

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

GUSTAVO ADOLFO DUARTE URUEÑA

OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES HIDROFÓBICAS E DE AUTOLIMPEZA EM
TECIDOS DE ALGODÃO

PONTA GROSSA
2018

GUSTAVO ADOLFO DUARTE URUEÑA

OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES HIDROFÓBICAS E DE AUTOLIMPEZA EM
TECIDOS DE ALGODÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais Poliméricos

Orientador:

Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

PONTA GROSSA
2018

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

U22 Urueña, Gustavo Adolfo Duarte
 Obtenção de propriedades
 hidrofóbicas e de autolimpeza em
 tecidos de algodão/ Gustavo Adolfo
 Duarte Urueña. Ponta Grossa, 2018.
 108f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e
 Ciência de Materiais - Área de
 Concentração: Desenvolvimento e
 Caracterização de Materiais),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo
 Carvalho.

 1.Algodão. 2.Efeito de lótus.
 3.Hidrofobicidade e autolimpeza.
 4.Tecidos inteligentes. I.Carvalho,
 Benjamim de
 Melo. II. Universidade Estadual de Ponta
 Grossa. Mestrado em Engenharia e
 Ciência de Materiais. III. T.

CDD: 677

GUSTAVO ADOLFO DUARTE URUEÑA

**OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES HIDROFÓBICAS E DE AUTOLIMPEZA
EM TECIDOS DE ALGODÃO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre em Engenharia e
Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de
Concentração Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

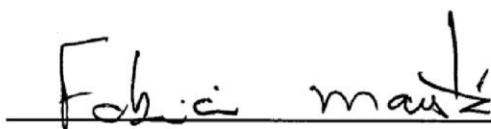
Ponta Grossa, 16 de Março de 2018.



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho - Orientador
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa UEPG



Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa UEPG



Prof. Dr. Fabricio Maestá Bezerra
Doutor em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal de Paraná UTFPR

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar a força para continuar sempre.

A minha família por sua apoio e compressão.

Ao professor Dr. Benjamim de Melo Carvalho por acreditar neste projeto e por sua orientação em seu desenvolvimento.

Ao Dr. Eduardo Prestes por sua continua ajuda para o desenvolvimento deste projeto. Seus conselhos me ajudaram a estabelecer o caminho para continuar com meu sonho de ser pesquisador.

À Organização dos Estados Americanos OEA por me permitir adiantar meus estudos de pós-graduação no Brasil.

Ao CAPES pela bolsa de mestrado concedida

À Universidade Estadual de Ponta Grossa UEPG, ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais e a todos os professores que contribuíram em minha formação.

Aos técnicos do CLabmu da UEPG.

À empresa Avantech Ltda. SP por cederem as nanopartículas de sílica.

A todos meus amigos: Kairin, Alejandra, Luz, Natalia, Vanessa, Joel e Pedro.

“Fracasso é uma possibilidade. Se as coisas não estão fracassando, você não está inovando o suficiente”

(Elon Musk)

PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

DUARTE, G. A; CARVALHO, B. M; PRESTES, E. Tecidos de algodão hidrofóbicos e autolimpantes obtidos a partir de recobrimentos por imersão. 2017, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número de processo: BR 10 2017 026896 9, data de depósito: 13/12/2017, Instituição de registro: INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial.

RESUMO

Atualmente, a indústria têxtil latino-americana tem sido impactada fortemente pela concorrência de países como a China e a Índia, razão pela qual é preciso oferecer no mercado produtos altamente diferenciados, com novos valores agregados como são a hidrofobicidade e a autolimpeza. Materias com estas propriedades podem ser obtidos por meio da modificação de sua superfície. Diante do exposto, neste trabalho utilizou-se o ácido esteárico e nanopartículas de sílica para a modificação de tecidos de algodão através de recobrimentos por imersão. Além disso, foram estudadas diferentes variáveis para a aplicação do recobrimento, estas foram: concentração dos compostos químicos, tempo de imersão, temperatura e tempo de termofixação. Como resultado da modificação superficial foram obtidos tecidos de algodão altamente hidrofóbicos e autolimpantes com um ângulo de contato de até 141°. Além disso, gotas de água de 100 µL rodam facilmente quando a superfície é inclinada 27°. Os resultados obtidos neste trabalho são altamente promissórios para o desenvolvimento de novas propriedades nos tecidos. Desta forma estudos adicionais são necessários para avaliar o recobrimento e as condições de aplicação empregando os equipamentos e as técnicas característicos da indústria têxtil.

