bem como baixos valores de histerese do ângulo de contato (Tabela 6). Nestas situações, o baixo valor de histerese também pode atribuir à característica de autolimpeza da superfície.

Tabela 6: AC e histerese das blendas de amido contendo PEBD com 10% MPS

Substrato	AC (°)	Histerese (°)	Imagem da gota
25% Amido	150 ±2	2,2 ±0,5	
50% Amido	151 ±2	2,0±0,5	
75% Amido	148 ±3	2,5±0,5	

Os resultados derivados dos vários substratos mostraram que a presença de PEBD nas blendas não alterou significativamente os ângulos de contato, o que reforça a ideia de que os valores de AC são dominados pela estrutura topográfica das superfícies e não tanto pelas suas características químicas.

As amostras contendo 5% de microcomponentes apresentaram uma disposição menos hierárquica das microesferas que no caso das amostras com 10% de microesferas. Neste caso, Figs. 5.15 e Fig. 5.16, a distância entre os componentes não foi suficiente para a sustentação das gotas e os AC medidos apresentaram-se abaixo de 60°.

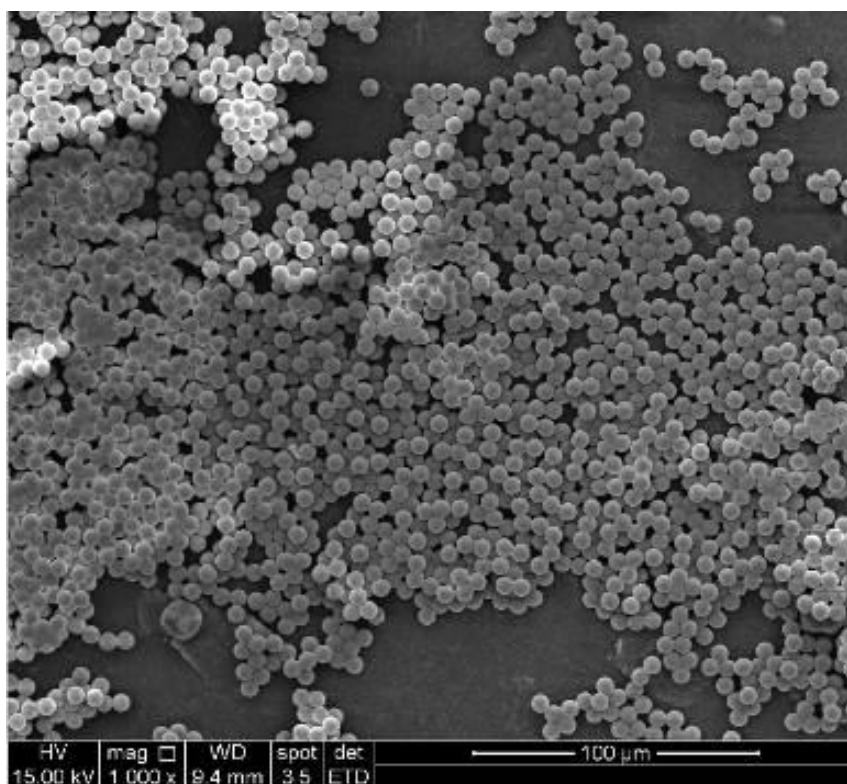


Figura 5.15: MEV do substrato amido puro processado termomecanicamente com 5% de MPS

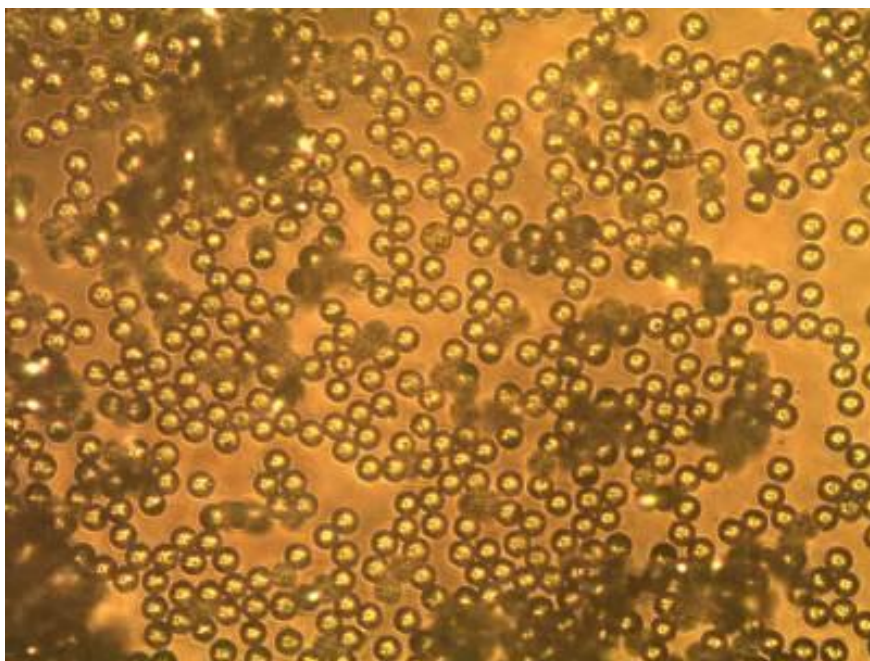
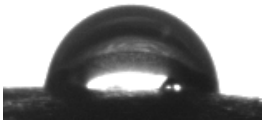
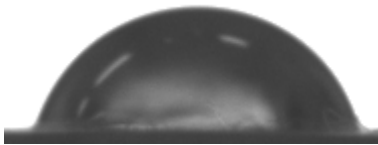


Figura 5.16: MO do substrato com 25% de amido e 5% de MPS

5.3 Nanofibras

Filmes puros e densos de PCL foram obtidos através do vazamento em moldes de soluções similares às usadas na eletrofiação. Filmes densos de PCL contendo os componentes reportados na Tabela 7 também foram preparados via vazamento. O AC destes filmes foi avaliado e os valores estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados de AC dos filmes vazados baseados em PCL.

Soluções	AC (°)	Imagens
PCL	48±1	
PCL + Sulfa	78±2	
PCL + Dexa	50±2	
PCL + PANI	45±2	
PCL + Vidro bioativo	78 ±1	

5.3.1 Nanofibras de PCL

Foram depositadas nanofibras obtidas por eletrofiação diretamente na superfície dos substratos. Com o objetivo de se criar diferentes padrões topográficos nas superfícies dos substratos, os tempos de deposição das nanofibras foram variados. Assim sendo,

substratos contendo fibras coletadas com dois, três, quatro e cinco minutos de eletrofiação foram obtidos. As Fig. 5.17 e 5.18 apresentam um comportamento similar ao já anotado por alguns autores ^(23,31), no qual se tem um aumento do ângulo de contato seguido por um decréscimo desse AC em função do tempo de deposição de nanofibras de PCL em substratos de amido (obtidos via termomecânica e hidrotérmica). Quanto maior o tempo de deposição das nanofibras, maior a densidade de fibras presentes no substrato e menor a distância entre as nanofibras. Distâncias menores entre nanofibras são menos aptas a suportarem as gotas de água, o que acaba resultando num grau de hidrofobia menor. O mesmo comportamento é observado nos substratos baseados nas blendas de amido e PEBD (Fig. 5.18). As diferenças em valores de AC observados podem ser associadas às variações de diâmetro das nanofibras produzidas. Maiores diâmetros das nanofibras, vistos nas Figuras 5.19 a 5.22, tendem a filmes contínuos com a redução do ângulo de contato, e alteração nas distâncias entre as nanofibras, o que impõe restrições na estabilização das gotas de água. Nota-se também uma tendência de redução do diâmetro das nanofibras com o tempo de deposição, já que a deposição progressiva das fibras poliméricas modifica as características elétricas do substrato. Esta redução no diâmetro pode gerar um aumento da distância entre as nanofibras e, conseqüentemente, maiores graus de hidrofobia.

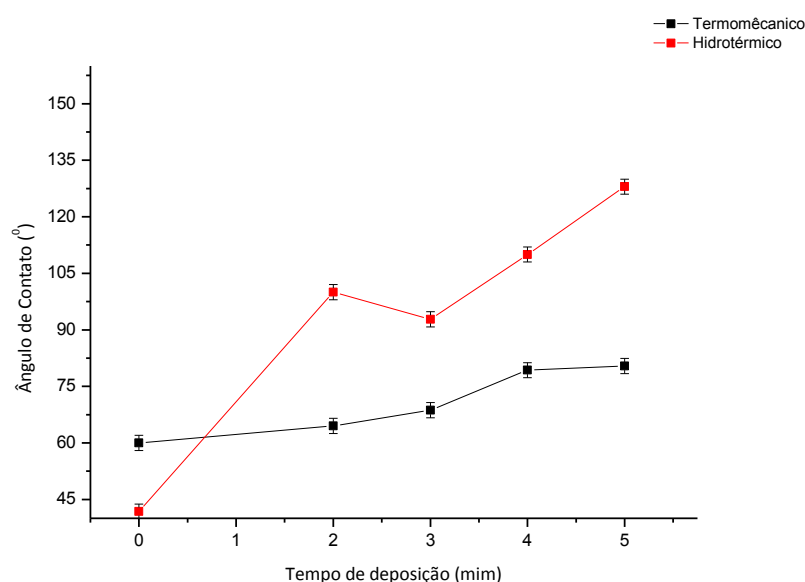


Figura 5.17: AC das nanofibras de PCL depositadas em substratos de amido obtido via termomecânica e hidrotérmica

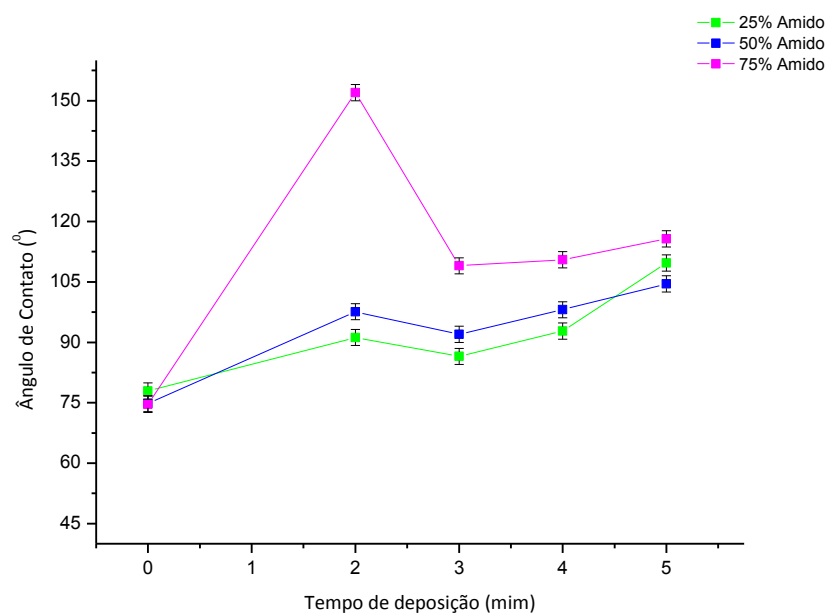


Figura 5.18: AC das nanofibras de PCL depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido em PEBD.

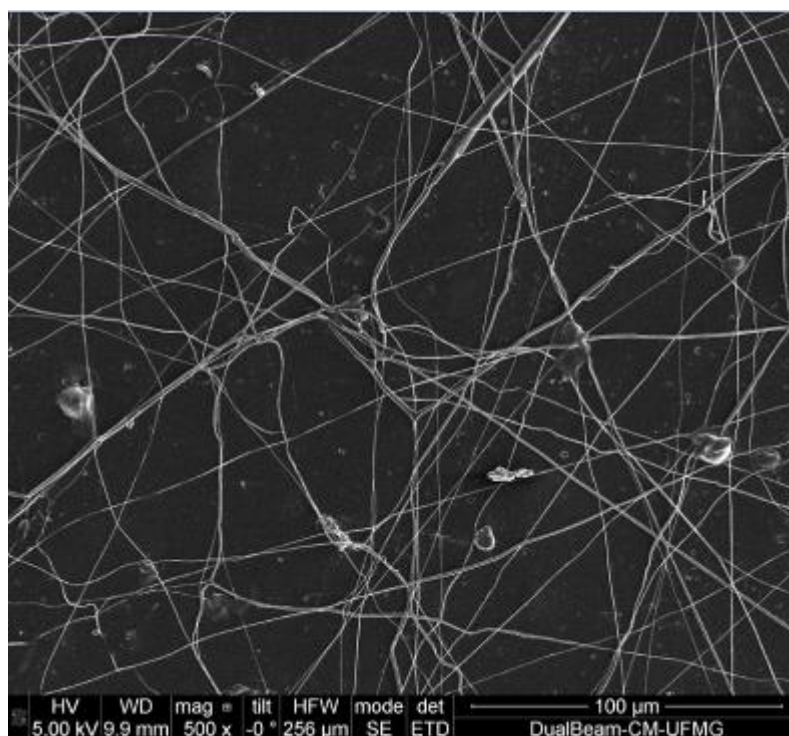


Figura 5.19: MEV do substrato contendo 25% de amido decorado com nanofibras de PCL com um tempo de deposição de 2 minutos

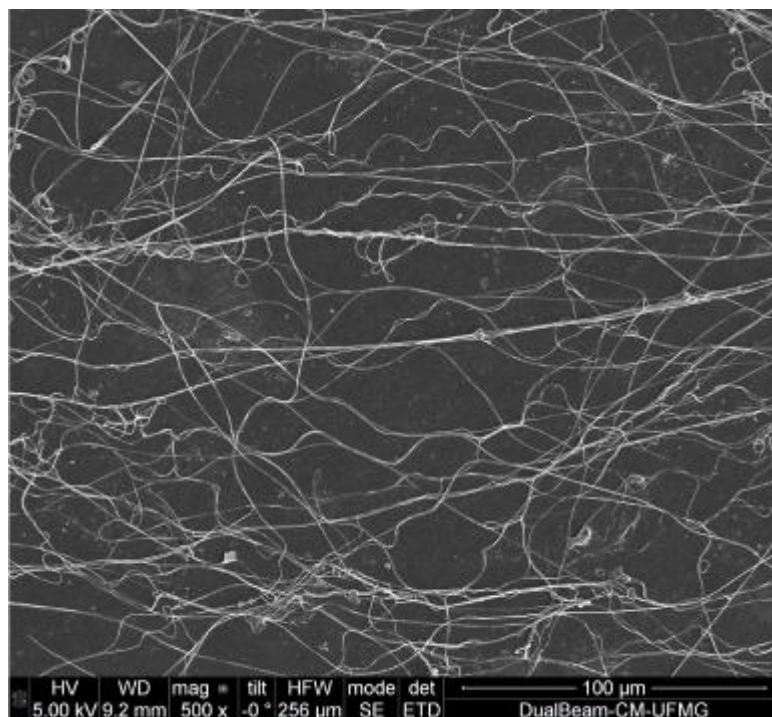


Figura 5.20: MEV do substrato de amido decorado com nanofibras de PCL com um tempo de deposição de 3 minutos

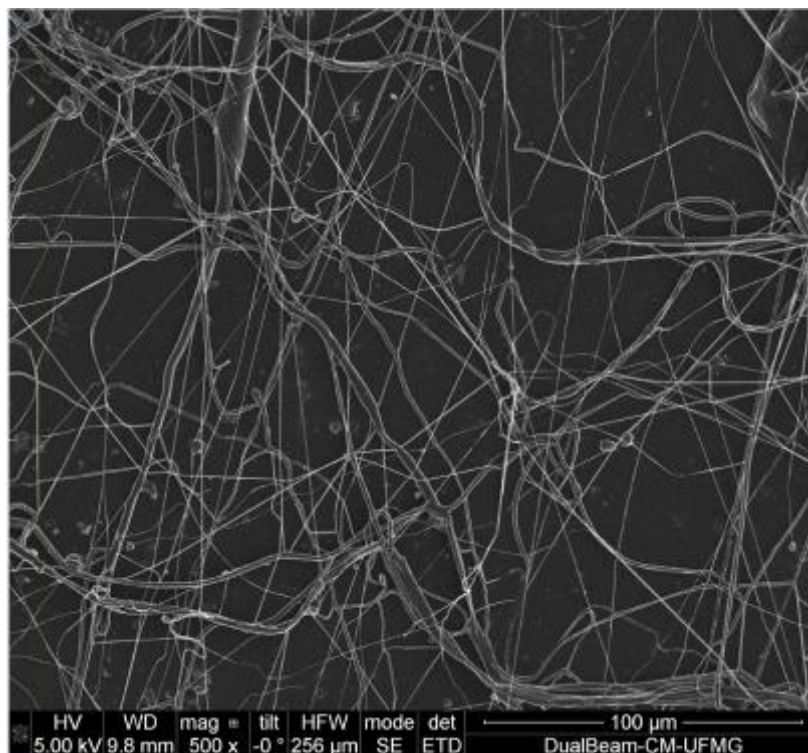


Figura 5.21: MEV do substrato contendo 25% de amido decorado com nanofibras de PCL com um tempo de deposição de 4 minutos

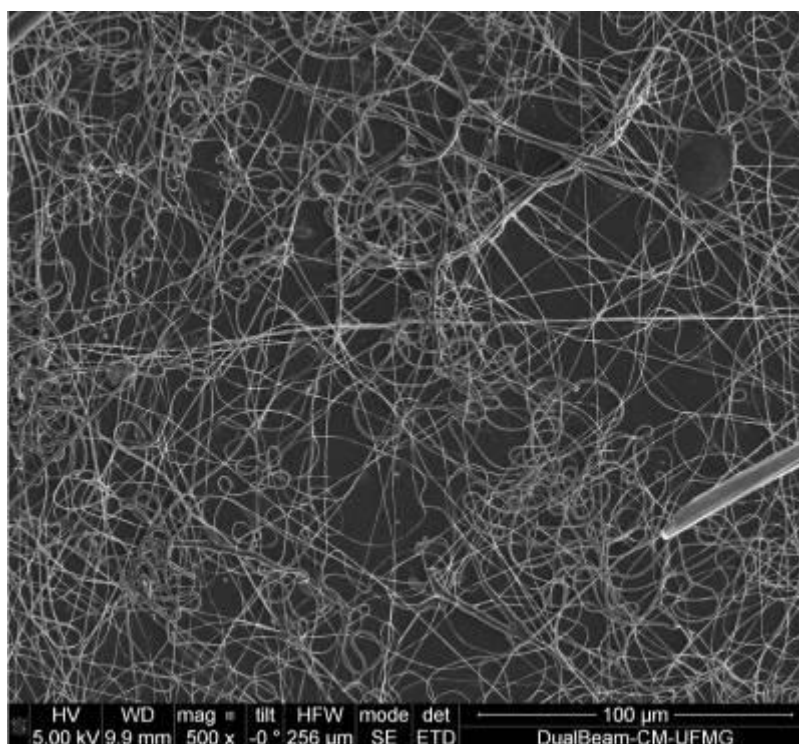


Figura 5.22: MEV do substrato contendo 75% de amido decorado com nanofibras de PCL com um tempo de deposição de 5 minutos

Os valores apresentados nas Fig. 5.23 – 5.26 para a histerese do ângulo de contato demonstram um valor baixo, apresentado anteriormente como o rolamento da gota sobre a superfície para o araste dos contaminantes ^(42,43). Nos substratos de amido obtido via hidrotérmica, e aqueles com 25% de amido em PEBD, não há praticamente alteração da histerese com o tempo de deposição.

Já, os substratos com 50 e 75% de amido apresentaram, além de baixos ângulos de histerese, uma tendência de redução da histerese e depois aumento desta com o tempo de deposição. Tal comportamento pode estar ligado, nos primeiros minutos de deposição, à maior proximidade da gota de água em relação ao substrato (a qual incrementaria a adesão desta em relação ao substrato a maior histerese) e ao aumento da densidade de nanofibras depositadas com o decorrer da eletrofiação que resultaria em distâncias mais curtas entre fibras e maiores graus de adesividade.

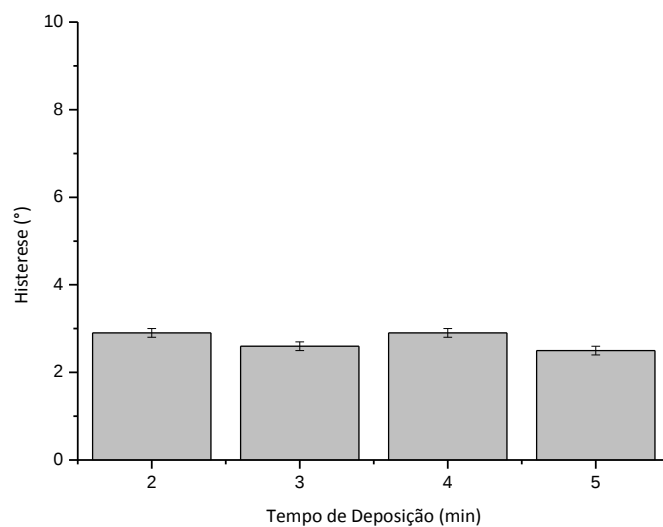


Figura 5.23: Histerese das nanofibras de PCL depositadas substratos de amido com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos

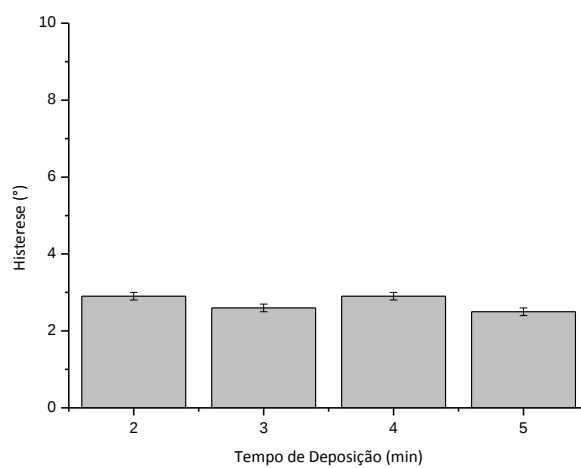


Figura 5.24: Histerese das nanofibras de PCL depositadas em substratos com 25% de amido em PEBD com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos

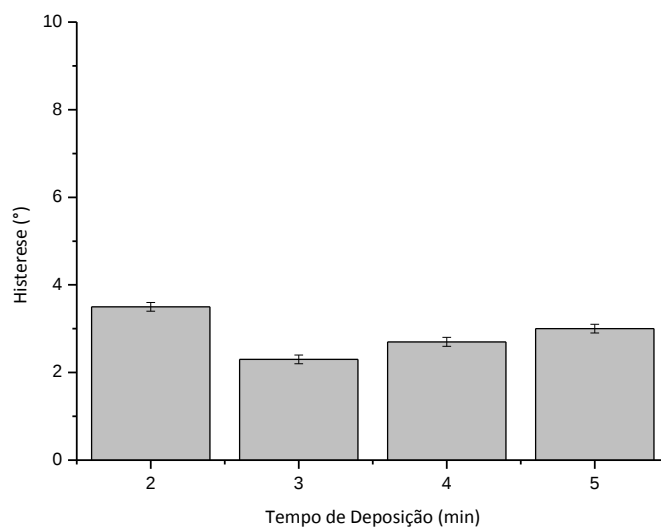


Figura 5.25: Histerese das nanofibras de PCL depositadas em substratos com 50% de amido em PEBD com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos

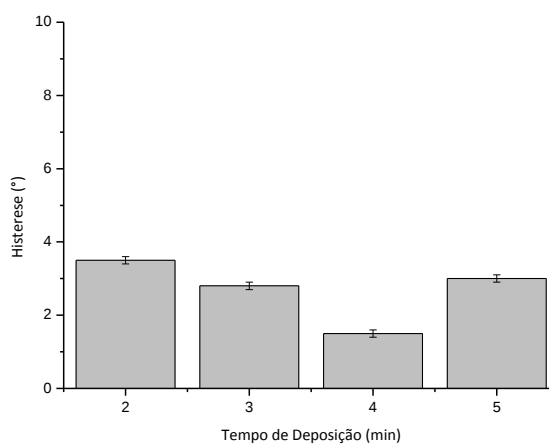


Figura 5.26: Histerese das nanofibras de PCL em substratos com 75% de amido em PEBD com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos

A Fig 5.27 mostra uma imagem de AFM da amostra de amido produzido via hidrotérmica, após dois minutos de deposição de nanofibras de PCL. É possível perceber a presença de micro e nano estruturas e de algumas regiões com aglomerados de fibras, o que também ajudou na decoração da superfície, na formação de vales que são ocupados por ar (atendendo à associação dos modelos Cassie-Baxter/Wenzel).

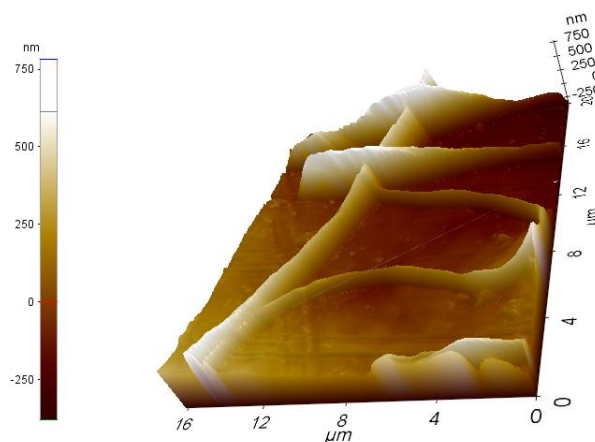


Figura 5.27: Imagem em AFM da amostra de amido preparado via hidrotérmica com 2 min de deposição de nanofibras de PCL

5.3.2 Nanofibras de PCL e dexametasona (PCL/DEXA)

A incorporação de dexametasona (um anti-inflamatório esteroide) às nanofibras de PCL, além de oferecer a possibilidade de criação de superfícies biologicamente ativas, propiciou uma redução no diâmetro das nanofibras e, como consequência, o aumento do AC nas superfícies com nanofibras depositadas, devido a um maior distanciamento entre elas. Em se tratando dos substratos de amido obtidos via termomecânica, a adição de DEXA aumentou consideravelmente os valores de AC conforme apresentados na Fig. 5.28, em todos os tempos de deposição (quando tais valores são comparados com aqueles para os sistemas com nanofibras de PCL puro). E, na mesma figura, apresentam-se também os AC para os substratos de amido obtidos via hidrotérmica que revelam também uma elevação no valor do ângulo de contato para um tempo de dois minutos de deposição. O comportamento mostrado na Fig. 5.28 também envolve um aumento pronunciado do ângulo de contato quando da deposição das primeiras camadas de nanofibras, devido à presença de uma topografia regular que se mostra útil para a sustentação de gotas de água. O prosseguimento da deposição das nanofibras leva à uma redução dos valores de AC (provavelmente devido à uma compactação das fibras e

redução das distâncias entre elas), seguido de uma nova tendência de aumento do ângulo de contato, como consequência da redução do diâmetro das nanofibras com a evolução do processo de eletrofiação.

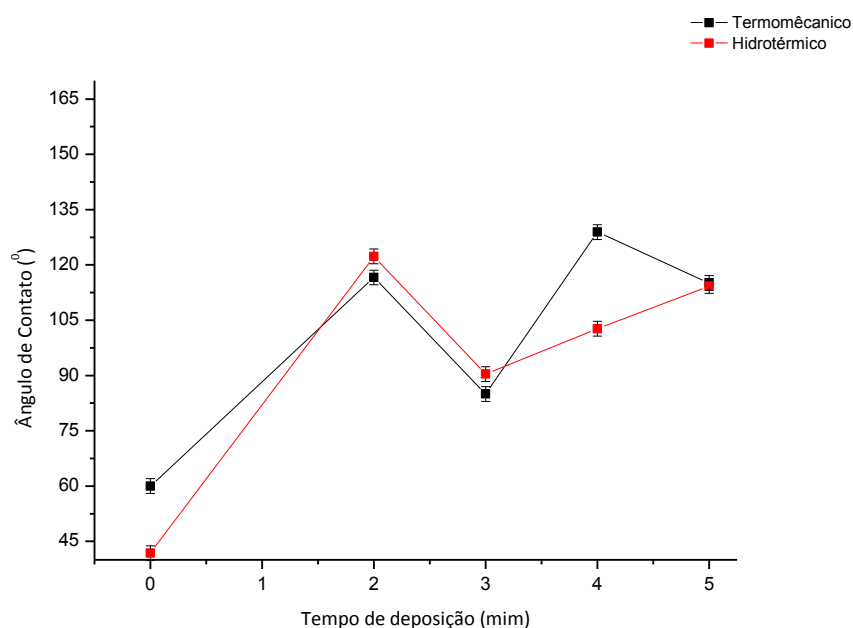


Figura 5.28: AC das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos de amido obtidos através de processamentos termomecânico e hidrotérmico

A Fig 5.29 apresenta os valores dos AC para os substratos das blendas entre amido e PEBD. Em relação à deposição das nanofibras de PCL puro nos mesmos tipos de substratos, as superfícies das amostras com 25% e 50% de amido apresentaram valores superiores para todos os tempos de deposição, caracterizando superfícies hidrofóbicas. Já a amostra com 75% apresentou uma diminuição deste valor.

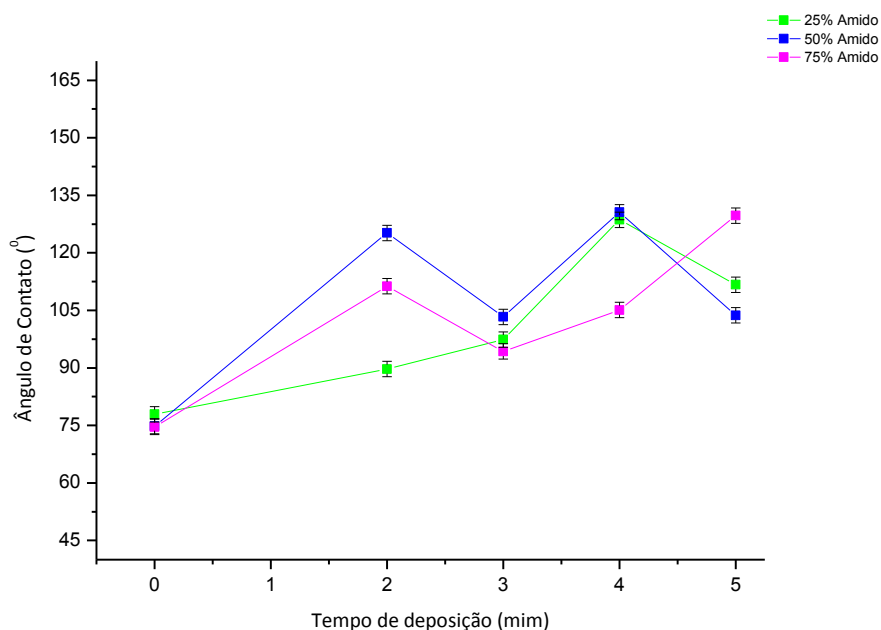


Figura 5.29: AC das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido em PEBD.