Palavras-Chave: algodão, efeito de lótus, hidrofobicidade e autolimpeza, tecidos inteligentes.

ABSTRACT

Latin American textile industry have been strongly impacted by textile manufacturing companies of China and India, for this reason is crucial the development of highly differentiated products, with new value added such as hydrophobicity and self-cleaning. Materials with these properties can be obtained through the modification of its surface. The present master dissertation was used stearic acid and silica nanoparticles for the modification of cotton textiles through dip-coating. Likewise, different variables were studied for the application of the coating, these were: concentration of chemical compounds, immersion time, temperature and fixation time. They were obtained highly hydrophobic and self-cleaning cotton fabrics with a contact angle of 141° . Likewise, drops of water of 100 μL roll easily when the surface is inclined 27° . The results obtained in this work are highly promising for the development of new properties in textiles. Additional studies are needed to evaluate the coating and the application conditions using the equipment and techniques characteristic of the textile industry.

Keywords: cotton, lotus effect, hydrophobicity and self-cleaning, smart textile.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Gota de água esférica sobre a folha de lótus (a). Superfície da folha com gotas de água (b) [1].....	18
Figura 3.1 -	Número de publicações de algodão hidrofóbico e autolimpante ao longo dos últimos 17 anos.....	21
Figura 3.2 -	Número de publicações de algodão hidrofóbico e autolimpante por países	22
Figura 3.3 -	Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura da superfície da flor de lótus. (a) Micromontículos. (b) Nanofilamentos. [2].....	23
Figura 3.4 -	Representação do fenômeno de autolimpeza. [3].....	24
Figura 3.5 -	Relações das tensões superficiais no ângulo de contato (AC)	27
Figura 3.6 -	Ângulo de contato por tipo de superfície [19].....	27
Figura 3.7 -	Diferença no valor do ângulo de contato por alterações da linha base [22]	28
Figura 3.8 -	Estrutura hierárquica da morfologia “ <i>raspberry</i> ” fabricada mediante ensamble de micro e nano partículas. [31].....	29
Figura 3.9 -	Filmes de nanopartículas de sílica sobre superfícies de vidro a diferentes concentrações. (a) 0.1% (m/v) (b) 2% (m/v). [35].....	33
Figura 3.10 -	Porcentagem de uso de compostos químicos com baixa energia superficial.....	37
Figura 3.11 -	Tensão superficial de grupos funcionais de menor a maior [1].....	37
Figura 3.12 -	Representação do Modelo de Young.....	38
Figura 3.13 -	Variação do ângulo de contato (θ) com o fator de rugosidade (R_f), para vários ângulos de contato de superfícies lisas (θ_0). [48].....	40
Figura 3.14 -	Representação do Modelo de Wenzel’s.....	40
Figura 3.15 -	Representação do Modelo de Cassie-Baxter.....	41
Figura 4.1 -	Montagem experimental para a imersão dos tecidos de algodão.....	45
Figura 4.2 -	Fluxograma de atividades – Hidrofobização do têxtil de algodão.....	46
Figura 4.3 -	Fluxograma de atividades – Recobrimento do tecido com nanopartículas de sílica.....	48
Figura 4.4 -	Fluxograma de atividades – Planejamento e análises estatístico.....	51

Figura 4.5 -	Sistema de captura de imagem para a medição do ângulo de contato	55
Figura 4.6 -	Equipamento para a medição do ângulo de inclinação [22]	56
Figura 4.7 -	Representação do modelo colorimétrico CIELab [50]	56
Figura 5.1 -	Imagem e ângulo de contato do tecido hidrofóbico comercial.....	58
Figura 5.2 -	Variação do ângulo de inclinação com o volume da gota de água...	59
Figura 5.3 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do tecido de poliéster hidrofóbico. Aumentado: (a) 100 X; (b) 1000 X; (c) 10000 X	61
Figura 5.4 -	Imagem e ângulo de contato do tecido de algodão recoberto com Fluorobol.....	61
Figura 5.5 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do tecido de algodão recoberto com Fluorobol. Aumentado: (a) 1000 X; (b) 3000 X; (c) 10000 X.....	62
Figura 5.6 -	Análise de espectroscopia de dispersão de energia para o tecido de algodão recoberto com Fluorobol.....	63
Figura 5.7 -	Imagens e ângulos de contato dos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	64
Figura 5.8 -	Gráfico de efeitos principais para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	66
Figura 5.9 -	Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de contato para os tecidos recobertos com ácido esteárico.....	68
Figura 5.10 -	Gráfico de efeitos principais para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	71
Figura 5.11 -	Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de inclinação para os tecidos recobertos com ácido esteárico.....	73
Figura 5.12 -	Gráfico da luminosidade para os tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	75
Figura 5.13 -	Gráfico de a^* para os tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	75
Figura 5.14 -	Gráfico de b^* para os tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	76
Figura 5.15 -	Imagens e ângulos de contato dos tecidos de algodão recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.....	80