A evolução do AC em função do tempo de deposição se aproxima dos casos anteriores, ou seja:

1. Aumento do ângulo de contato com a deposição inicial das nanofibras, devido à criação de uma superfície texturizada que apresentada as características preconizadas pelo modelo de Cassie-Baxter para a sustentação de gotas de água pela presença de bolsões de ar;
2. Redução do AC para tempos de deposição em torno de 3 minutos, como resultado de uma maior compactação das nanofibras na superfície dos substratos;
3. Novo aumento progressivo do ângulo de contato para tempos deposição mais elevados como consequência de um refinamento do diâmetro das nanofibras com a evolução e estabilização do processo de eletrofiação. Tal diminuição do diâmetro das nanofibras pode aumentar a distância entre elas e mesmo criar padrões dimensionais hierárquicos (ou seja, como regiões topograficamente mais refinadas e outras mais grosseiras);

4. Para alguns sistemas: observa-se uma redução subsequente de AC para tempos de deposição de 5 minutos, devido à ocupação plena das superfícies por nanofibras.

As questões relatadas acima são ilustradas nas Figs. 5.30 a 5.33, incluindo a percepção da presença de superfícies com grande concentração de nanofibras após 5 minutos de deposição (Figs. 5.33 e 5.34).

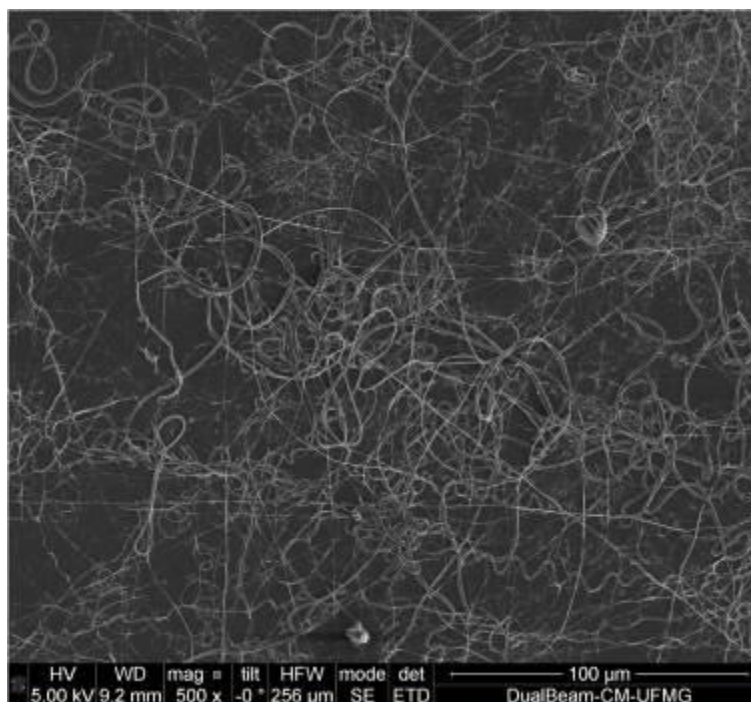


Figura 5.30: MEV do substrato de amido obtido via hidromecânica decorado com PCL/DEXA com um tempo de deposição de 2 minutos

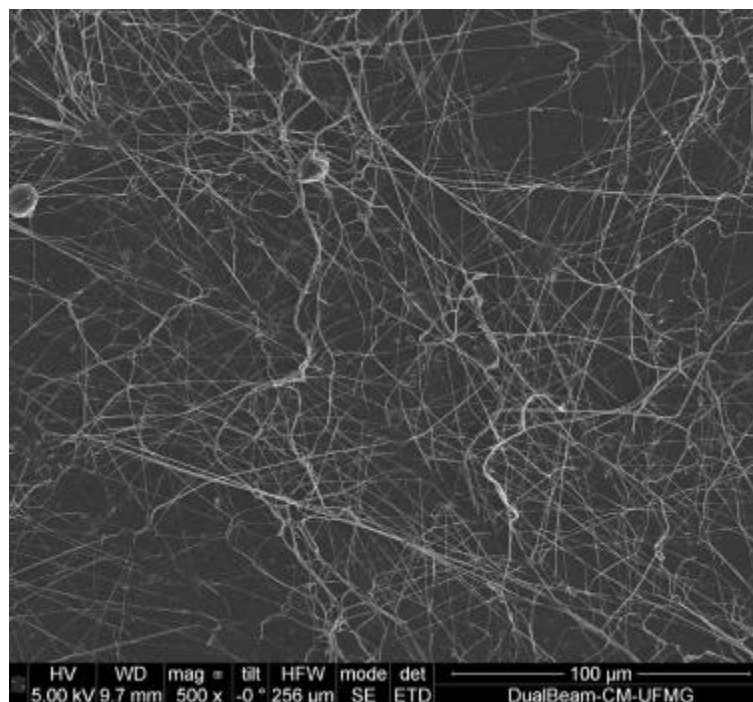


Figura 5.31: MEV do substrato contendo 25% de amido decorado com PCL/DEXA com um tempo de deposição de 3 minutos

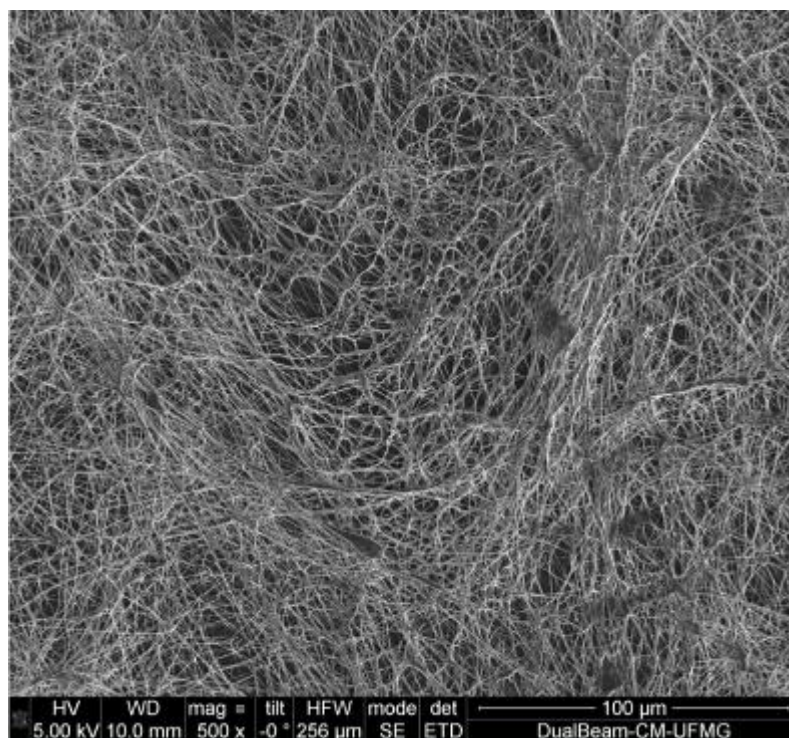


Figura 5.32: MEV do substrato contendo 50% de amido decorado com PCL/DEXA com um tempo de deposição de 5 minutos

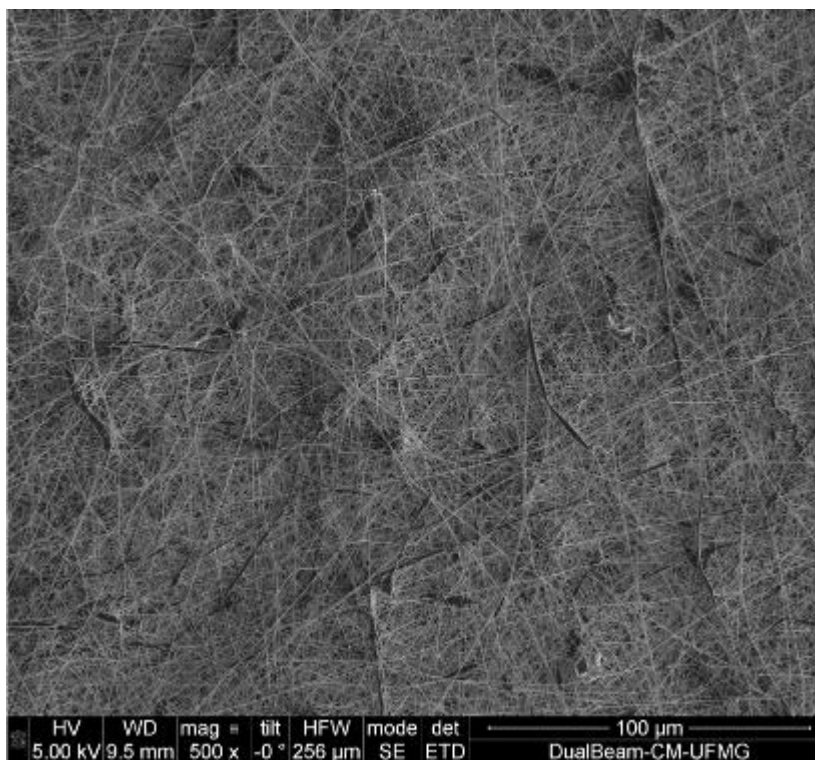


Figura 5.33: MEV do substrato contendo 25% de amido decorado com PCL/DEXA com um tempo de deposição de 5 minutos

Para todos os substratos e tempos de deposição de nanofibras de PCL com dexametasona estudados, a histerese do ângulo de contato apresentou baixos valores (sempre abaixo de 5°) – Figs. 5.34 a 5.38 – que caracterizam superfícies com baixa adesividade e alta capacidade de comportamento autolimpante. Os gráficos das Figs. 5.36 a 5.40 sugerem uma tendência de menores histereses para tempos de deposição que apresentaram mais elevados ângulos de contato.

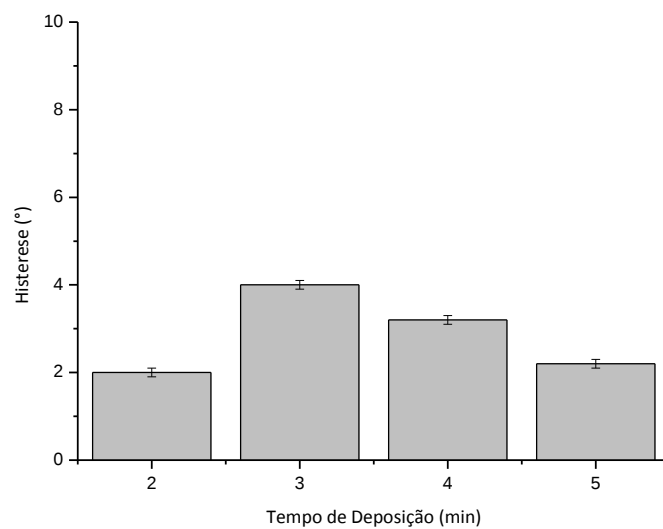


Figura 5.34: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos de amido obtido via hidrotérmica com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

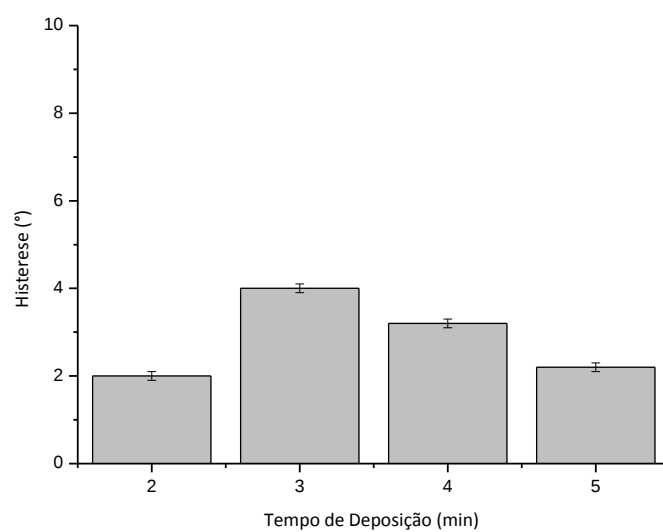


Figura 5.35: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos de amido obtido através de processamento termomecânico com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos

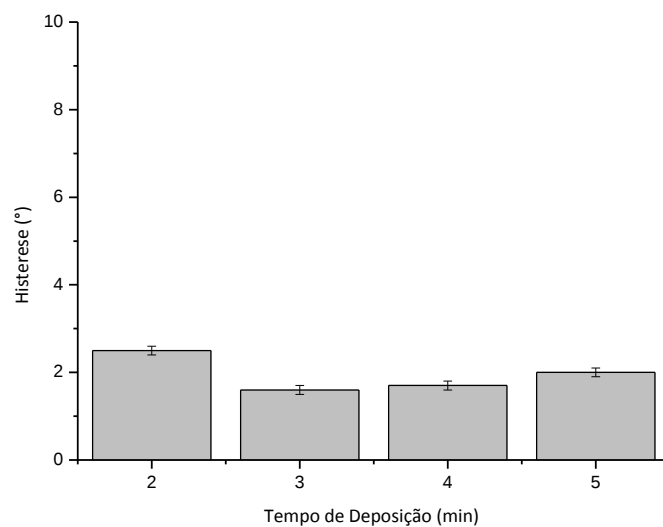


Figura 5.36: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos com 25% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos

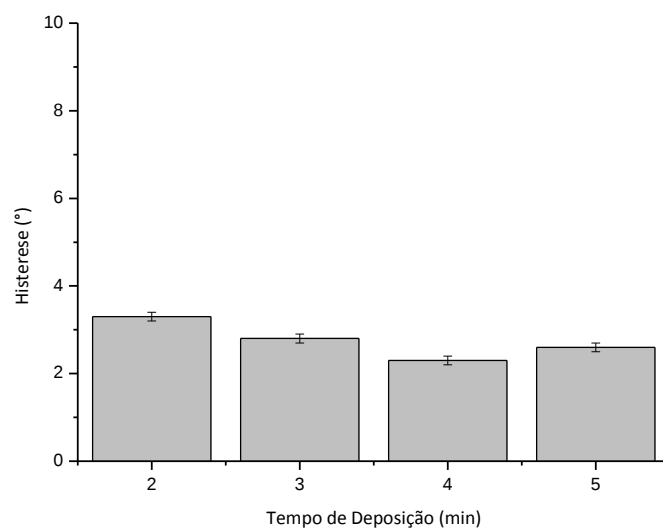


Figura 5.37: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos com 50% amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos

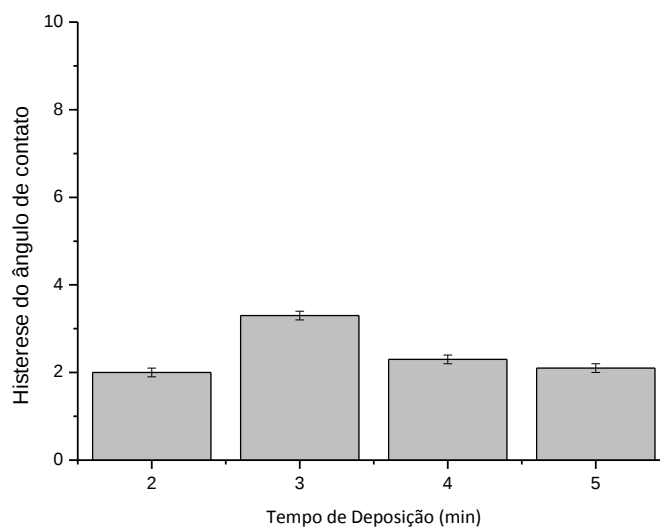


Figura 5.38: Histerese das nanofibras de PCL/DEXA depositadas em substratos com 75% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos

O espectro de FTIR da dexametasona possui bandas de absorção no infravermelho características que são: $3000\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ associadas aos grupos CH_2 ; $1750\text{--}1720\text{cm}^{-1}$ e 1659cm^{-1} associadas aos grupos carbonila de éster e cetona alifáticos respectivamente; $\sim 896\text{cm}^{-1}$ devido ao estiramento axial do grupo $\text{C-F}^{(44)}$. A Fig.5.39a apresenta os espectros de infravermelho (FTIR) para a amostra de nanofibras de PCL, que correspondem as bandas de absorção no infravermelho em 2949cm^{-1} e 2865cm^{-1} . A Fig. 5.39b exhibe as bandas de absorção em 1659cm^{-1} e 896cm^{-1} que identificam a presença e a preservação do aspecto químico da dexametasona incorporada nas nanofibras de PCL.

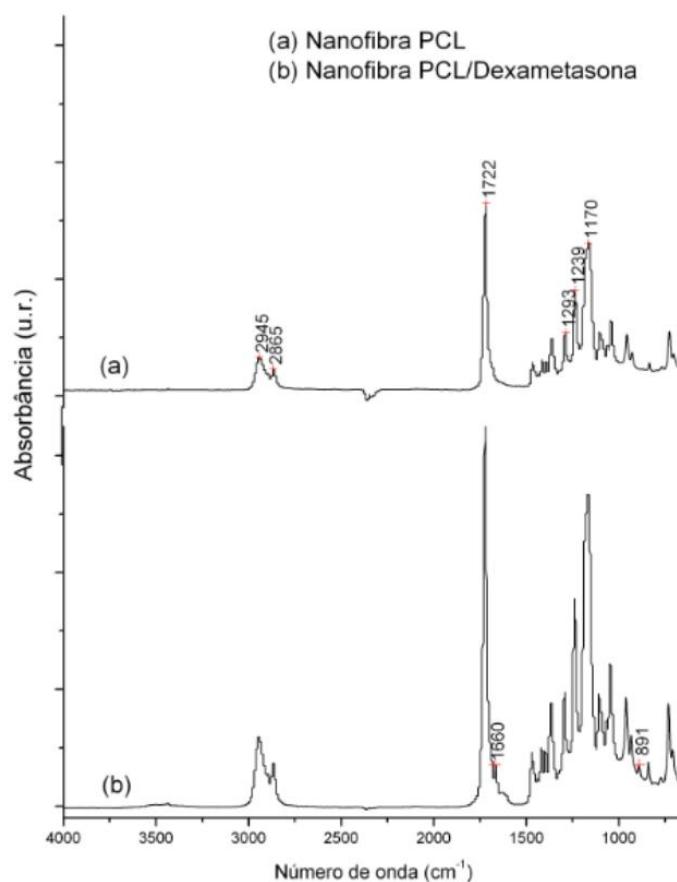


Figura 5.39: Espectros de FTIR no modo ATR para (a) nanofibras de PCL e (b) para as nanofibras de PCL/Dexametasona.

5.3.3 Nanofibras de PCL e sulfadiazina de prata (PCL/SULFA)

A incorporação da sulfadiazina de prata às nanofibras de PCL depositadas na superfície dos polímeros biodegradáveis pode também gerar superfícies biologicamente ativas com características bactericidas. Além disso, a presença da sulfadiazina de prata também se mostrou útil em diminuir o diâmetro das fibras e em incrementar os valores de AC dos sistemas. De acordo com os resultados apresentados, a adição de sulfadiazina de prata favoreceu, em todos os casos, a ampliação das características hidrofóbicas das superfícies. No caso das superfícies referentes ao substrato de amido obtido via termomecânica, e com dois minutos de deposição das nanofibras de PCL com

sulfadiazina de prata, observou-se uma superfície super-hidrofóbica, Fig. 5.40, ou seja, com ângulos de contato superiores a 150° . A evolução do processo de deposição das nanofibras via eletrofiação, como ocorrido em outros casos, mostrou, na mesma figura, uma redução de valores de AC (devido à compactação de fibras de mais elevado diâmetro), seguido de novo aumento de AC, como consequência de um refinamento do diâmetro das nanofibras e de uma mais uniforme deposição. Em comparação com as nanofibras de PCL puro e com DEXA depositadas em substratos de amido, a adição de SULFA permitiu maiores valores de AC.

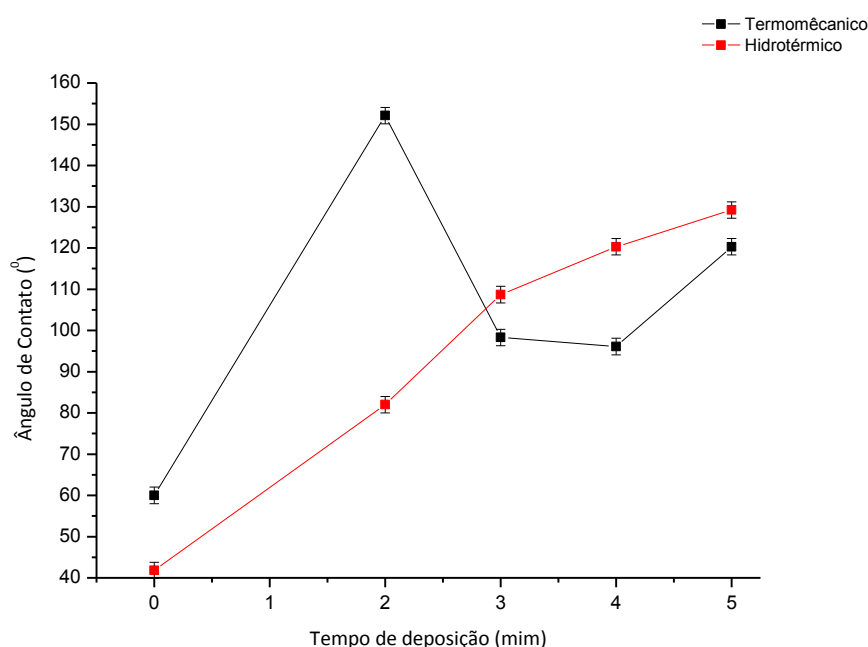


Figura 5.40: AC das nanofibras de PCL/SULFA dos substratos de amido obtidos pelos métodos termomecânico e hidrotérmico.

No caso dos substratos de amido obtido via hidrotérmica, assim como alguns substratos baseados em blendas de amido e PEBD (Fig. 5.41), os AC encontrados tendem a aumentar de forma progressiva com o tempo de deposição. Este comportamento sugere que a presença da sulfadiazina de prata altera as características de espinabilidade do sistema (provavelmente aumentando a condutividade elétrica), favorecendo a

estabilização mais precoce do processo de eletrofiação e a produção de nanofibras mais refinadas e melhor distribuídas pelos substratos.

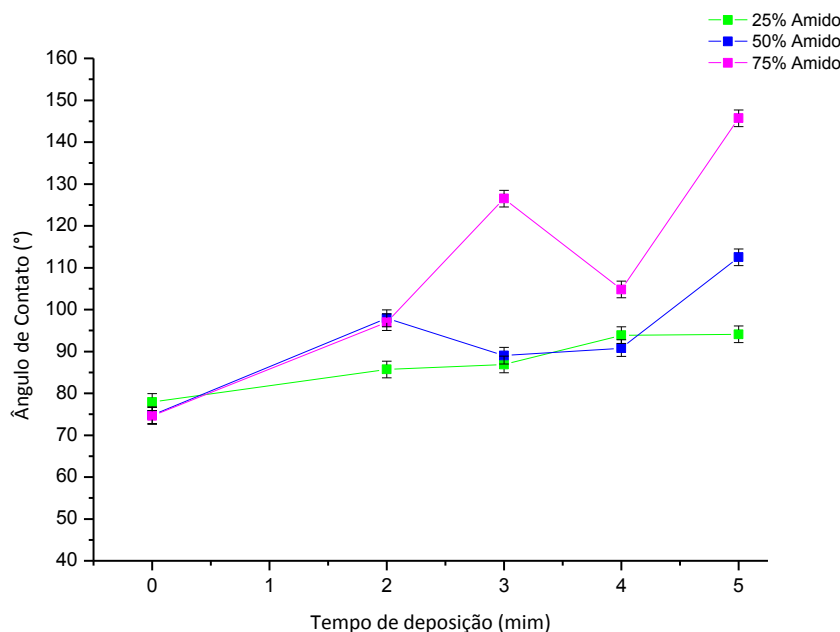


Figura 5.41: AC das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido.

As imagens de MEV apresentadas nas Fig. 5.42-5.45 mostram a distribuição das nanofibras PCL/SULFA sobre substratos de amido produzidos pelo método termomecânico. Pode-se observar fibras com uma maior espessura para os tempos de 2, 3 e 4 minutos. Estas imagens permitem a aplicação dos modelos combinados de Cassie-Baxter/Wenzel, visualizados pelo espaçamento entre as nanofibras capaz de definir espaço suficiente para acumular ar e ajudar as nanofibras na sustentação da gota de água. Pode ser observado novamente que na medida em que o tempo de deposição aumenta, o diâmetro das fibras diminui. Isso se dá pela estabilidade que o sistema adquire com o tempo, visto que é aplicada uma diferença de tensão durante a produção destas nanofibras que exige equilíbrio, logo as nanofibras mais espessas são as produzidas inicialmente.

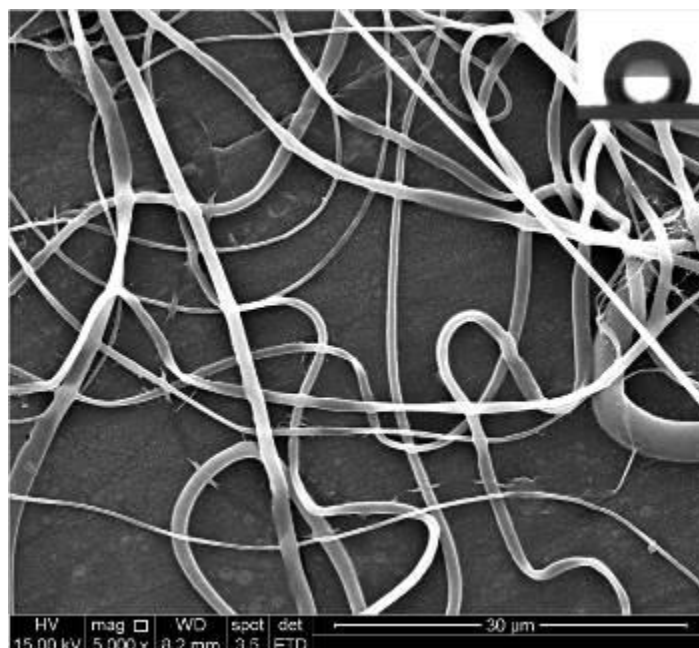


Figura 5.42: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 2 min de deposição de nanofibras de PCL/SULFA.

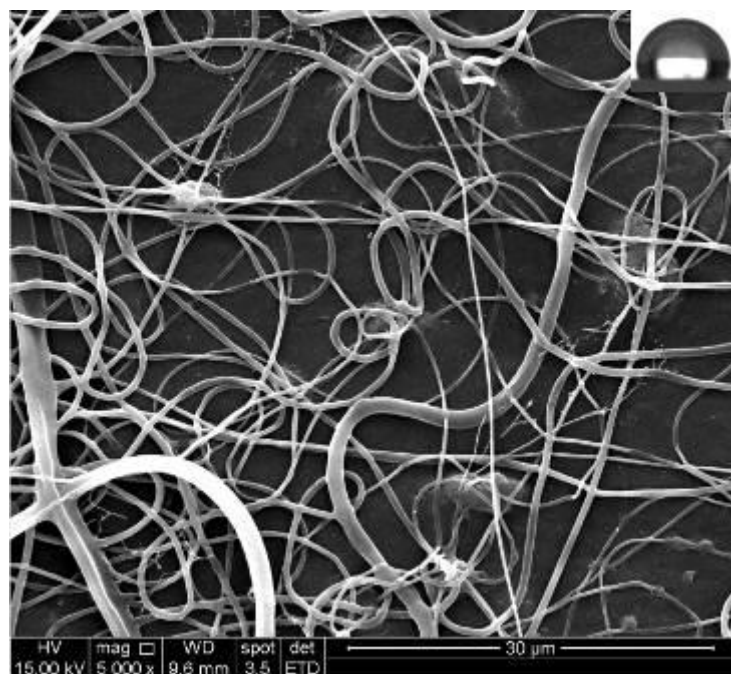


Figura 5.43: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 3 min de deposição de nanofibras de PCL/SULFA.

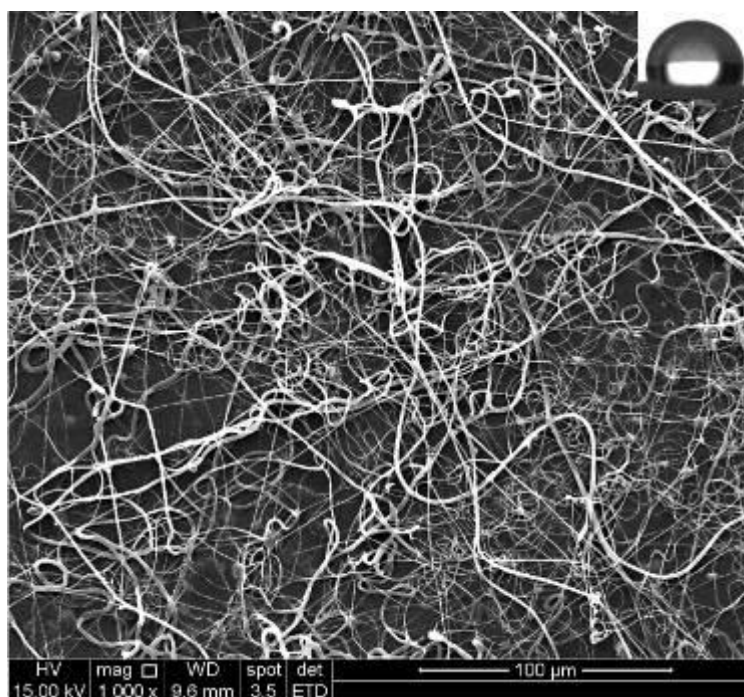


Figura 5.44: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 4 min de deposição de nanofibras de PCL/SULFA.

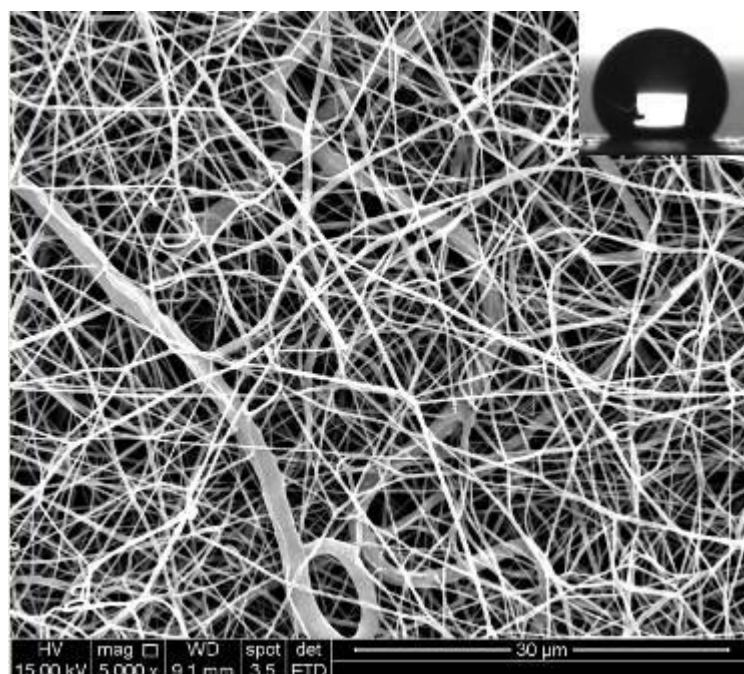


Figura 5.45: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 5 min de deposição de nanofibras de PCL/SULFA.