Figura 5.16 -	Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de contato para os tecidos recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.....	81
Figura 5.17 -	Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de inclinação para os tecidos recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico	82
Figura 5.18 -	Gráfico de L* para os tecidos de algodão recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.....	83
Figura 5.19 -	Gráfico de a* para os tecidos de algodão recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.....	84
Figura 5.20 -	Gráfico de b* para os tecidos de algodão recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.....	84
Figura 5.21 -	Imagens e ângulos de contato dos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica	86
Figura 5.22 -	Gráfico de efeitos principais para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.....	87
Figura 5.23 -	Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de contato para os tecidos recobertos com sílica pirogênica.....	88
Figura 5.24 -	Gráfico de efeitos principais para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.....	90
Figura 5.25 -	Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de contato para os tecidos.....	91
Figura 5.26 -	Gráfico da luminosidade para os tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica	93
Figura 5.27 -	Gráfico de a* para os tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica	93
Figura 5.28 -	Gráfico de b* para os tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica	94
Figura 5.29 -	Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de contato para os melhores resultados em cada tipo de experimento.....	95
Figura 5.30 -	Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de inclinação para os melhores resultados em cada tipo de experimento.....	96
Figura 5.31-	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do tecido de algodão. (a). Recoberto com ácido esteárico aumentado 3000 X; (b). Recoberto com ácido esteárico aumentado 5000 X; (c). Recoberto com ácido	

esteárico aumentado 10000 X; (d). Recoberto com sílica pirogênica aumentado 3000 X; (e). Recoberto com sílica pirogênica aumentado 5000 X; (f). Recoberto com sílica pirogênica aumentado 10000 X....97

Figura 5.32- Imagens de gotas de diferentes líquidos sobre a superfície do tecido de algodão modificado. (a) Suco de uva e suco de laranja; (b). Cerveja pilsen e cerveja escura; (c). Suco de goiaba.....99

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Aplicações de matérias hidrofóbicos e autolimpantes [16].....	25
Tabela 3.2 -	Métodos para produzir superfícies superhidrofóbicas [29].....	30
Tabela 3.3 -	Tempos de recobrimento com nanopartículas de Sílica.....	32
Tabela 4.1 -	Características da sílica coloidal avaliada.....	44
Tabela 4.2 -	Fatores e níveis experimentais para a hidrofobização do tecido de algodão	46
Tabela 4.3 -	Fatores e níveis experimentais para o recobrimento do têxtil de algodão com nanopartículas de sílica coloidal.....	47
Tabela 4.4 -	Fatores e níveis experimentais para o recobrimento do têxtil de algodão com sílica pirogênica.....	49
Tabela 4.5 -	Planejamento experimental para a hidrofobização do têxtil de algodão	52
Tabela 4.6 -	Planejamento experimental para o recobrimento do têxtil de algodão com nanopartículas de sílica.....	53
Tabela 4.7 -	Planejamento experimental para o recobrimento do têxtil de algodão com sílica pirogênica.....	54
Tabela 5.1 -	Composição do tecido hidrofóbico comercial.....	60
Tabela 5.2 -	Análise de variância para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	67
Tabela 5.3 -	Resposta para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	67
Tabela 5.4 -	Condições que produzem os maiores ângulos de contato para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	69
Tabela 5.5 -	Análise de variância para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	71
Tabela 5.6 -	Resposta para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	72
Tabela 5.7 -	Condições que produzem os menores ângulos de inclinação para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	74