As superfícies decoradas com nanofibras de PCL contendo sulfadiazina de prata também apresentaram baixos valores de histerese do ângulo de contato (abaixo de 5° praticamente independente dos tipos de substratos e tempos de deposição, Figs. 5.46 a 5.50). Estes resultados indicam que a topografia/química das superfícies modificadas favorece baixos graus de adesividade em relação à gotas de água que são ideais para o comportamento autolimpante.

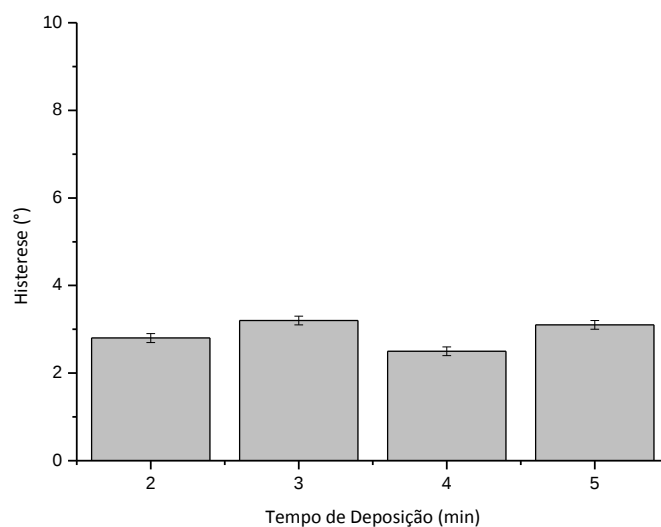


Figura 5.46: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos de amido derivado de processamento termomecânico com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

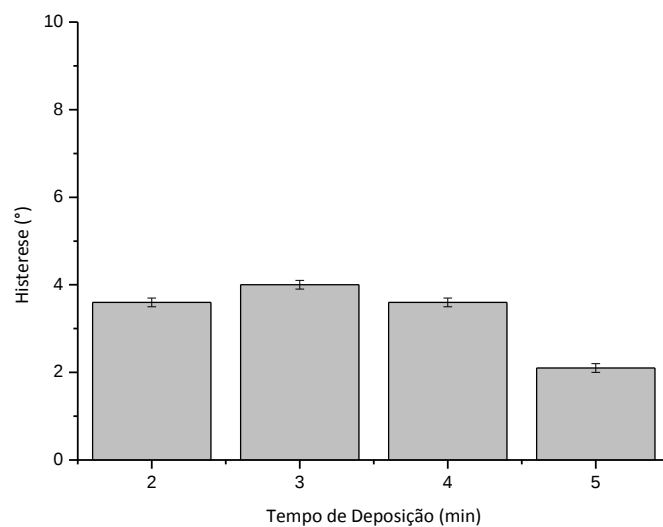


Figura 5.47: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos de amido produzido pelo método hidrotérmico com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

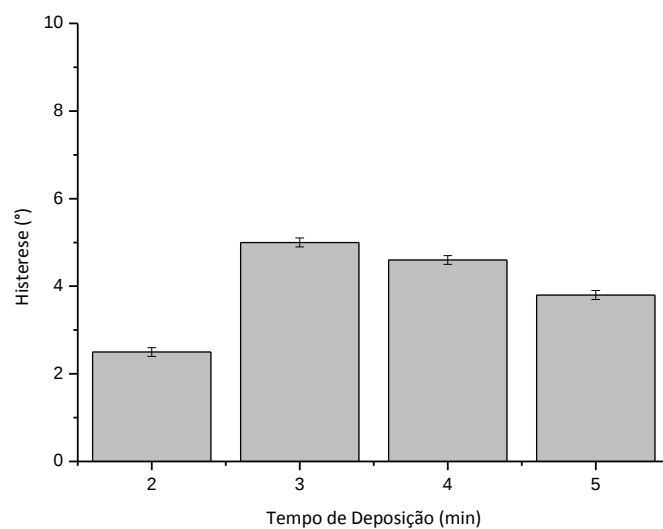


Figura 5.48: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos com 25% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

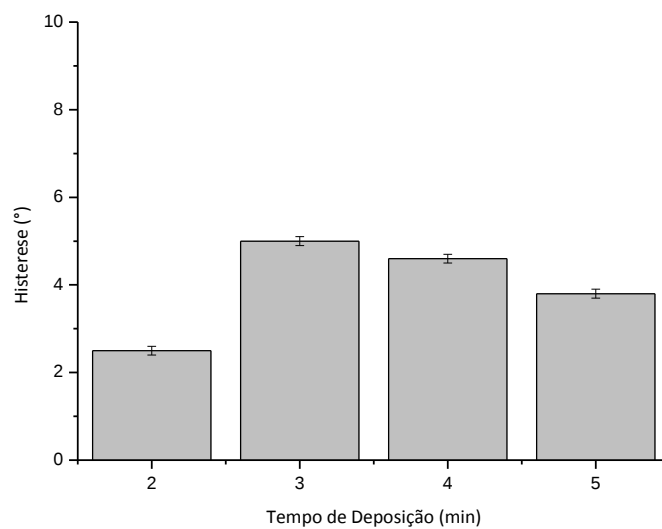


Figura 5.49: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos com 50% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

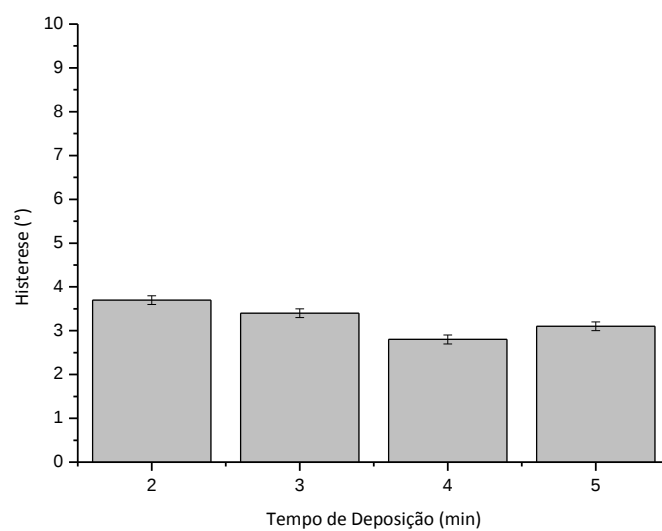


Figura 5.50: Histerese das nanofibras de PCL/SULFA depositadas em substratos com 75% de amido com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

Bandas típicas de absorção no infravermelho reportadas para o PCL e identificadas na Fig. 5.51a são: 2949cm^{-1} e 2865cm^{-1} estiramento assimétrico e simétrico de CH_2 respectivamente; 1727cm^{-1} estiramento da carbonila; 1293cm^{-1} estiramento C-O e C-C na fase cristalina; 1240cm^{-1} estiramento assimétrico COC; 1170cm^{-1} estiramento simétrico COC ⁽⁴⁵⁾. A banda 1293cm^{-1} é atribuída à fase cristalina e sua intensidade pode avaliar as alterações de cristalinidade nas nanofibras de PCL incorporadas com o fármaco. O espectro de FTIR da sulfadiazina de prata possui bandas características em 1549 e 837cm^{-1} associadas à vibração da ligação C=C do anel pirimidínico e do anel aromático *para* substituído e a banda em 1597cm^{-1} associada à deformação vibracional da estrutura fenólica conjugada ao grupo NH_2 ⁽⁴⁶⁾. As bandas de absorção em 1597 , 1549 e 839cm^{-1} na Fig. 5.51b identificam a presença a sulfadiazina de prata incorporada nas nanofibras de PCL sugestionando que o aspecto químico do fármaco foi preservado durante a eletrofiação.

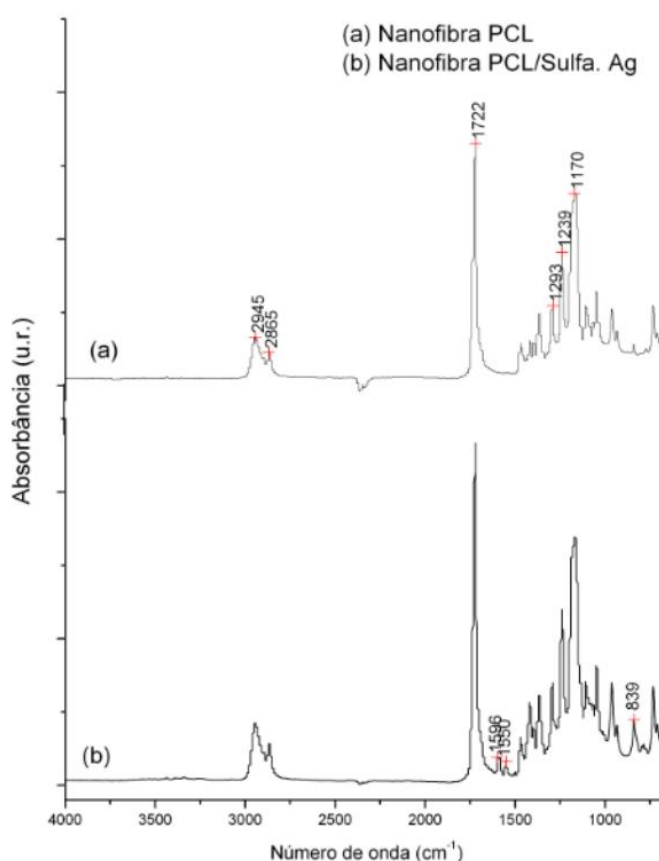


Figura 5.51 – Espectros na região do infravermelho para as amostras (a) de nanofibras de PCL e (b) para as nanofibras de PCL/Sulfadiazina de prata (b).

5.3.4 Nanofibras de PCL contendo polianilina (PANI)

A adição de polianilina nas nanofibras possibilita a criação de superfícies eletroativas, já que a polianilina é um polímero condutor e sensível ao pH. Assim sendo, a presença de polianilina nas superfícies de polímeros naturais e biodegradáveis pode resultar em superfícies com comportamento eletrônico especial que pode ser útil na produção de sensores e embalagens “inteligentes”. A deposição das nanofibras de PCL contendo PANI reproduziu o comportamento de AC observado em outros sistemas, ou seja: aumento do ângulo de contato nos primeiros momentos da deposição das nanofibras (atingindo valores próximos de 150°) tanto em substratos de amido quanto das blendas (Figs. 5.52 e 5.53), como consequência da presença de uma topografia com elementos espaçados o suficiente para permitir a sustentação das gotas de água - modelos de Cassie-Baxter/Wenzel). O prosseguimento do processo de deposição levou a uma grande concentração de nanofibras nas superfícies com a redução entre as distâncias de sustentação das gotas.

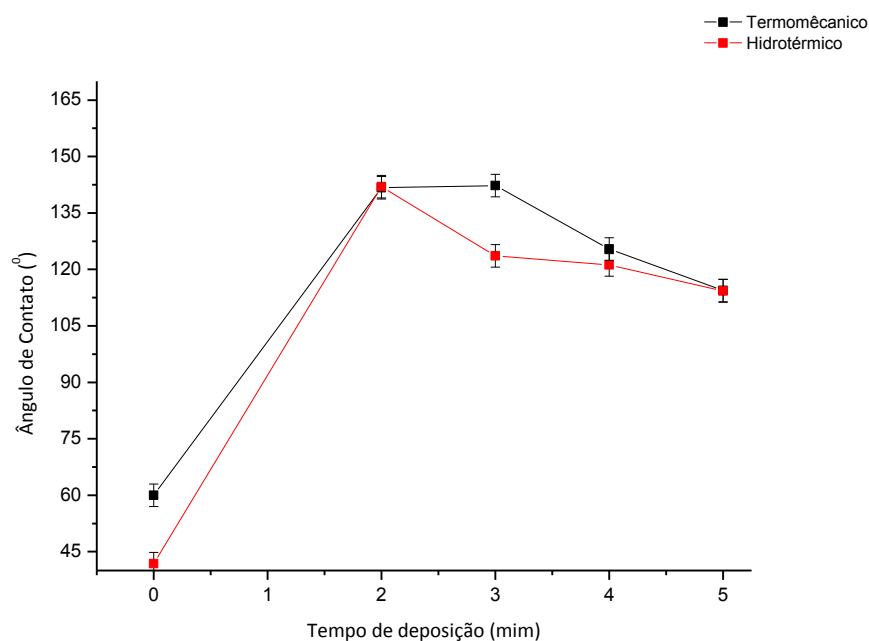


Figura 5.52: AC das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos de amido produzido pelos métodos termomecânico e hidrotérmico.

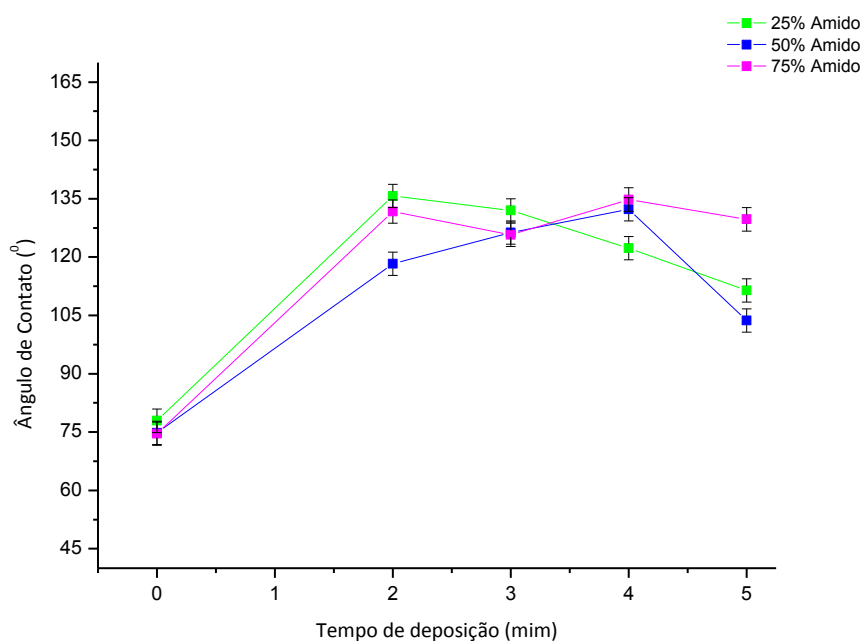


Figura 5.53: AC das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido.

A presença da polianilina nas nanofibras provavelmente aumentou a condutividade elétrica das soluções de PCL, com a consequente produção de nanofibras com menores e mais uniformes diâmetros, como pode ser visto nas Figuras 5.54 a 5.57.

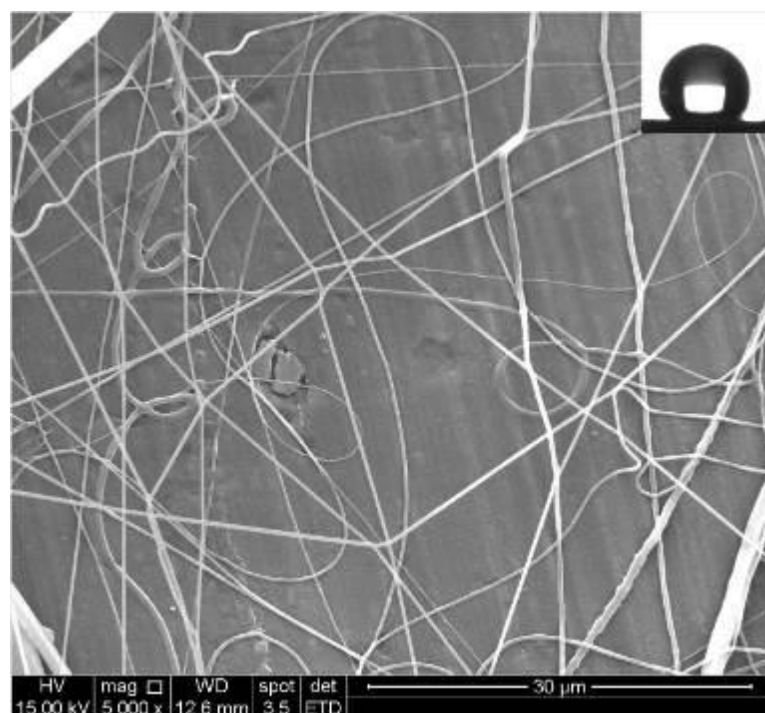


Figura 5.54: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 2 min de deposição de nanofibras de PCL/PANI.

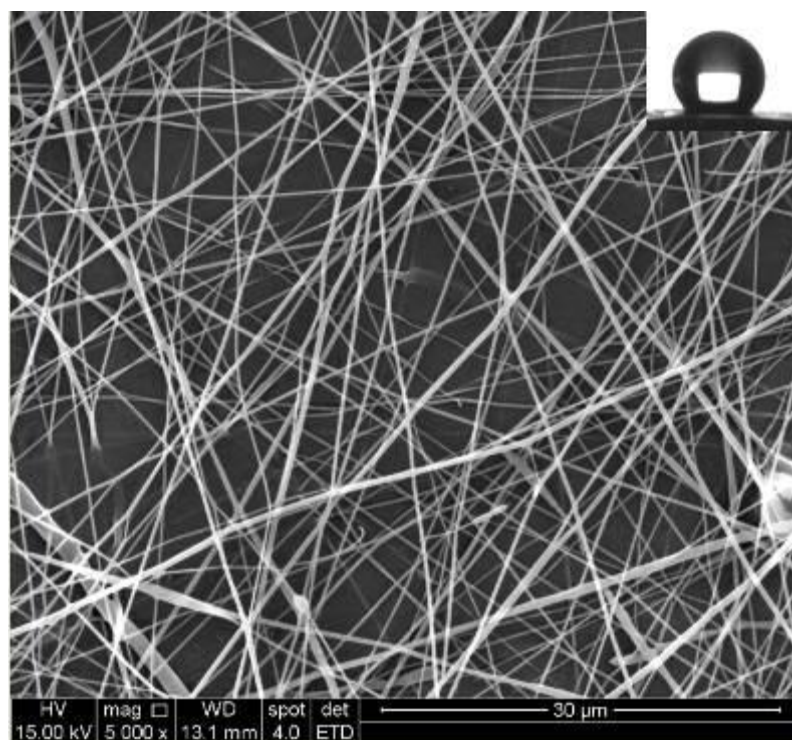


Figura 5.55: Imagem de MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 3 min de deposição de nanofibras de PCL/PANI.

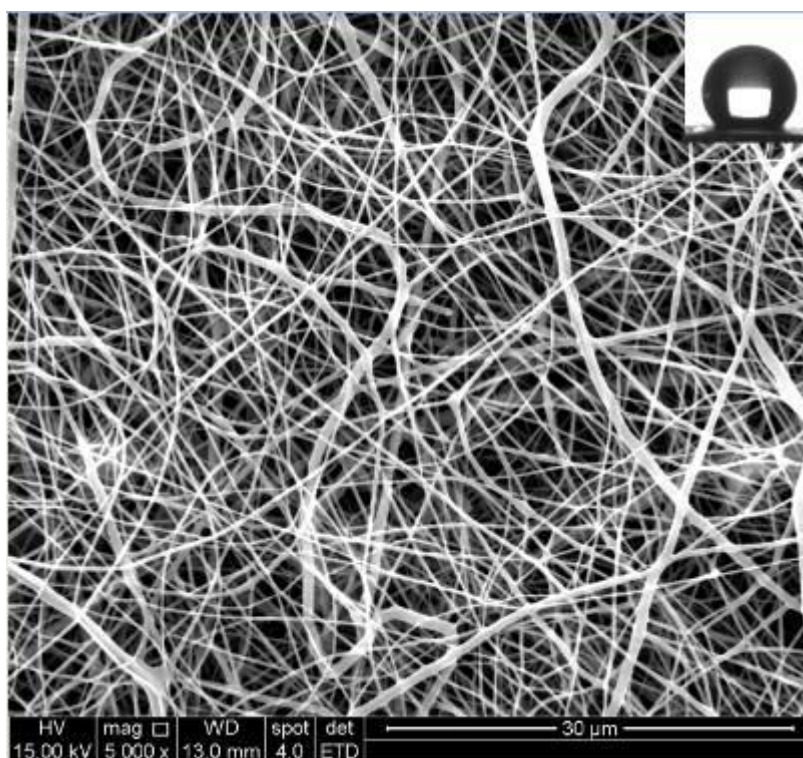


Figura 5.56: Imagem de MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 4 min de deposição de nanofibras de PCL/PANI.

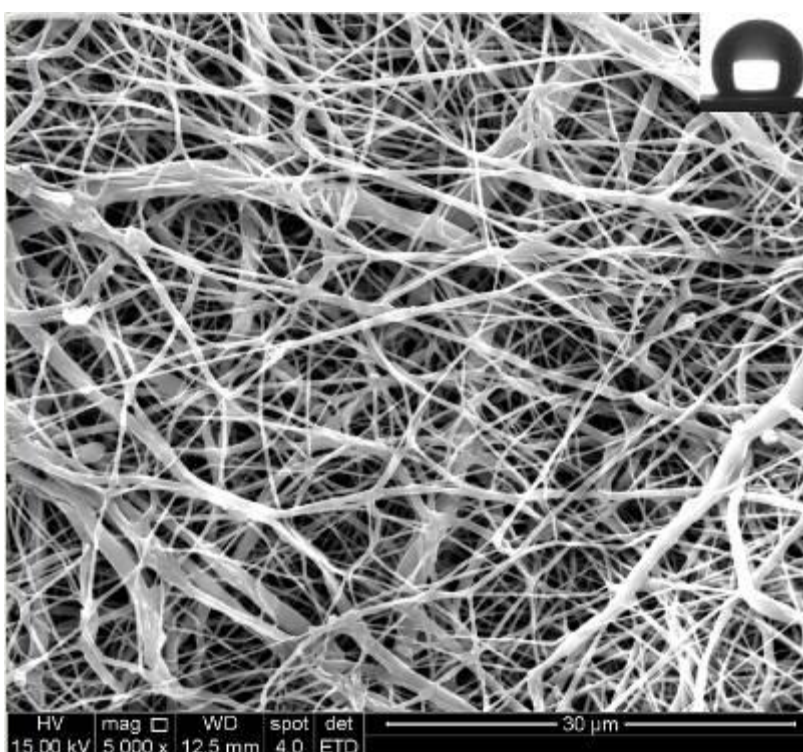


Figura 5.57: Imagem em MEV da amostra de amido obtido via termomecânica com 5 min de deposição de nanofibras de PCL/PANI.

Para as nanofibras de PCL com polianilina, baixos valores de histerese do ângulo de contato também foram encontrados. Tais valores de histerese se mostraram pouco variáveis em relação aos diferentes tipos de substratos e tempos de deposição, como mostrado nas Figs. 4.58-5.62.

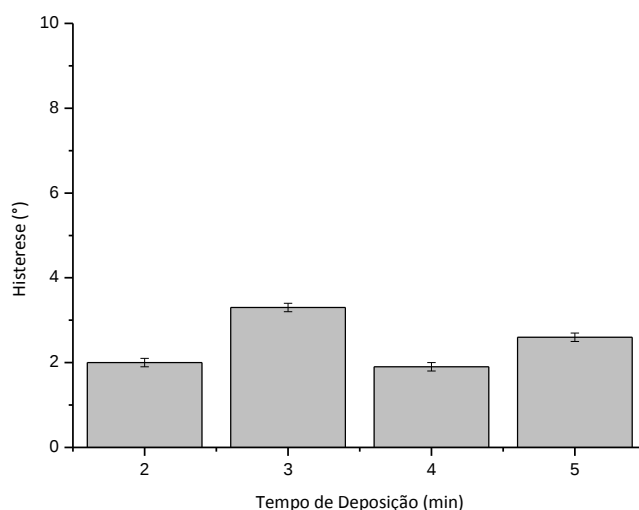


Figura 5.58: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos de amido obtido via termomecânica com tempo de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

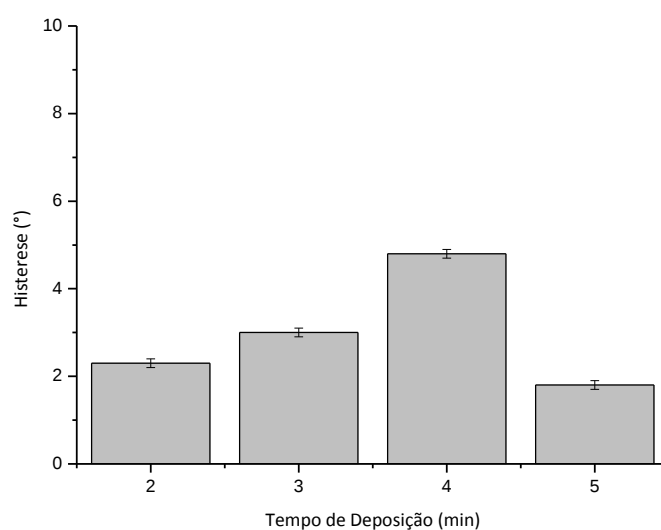


Figura 5.59: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em amido obtido via hidrotérmica em tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

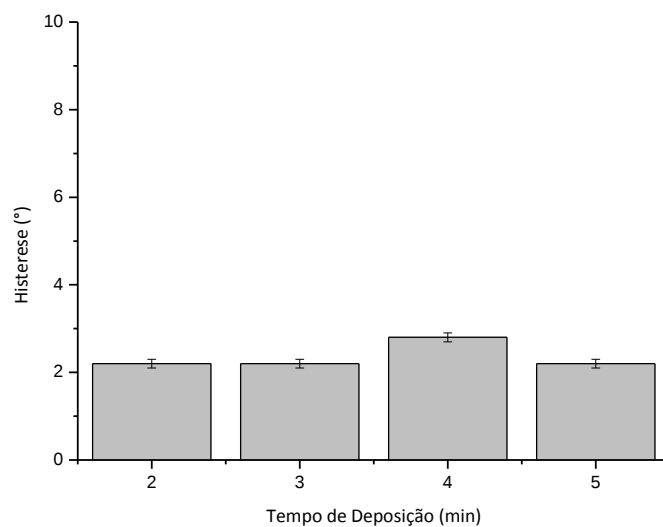


Figura 5.60: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos com 25% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

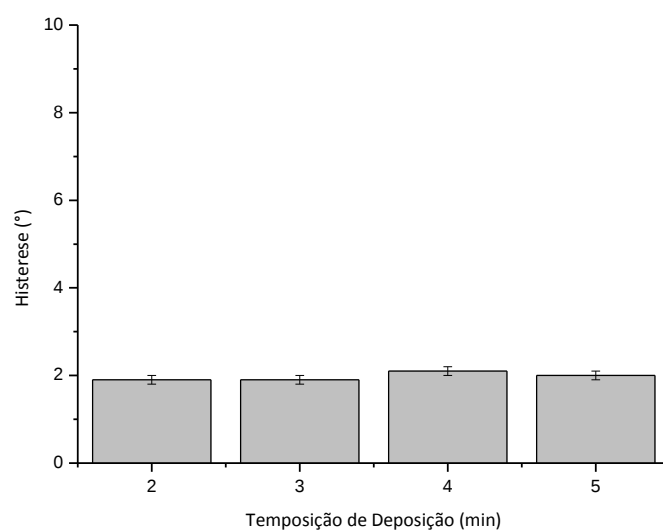


Figura 5.61: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos com 50% de amido em tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

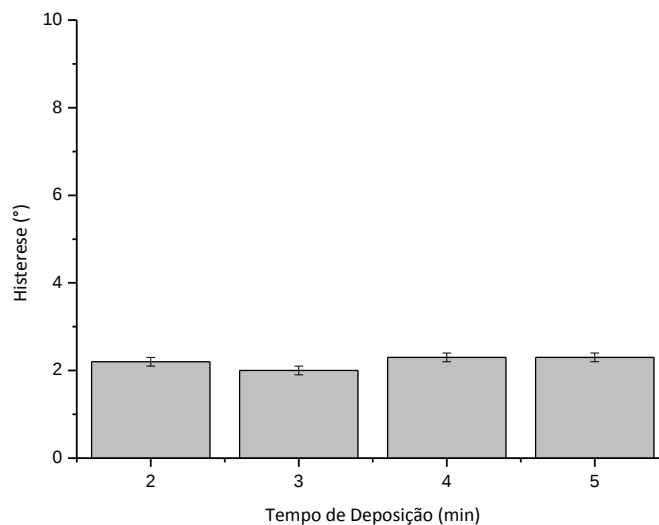


Figura 5.62: Histerese das nanofibras de PCL/PANI depositadas em substratos com 75% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

5.3.5 Nanofibras de PCL contendo nanopartículas de vidro bioativo

Partículas de vidro bioativo são capazes de reagir com o meio corpóreo e promover a deposição de uma camada de hidroxiapatita carbonatada na superfície do biomaterial, a qual se mostra fundamental para o estabelecimento de elevados graus de interação entre o biomaterial e tecidos vivos. A presença destas nanopartículas na superfície de polímeros biodegradáveis significa a possibilidade de se instalar bioatividade nos substratos estudados. Pode-se observar nas Fig. 5.63 e 5.64 que substratos baseados em amido e suas blendas tiveram ângulo de contato ampliado com a deposição de camadas iniciais de nanofibras de PCL com partículas de vidro bioativo. Esse aumento do ângulo seguido pelo decréscimo se deve à criação inicial de uma topografia na superfície do substrato, seguido de uma saturação das superfícies com os elementos formadores da topografia (nanofibras). Este tipo de comportamento pode ser comparado a similares apresentados por outros autores ^(23,31), para outros sistemas.

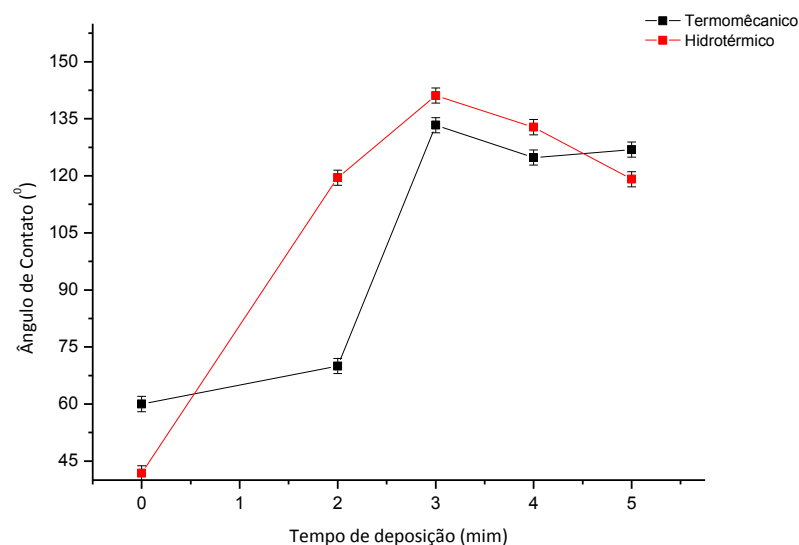


Figura 5.63: AC das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos de amido obtido pelas rotas termomecânica e hidrotérmica.