Tabela 5.8 - Condições que produzem os menores ângulos de inclinação para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	77
Tabela 5.9 - Análise de variância para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.....	87
Tabela 5.10 - Resposta para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.....	88
Tabela 5.11 - Condições que produzem os maiores ângulos de contato para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.....	89
Tabela 5.12 - Análise de variância para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	90
Tabela 5.13 - Resposta para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.....	91
Tabela 5.14 - Condições que produzem os menores ângulos de inclinação para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ângulo de contato.
AH	Ângulo de histereses.
AI	Ângulo de inclinação.
CIELAB	Commision Internationale L'Eclairage (Comissão Internacional de Iluminação)
f	Fração de área planar projetada da gota de água em contato com o substrato (modelo de Cassie-Baxter).
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (espectroscopia do infravermelho de Fourier).
HDTMS	Hexadeciltrimetoxissilano.
LBL	Assembled layer by layer (deposição camada por camada).
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
nm	Nanômetro.
NpS	Nanopartículas de sílica.
PDMS	Polidimetilsiloxano.
PET	Politereftalato de etileno.
r_f	Rugosidade superficial do modelo de Cassie-Baxter.
TiO ₂	Dióxido de titânio.
WDS	Espectroscopia de raios X de dispersão por comprimento de onda.
ZnO	Óxido de Zinco.
μm	Micrômetro.
γ_{LV}	Energia interfacial líquido-vapor.
γ_{SV}	Energia interfacial sólido-vapor.
γ_{SL}	Energia interfacial sólido-líquido.
θ	Ângulo de contato formado entre uma superfície lisa e uma gota de líquido.
θ_{Wenzel}^*	Ângulo de contato no modelo de Wenzel's.
$\theta_{\text{Cassie-Baxter}}^*$	Ângulo de contato no modelo de Cassie-Baxter.
γ	Fator de rugosidade do modelo de Wenzel's.
UV	Ultravioleta.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivo geral.....	20
2.2. Objetivos específicos.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. Análise bibliométrica sobre tecidos de algodão hidrofóbicos e autolimpantes.....	21
3.2. Superfícies hidrofóbicas e autolimpantes.....	23
3.3. Molhabilidade.....	26
3.4. Métodos de recobrimento.....	29
3.5. Rugosidade e composição química.....	31
3.5.1. Rugosidade.....	31
3.5.1.1. Condições de aplicação das nanopartículas.....	32
3.5.1.2. Termofixação recobrimento.....	34
3.5.2. Energia superficial	34
3.5.2.1. Condições de aplicação dos compostos de baixa energia superficial.....	37
3.5.2.2. Termofixação do recobrimento hidrofóbico.....	38
3.6. Modelos teóricos	38
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.1 Materiais.....	43
4.1.1. Tecidos hidrofóbicos comerciais.....	43
4.1.2. Tecidos de algodão.....	43
4.1.3. Composto químico de baixa energia superficial.....	43
4.1.4. Nanopartículas de sílica.....	43
4.1.5. Solventes	44
4.2. Métodos	44
4.2.1. Preparação do tecido de algodão.....	45
4.2.2. Hidrofobização do algodão	45
4.2.3. Recobrimento com nanopartículas de sílica.....	47
4.2.4. Planejamento experimental	49
4.2.4.1. Planejamento experimental para a hidrofobização do algodão.....	51

4.2.4.2. Planejamento experimental para a o recobrimento do tecido de algodão com nanopartículas de sílica coloidal.....	53
4.2.4.3. Planejamento experimental para a o recobrimento do tecido de algodão com sílica pirogênica.....	53
4.2.5. Técnicas de caracterização.....	54
4.2.5.1. Ângulo de contato.....	54
4.2.5.2. Ângulo de inclinação.....	55
4.2.5.3. Colorimetria.....	56
4.2.5.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.2.5.5. Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS)	57
4.2.5.6. Provas de durabilidade das propriedades hidrofóbicas e autolimpantes.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5. 1. Caracterização do tecido hidrofóbico comercial.....	58
5.1.1. Determinação do ângulo de contato.....	58
5.1.2. Medição do ângulo de inclinação.....	59
5.1.3. Análises de composição	60
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura do tecido de poliéster.....	60
5.2. Tecido de algodão hidrofobizado com Fluorobol.....	61
5.3. Tecido de algodão hidrofobizado com ácido esteárico.....	63
5.3.1. Ângulo de contato dos tecidos de algodão hidrofobizados com ácido esteárico	63
5.3.2. Ângulo de inclinação dos tecidos de algodão hidrofobizados com ácido esteárico	70
5.3.3. Colorimetria dos tecidos de algodão hidrofobizados com ácido esteárico	74
5.3.4. Melhores condições de recobrimento e termofixação para tecidos de algodão hidrofobizados com ácido esteárico.....	76
5.4. Tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica.....	78
5.4.1. Tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico	78
5.4.1.1. Ângulo de contato dos tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico.....	78

5.4.1.2. Ângulo de inclinação dos tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico.....	82
5.4.1.3. Colorimetria dos tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico.....	83
5.4.1.4. Melhores condições de recobrimento e termofixação para tecidos de algodão hidrofobizados com sílica coloidal e ácido esteárico.....	85
5.4.2. Tecido de algodão hidrofobizado com sílica pirogênica.....	85
5.4.2.1. Ângulo de contato dos tecidos de algodão hidrofobizados com sílica pirogênica.....	85
5.4.2.2. Ângulo de inclinação dos tecidos de algodão hidrofobizados com sílica pirogênica.....	89
5.4.2.3. Colorimetria dos tecidos de algodão hidrofobizados com sílica pirogênica	92
5.4.2.4. Melhores condições de recobrimento e termofixação para tecidos de algodão hidrofobizados com sílica pirogênica.....	94
5.5. Comparação dos tecidos de algodão hidrofóbicos e autolimpantes.....	94
5.5.1. Ângulos de contato e inclinação.....	94
5.5.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	96
5.5.3. Resistência à lavagem.....	98
5.5.4. Tecido de algodão modificado com gotas de diferentes tipos de líquidos.....	98
6. CONCLUSÕES.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
ANEXO A – Folha de dados da sílica pirogênica.....	106

1. INTRODUÇÃO

Devido à grande competitividade no setor de tecidos a nível internacional e aos baixos preços de venda de produtos provenientes de países como a China e a Índia, é necessário estabelecer um diferencial competitivo para concorrer no mercado. Nos últimos anos, o desenvolvimento de têxteis funcionais com diferentes propriedades e alto valor agregado tem sido amplamente estudado. Entre estas propriedades estão:

- Proteção contra raios UV;
- Encapsulamento e liberação controlada de matérias ativas (fragrâncias, biocidas, etc.);
- Retardante da chama;
- Autolimpeza;
- Capacidade antimicrobiana;
- Resistência mecânica e química;
- Condutividade elétrica e térmica.

O presente projeto, tem como objetivo obter propriedades de hidrofobicidade e autolimpeza em tecidos de algodão, as quais são inspiradas no arranjo biológico da folha da flor de lótus (*Nelumbo nucifera*), conforme Figura 1.1. Nesta folha, a água forma gotas acima da superfície (a) devido a sua rugosidade (b), o que ajuda a diminuir a área de contato entre o líquido e a superfície. Além disso, é necessária uma baixa energia superficial para reduzir a molhabilidade. Os dois fatores anteriores são determinantes na fabricação de superfícies hidrofóbicas.

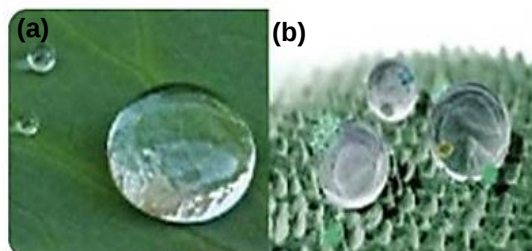


Figura 1.1 - Gota de água esférica sobre a folha de lótus (a). Superfície da folha com gotas de água (b).

Fonte: Adaptado de HSIEH, C-T. [1].

Diante do exposto, nesta pesquisa foram utilizadas nanopartículas de sílica para a obtenção de uma estrutura rugosa na superfície do tecido de algodão, além de recobrimentos com um composto de baixa tensão superficial.

Neste projeto foi possível obter tecidos de algodão hidrofóbicos e autolimpantes, com ângulos de contato até de 141° e de inclinação menores a 30° . Além disso, conseguiu-se o *Know How* em hidrofobicidade e nas técnicas de caracterização comumente utilizadas, o que outorga uma importante base para futuros projetos de pesquisa relacionados com este tema em superfícies de qualquer tipo de material.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL:

Obter propriedades hidrofóbicas e autolimpantes em superfícies de tecidos de algodão por meio de recobrimentos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Estudar a influência de diferentes parâmetros de recobrimento na hidrofobização do algodão, por meio de um composto de baixa energia superficial disponível comercialmente;

2. Avaliar o efeito de diferentes tipos de nanopartículas de sílica sobre a molhabilidade do tecido de algodão;

3. Caracterizar o tecido de algodão hidrofóbico e autolimpante por meio das técnicas de: análises de microscopia, molhabilidade, colorimetria e de resistência à lavagem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Análise bibliométrica sobre tecidos de algodão hidrofóbicos e autolimpantes

Algodão com propriedades de hidrofobicidade e autolimpeza tem apresentado um aumento na quantidade de pesquisas nos últimos anos.