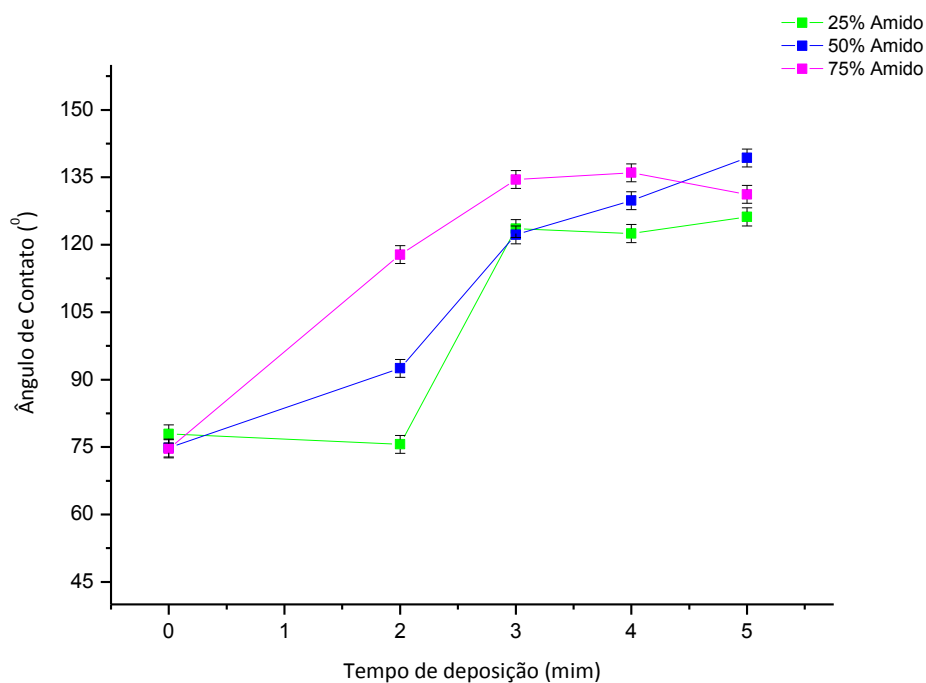


Figura 5.64: AC das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos com 25%, 50% e 75% de amido.

As Fig 5.65 a 5.68 ilustram a distribuição das nanofibras sobre os substratos e o estabelecimento de distância entre as fibras capazes de facilitar a formação dos bolsões de ar descritos por Cassie-Baxter.

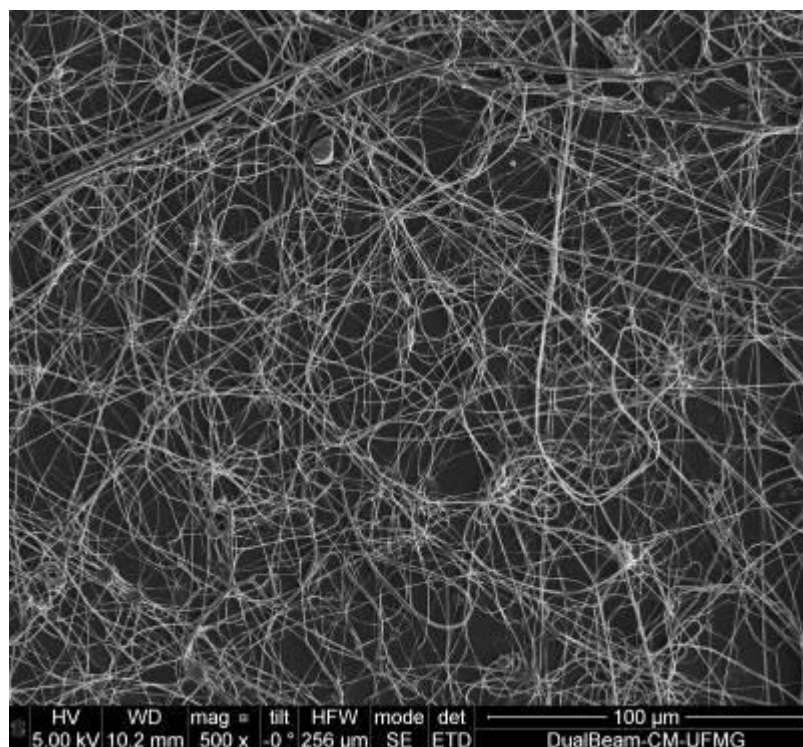


Figura 5.65: Imagem de MEV da amostra com 75% de amido e com 2 min de deposição de nanofibras de PCL/Vidro bioativo.

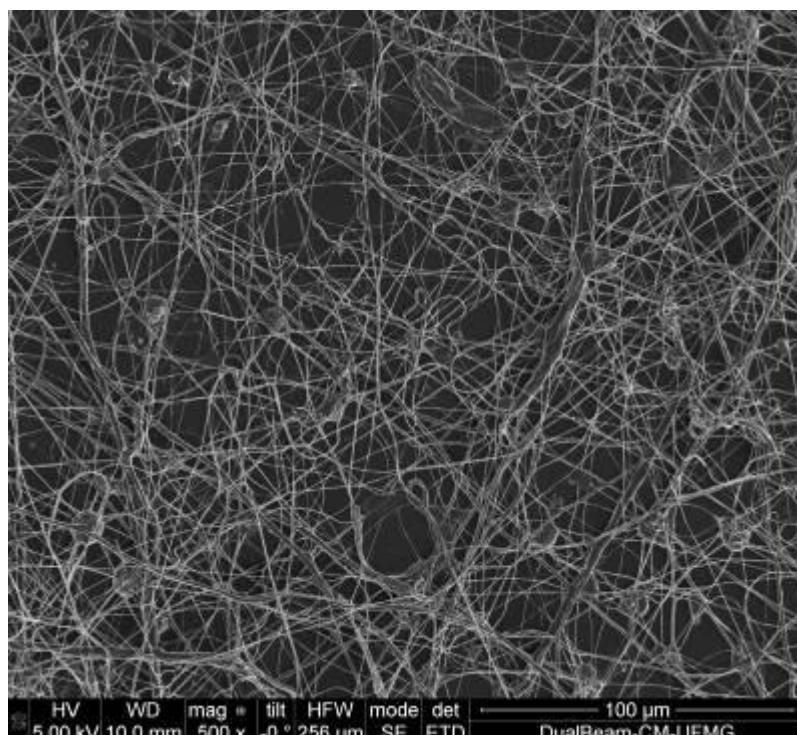


Figura 5.66: Imagem de MEV da amostra com 50% de amido e com 3 min de deposição de nanofibras de PCL/Vidro bioativo.

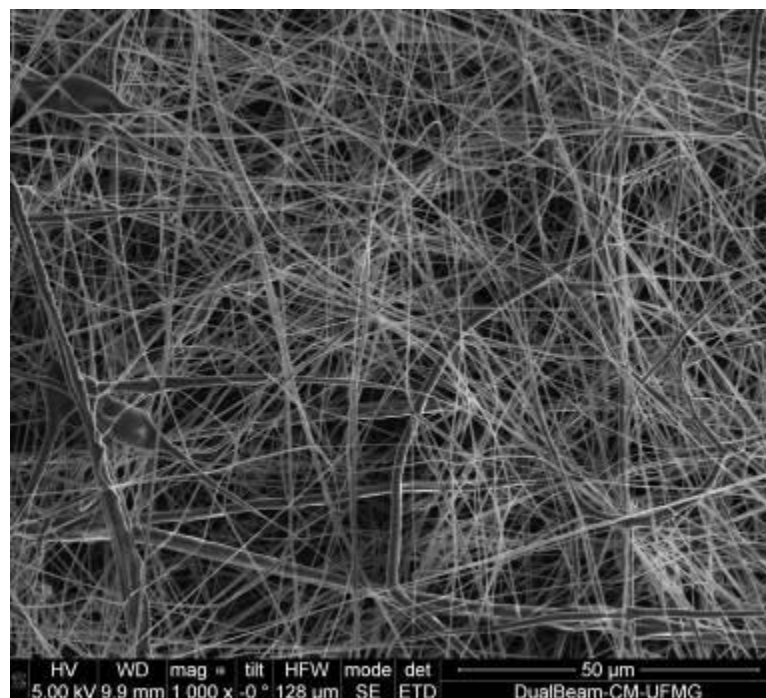


Figura 5.67: Imagem de MEV da amostra de amido preparado pelo processamento termomecânico com 4 min de deposição de nanofibras de PCL/Vidro bioativo.

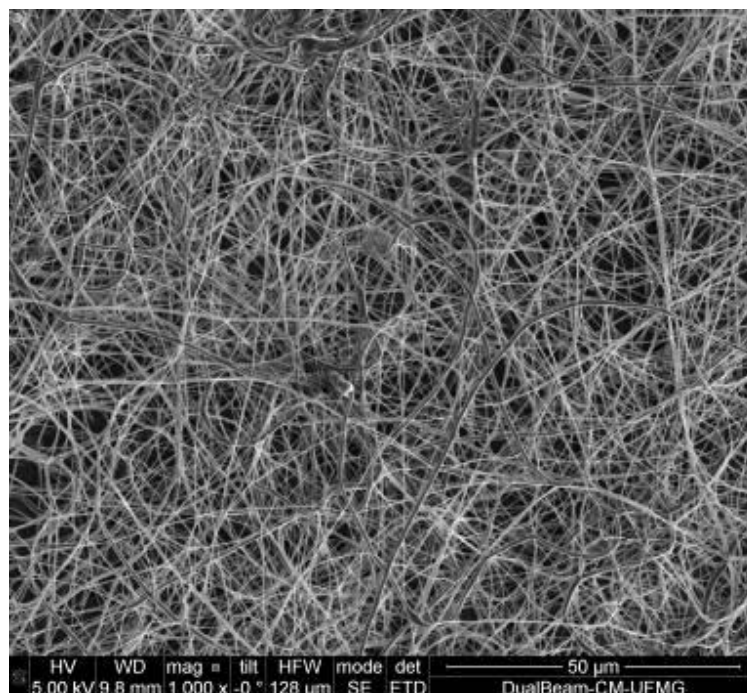


Figura 5.68: Imagem de MEV da amostra com 75% de amido e com 5 min de deposição de nanofibras de PCL/Vidro bioativo.

A histerese do ângulo de contato, utilizado para caracterizar a "viscosidade" de uma superfície hidrofóbica⁽³⁶⁾, apresentou baixos valores para as superfícies modificadas com nanofibras de PCL contendo nanopartículas de vidro bioativo. Nestes casos, os ângulos de histerese foram menores que $3,0^\circ$, como apresentados nas Figs. 5.69- 5.70.

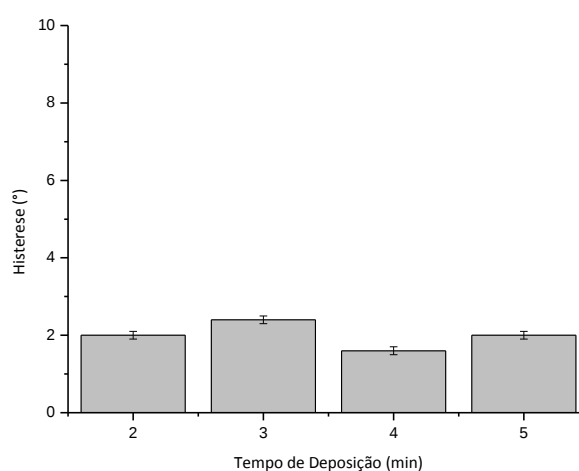


Figura 5.69: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos de amido produzido via termomecânica e com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

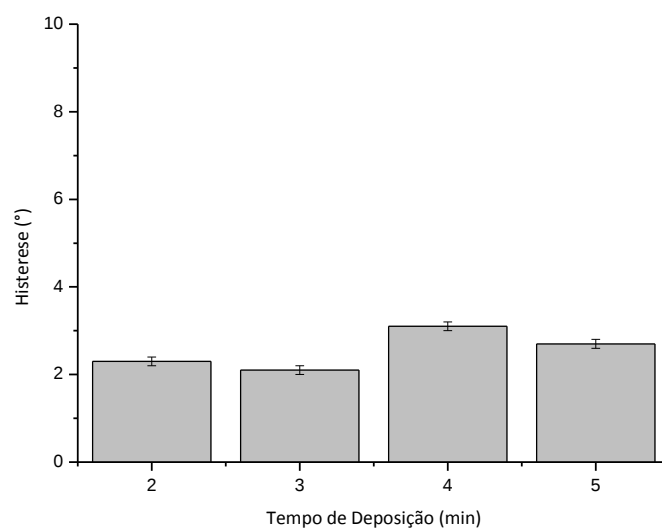


Figura 5.70: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos de amido produzido via hidrotérmica e com tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

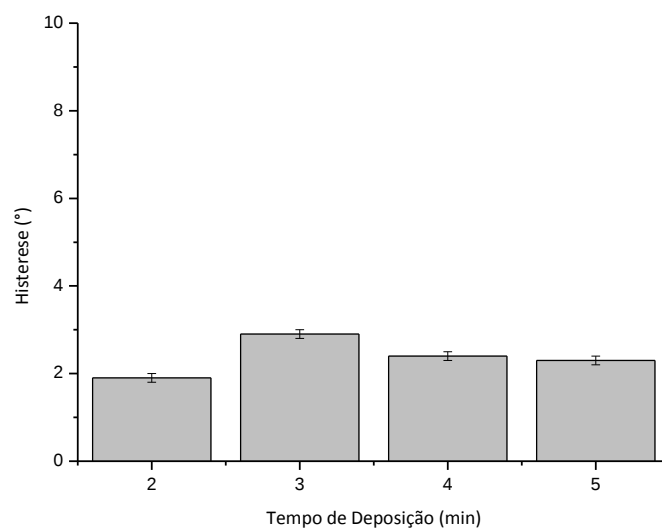


Figura 5.71: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos com 25% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

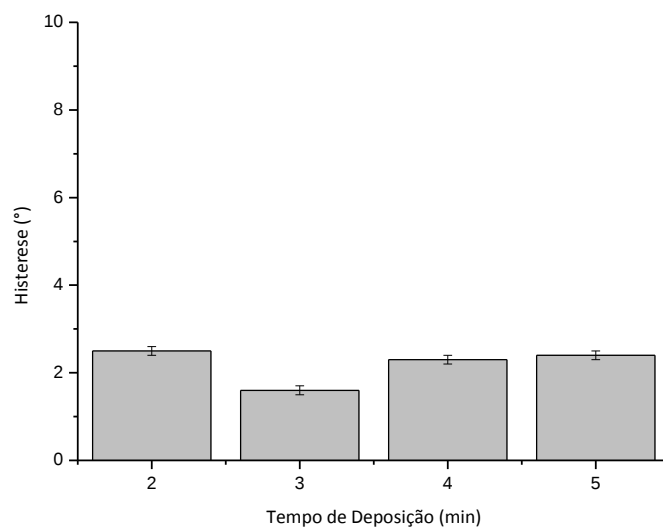


Figura 5.72: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos com 50% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

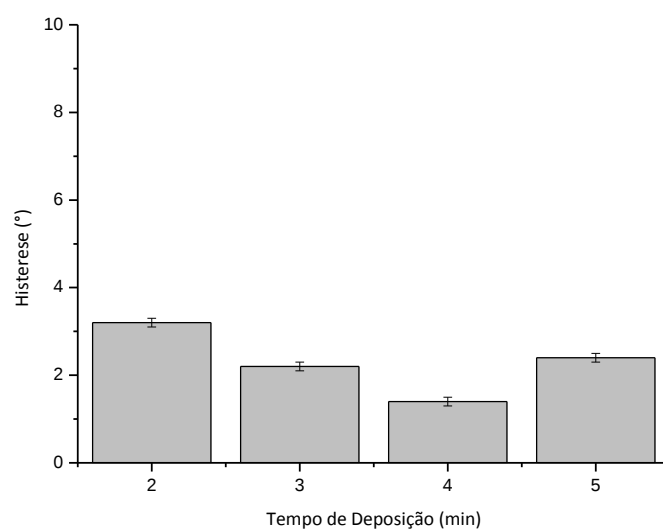


Figura 5.73: Histerese das nanofibras de PCL/Vidro bioativo depositadas em substratos com 75% de amido e tempos de deposição de 2, 3, 4 e 5 minutos.

CAPITULO 6

6 CONCLUSÕES

Foram produzidos filmes (substratos) de polímeros biodegradáveis naturais baseados em amido termoplástico e polietileno de baixa densidade (PEBD). Amido termoplástico foi preparado através do processo hidrotérmico (ou seja, na presença de água, plastificante e aquecimento) e termomecânico (ou seja, via cisalhamento juntamente com aquecimento do amido e plastificante).

Os filmes obtidos apresentaram baixos ângulos de contato (AC) medidos em água, particularmente para materiais com composição rica em amido. Este resultado comprovou as características hidrofílicas do amido.

Foi possível decorar a superfície dos substratos produzidos (amido e blendas com PEBD) a partir do aquecimento destes até o início do amolecimento concomitante com a aspersão de dispersões aquosas ou etanólicas de microcomponentes, como: fibras curtas de vidro E, fibras curtas de espongilito, esferas ocas de vidro e microesferas de poliestireno com grupos aminoetil.

Demonstrou-se que a decoração dos substratos com espongilito e esferas ocas de vidro permitiu a alteração da molhabilidade comprovada para valores de AC acima de 100° e baixos ângulos de histerese, especialmente para situações de deposição que geraram baixa ocupação das superfícies com os elementos decorativos de topografia. Tais resultados denotam a possibilidade de geração de superfícies hidrofóbicas com características de autolimpeza a partir de substratos hidrofílicos decorados com elementos topográficos também hidrofílicos.

A deposição de microesferas de poliestireno com grupos aminoetil resultou em um padrão topográfico composto de regiões ricas (aglomerados) e regiões pobres em microesferas. Este padrão hierárquico em termos dimensionais foi adequado à obtenção de características super-hidrofóbicas no amido e suas blendas, ou seja, AC acima de 150° e histerese menor que 10°.

O processo de eletrofiação foi adaptado com sucesso para permitir a deposição de nanofibras nas superfícies de polímeros naturais.

Foi demonstrado que a variação do tempo de deposição das nanofibras por eletrofiação viabilizou o controle sobre as características topográficas das superfícies decoradas. Características topográficas baseadas na distância entre nanofibras e diâmetros destas, por sua vez, determinaram o comportamento hidrofílico/hidrofóbico das superfícies. De uma maneira geral, distâncias maiores entre fibras, alcançadas durante os primeiros momentos da deposição por eletrofiação, foram mais bem sucedidas em gerar AC maiores, o que vai ao encontro do modelo de Cassie-Baxter que relaciona altos valores de hidrofobia à capacidade de sustentação de gotas de água em superfícies com elementos topográficos separados por bolsões de ar.

Foi comprovada a viabilidade de deposição de nanofibras de policaprolactona (PCL), assim como nanofibras de PCL com moléculas ativas, como sulfadiazina de prata, dexametasona, polianilina e nanopartículas de vidro bioativo em substratos de amido e suas blendas. A deposição destas nanofibras em substratos de amido e suas blendas resultou em aumentos substanciais de AC próximos e até superiores a 150° e pequenos valores de histerese de ângulo de contato, ou seja, aumento do caráter hidrofóbico e mesmo estabelecimento do comportamento super-hidrofóbico para alguns sistemas e condições de deposição.

A presença de nanofibras de PCL na superfície do amido e suas blendas com PEBD garante a perpetuação da biodegradabilidade dos materiais (já que PCL é biodegradável). Superfícies com PCL e dexametasona são potencialmente bioativas, tendo em vista que este fármaco é um importante anti-inflamatório. Nanofibras de PCL com sulfadiazina de prata são passíveis de estabelecerem uma característica bactericida aos materiais. Nanopartículas de vidro bioativo em nanofibras de PCL podem gerar características interessantes de biocompatibilidade para os materiais, assim como a presença de polianilina em nanofibras de PCL confere eletroatividade às superfícies destes. Assim sendo, as nanofibras de PCL e suas variações, depositadas nas superfícies do amido e blendas, além de alterar as características hidrofílicas/hidrofóbicas dos materiais, criam importantes opções de aplicação para estes novos sistemas.

Este trabalho comprovou a possibilidade de criação de superfícies com características hidrofóbicas e super-hidrofóbicas em polímeros naturais biodegradáveis inerentemente hidrofílicos através da decoração dessas superfícies com elementos topográficos. Tais comportamentos hidrofóbicos e super-hidrofóbicos observados podem favorecer o deslizamento de gotas de água ao invés da absorção destas, o que poderia minimizar a absorção de água por estes materiais, característica esta que é responsável tipicamente por reduções em propriedades mecânicas e instabilidades dimensionais.

CAPITULO 7

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 ABIPLAST, 2009). ABIPLAST <<http://www.abiplast.org.br/index>> acessado em 25/11/2009

2 MALMONGE, S. M.; BELEM, L. P. Polímeros Biodegradáveis: Estrutura X Propriedades X Biodegradação.<
<http://www.unimep.br/phpg/mostraacademica/anais/4mostra/pdfs/103.pdf>> acessado em 25/11/2009.

3 OSAWA, S.; YABE, M.; MIYAMURA, M.; MIZUNO, K. Preparation of super-hydrophobic surface on biodegradable polymer by transcribing microscopic pattern of water-repellent leaf. *Polymer Communication*, Japão, v.47, p3711–3714, marc. 2006.

4 GONÇALVES, G.; MARQUES, P. A. A. P.; TRINDADE, T.; NETO, C. P.; GANDINI, A. Superhydrophobic cellulose nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*. Portugal, v. 324, p42–46, 2008

5 TAGHIZADEH, A.; SARAZIN, P.; FAVIS, B. D.; High molecular weight plasticizers in thermoplastic starch/ polyethylene blends. *J Mater Sci*, Issue 48, pages 1799–1811, 2013 - DOI 10.1007/s10853-012-6943-8

6 MORTAZAVI, S.; GHASEMI, S.; OROMIEHIE, A.; Effect of phase inversion on the physical and mechanical properties of low density polyethylene/thermoplastic starch. *Polymer Testing*, Volume 32, Issue 3, Pages 482-491, 2013
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.01.004>

7 CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E.M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. *Amido termoplástico*. Embrapa Instrumentação Agropecuária. Embrapa 2007.

8 ELLIS, R.P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review). *Journal of Science Food and Agriculture*, London, v.77, n.3, p.289-311, 1998

9 BASTOS, D. C. “*Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira Através do Tratamento por Plasma de SF6*”. Rio de Janeiro, Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010

10 COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. “Form and functionality of starch” *Food Hydrocolloids* Vol. 23, Issue 6, August 2009, Pages 1527-1534. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.09.016>

11 SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch films. *Seminário: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, jan/mar. 2007.

12 MALI, L.S.; SAKANAKA, F.; YAMASHITA, M.V.E.; GROSSMANN, S. *Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect*. Departamento de Tecnologia de Alimentos e Medicamentos, Centro de Ciências Agrárias, 7 April 2005

13 OBERLI, L.; CARUSO, D.; HALL, C.; FABRETTO, M.; MURPHY, P. J.; EVANS, D. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 23, 2013 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.018>

14 WU, S.: J. Surface Energy. *Polymer. Sci. Part C* 34, 19, 1971.

15 MAUSAR, J. Surface Energy and Surface Tension: Measurements key to ink, adhesive and coating wet out. *The Chemmunicator*. Volume 2, Issue 3, october, 2010.

16 BURKARTER, E. *Desenvolvimento de Superfícies Super-hidrofóbicas de Politetrafluoretileno*. Tese para a obtenção do grau de Doutor em Física. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

17 WHITE, F. M.: *Mecânica dos Fluidos*. Rio de Janeiro, McGrawHill, 10, 2005.

18 THU HO; T.; GHOSHAGHI, N.; TEPPER G. Development of Magnetic Fabrics with Tunable Hydrophobicity. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 130, Issue 4, pages 2352–2358, 2013 DOI: 10.1002/app.39340

19 LATTHE, S. S.; GURAV, A. B.; MARUTI, C. S.; VHATKAR, R. S. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2012, Volume 2, 76-94 doi:10.4236/jsemt.2012.22014

20 BHUSHAN B.; JUNG, Y. C.; Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Progress in Materials Science*. Volume 56, Issue 1, January 2011, Pages 1-108

21 GUOA, Z.; LIUC, W.; SUA, B.L.; Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 353, Issue 2, 15 January 2011, Pages 335–355

22 S. HE, M. ZHENG, L. YAO, X. YUAN, M. LI, MA, L.; qSHEN, W. “Preparation and Properties of ZnO Nanostructures by Electrochemical Anodization Method,” *Applied Surface Science*, Volume 256, N°8, 2010, pp. 2557-2562. doi:10.1016/j.apsusc.2009.10.104

23 WANG, J.; LI, A. CHEN, H.; CHEN, D. Synthesis of Biomimetic Superhydrophobic Surface through Electrochemical Deposition on Porous Alumina, *Journal of Bionic Engineering*, Volume 8, Issue 2, 2011, Pages 122–128 [http://dx.doi.org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1016/S1672-6529\(11\)60022-X](http://dx.doi.org.ez27.periodicos.capes.gov.br/10.1016/S1672-6529(11)60022-X)

24. YAN, Y.Y.; GAO, N.; BARTHOLOTT, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 80–105

25 ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. *The Royal Society of Chemistry*, 2008, Volume 4, Pages 224–240

26 ZHANG, L.; CHEN, H.; SUN, J.; SHEN, J. Layer-by-Layer Deposition of Poly(diallyldimethylammonium chloride) and Sodium Silicate Multilayers on Silica-Sphere-Coated Substrate; Facile Method to Prepare a Superhydrophobic Surface. *Chemistry of Materials*, 2007, 19 (4), Pages 948-953, DOI: 10.1021/cm062535i

27 OGAWA, T.; DING, B.; SONE, Y.; SHIRATORI, S. Super-hydrophobic surfaces of layer-by-layer structured film-coated electrospun nanofibrous membranes *Nanotechnology*, 2007, Number 16 doi:10.1088/0957-4484/18/16/165607

28 VARGAS, N.H. Aligned Cellulose Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Master in Advance Material Science*. 2010. Lulea University of Tecnology and Engineering, 58p.

29 ALVES, A.K.; ANDRADE, P.A.; BERUTTI, F. A. Caracterização de nanofibras de zircônia obtidas por electrospinning. *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

30 KANG, M.; JUNG, R.; KIM, H. S.; JIN, H. J. Preparation of superhydrophobic polystyrene membranes by electrospinning. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Volumes 313–314, 2008, Pages 411–414 <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.122>

31 AHMED, F.; CHOUDHURY, N. R.; DUTTA, N. K.; ZANNETTINO, A.; KNOTT, R. Near Superhydrophobic Fibrous Scaffold for Endothelialization: Fabrication, Characterization and Cellular Activities. *Biomacromolecule*, 2013, Volume 14(11), Pages 3850-3860, DOI: 10.1021/bm400938n

32 GAO, N.; YAN, Y. Modeling Superhydrophobic Contact Angles and Wetting Transition, *Journal of Bionic Engineering*, vol. 6, p. 335–340, 2009

33 WENZEL, R. N.: *Resistance of Solid Surfaces to Wetting By Water*. Industrial and Engineering Che. 28, 8, 1936.

34 BURKARTER, E.; SAUL, C. K.; THOMAZI, F.; CRUZ, N. C.; ROMAN, L. S.; SCHREINER, L. S. Superhydrophobic electrosprayed PTFE: a non-contaminating surface, *Surface & Coatings Technology*, n. 202, p. 194-198, 2007

35 OSAWA, S.; YABE, M.; MIYAMURA, M.; MIZUNO, K. Preparation of super-hydrophobic surface on biodegradable polymer by transcribing microscopic pattern of water-repellent leaf. *Polymer Communication*, Japão, v.47, p3711–3714, marc. 2006

36 BERIM, G. O.; RUCKENSTEIN, E. J. *Chem. Phys.* 2008, 129, 114709.

37 SILVERSTEIN, T. P., Polarity, miscibility and surface tension of liquids, *J. Chem. Edu.*, 1993, 70, 253.

38 KOTA, A.K.; LI, Y.; MABRY, J.M.; TUTEJA, A. Hierarchically Structured Superoleophobic Surfaces with Ultralow Contact Angle Hysteresis. *Advanced Materials*. Volume 24, Issue 43, pages 5838–5843, 2012
DOI: 10.1002/adma.201202554

39 Y. HUANG, D. K. SARKAR AND X. G. CHEN, “A One-Step Process to Engineer Superhydrophobic Copper Surfaces,” *Materials Letters*, Vol. 64, No. 24, 2010, pp. 2722-2724. doi:10.1016/j.matlet.2010.09.010

40 MELNIKOV, P. SANTAGNELLI, S. B.; SANTOS, F. J.; DELBEN, A.; DELBEN, J. R.; TEIXEIRA, A. L. R.; ROMMEL, B. R. Physicochemical properties and morphology of spongolite from Mato Grosso do Sul (Brazil). *Materials Chemistry and Physics*. Volume 78, Issue 3, 2003, Pages 835-839 [http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00452-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00452-2).

41 OLIVEIRA, A. A. R.; SOUZA, D. A.; DIAS, L. L. S.; CARVALHO, S.; MANSUR, H. S.; Synthesis, characterization and cytocompatibility of spherical bioactive glass nanoparticles for potential hard tissue engineering applications. *Biomedical Materials* (Bristol. Print), v. 8, p. 025011, 2013.

42 HOZUMIA, A.; CHENG, D. F.; YAGIHASHI, M. Hydrophobic/superhydrophobic oxidized metal surfaces showing negligible contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 353, Issue 2, 2011, Pages 582-587
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.075>

43 YAO, L.; HE, J.; Recent progress in antireflection and self-cleaning technology - From surface engineering to functional surfaces. *Progress in Materials Science*. Volume 61, 2014, Pages 94-143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.12.003>

44 SILVA, G. R.; CUNHA JR, A. S.; AYRES, E. ORÉFICE, R. L. Effect of the macromolecular architecture of biodegradable polyurethanes on the controlled delivery

of ocular drugs. *Official Journal of the European Society for Biomaterials*, 2008 DOI: 10.1007/s10856-008-3607-y

45 ELZEIN ,T.; NASSER-EDDINE M.; DELAITE,C.; BISTAC S.; DUMAS, P. FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces.. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 273, 381-387.

46 EL-BARADIE K. Y.; Preparation and characterization of sulfadiazine Schiff base complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Mn(II). *Monatshefte fur Chemie*, 2005, 136, 1139–1155