Através da plataforma *Web of Science* determinou-se que o número total de publicações que possuem como palavras chaves algodão, hidrofobicidade, efeito de lótus e autolimpeza é de 782 até 2017. Além disso, o número de pesquisas tem passado de 2 no ano 2000 a 133 no 2017, segundo a Figura 3.1. Dentre os países que mais produzem publicações relacionadas ao tema destaca-se em primeiro lugar a China, seguido dos Estados Unidos e Irã. O Brasil e a Colômbia encontrassem no vigésimo oitavo e trigésimo oitavo lugar com 5 e 3 publicações respectivamente, conforme Figura 3.2.

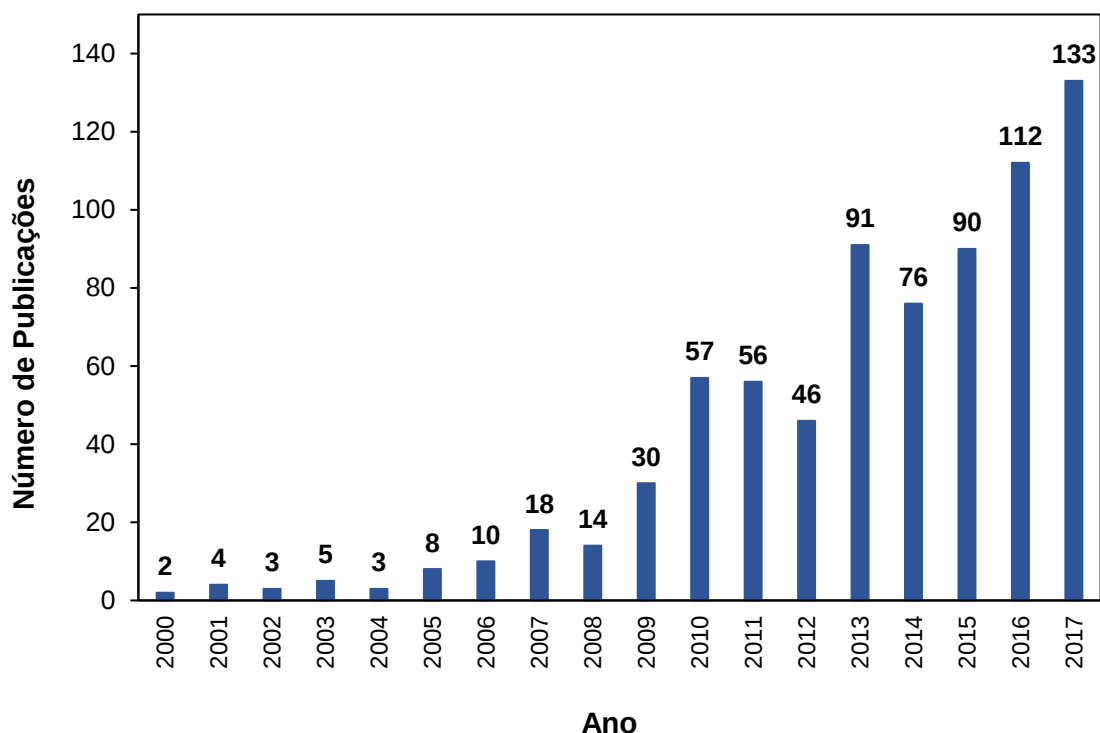


Figura 3.1 – Número de publicações de algodão hidrofóbico e autolimpante ao longo dos últimos 17 anos.

Fonte: *Web of Science* - dezembro de 2017. Pesquisa elaborada pelo autor.

Através dos dados gerados na plataforma *Web of Science* foi possível determinar que a China domina a pesquisa relacionada a este tema, com 40,4% de participação no número de publicações.

Diante do exposto, o mercado dos *commodities* têxteis pode-se transformar num setor com características de *specialties*, sendo a China o país que poderia liderar esta transformação devido a sua grande participação atual no mercado internacional com custos de produção baixos.

Um cenário no qual a China lidere o mercado têxtil com produtos de qualidade e com novas propriedades, como o efeito de lótus, poderia ameaçar as indústrias regionais da América Latina. Nesta situação, o desenvolvimento de pesquisas que ajudem a inovação deste setor é altamente importante, o que, por sua vez justifica a realização da presente pesquisa.

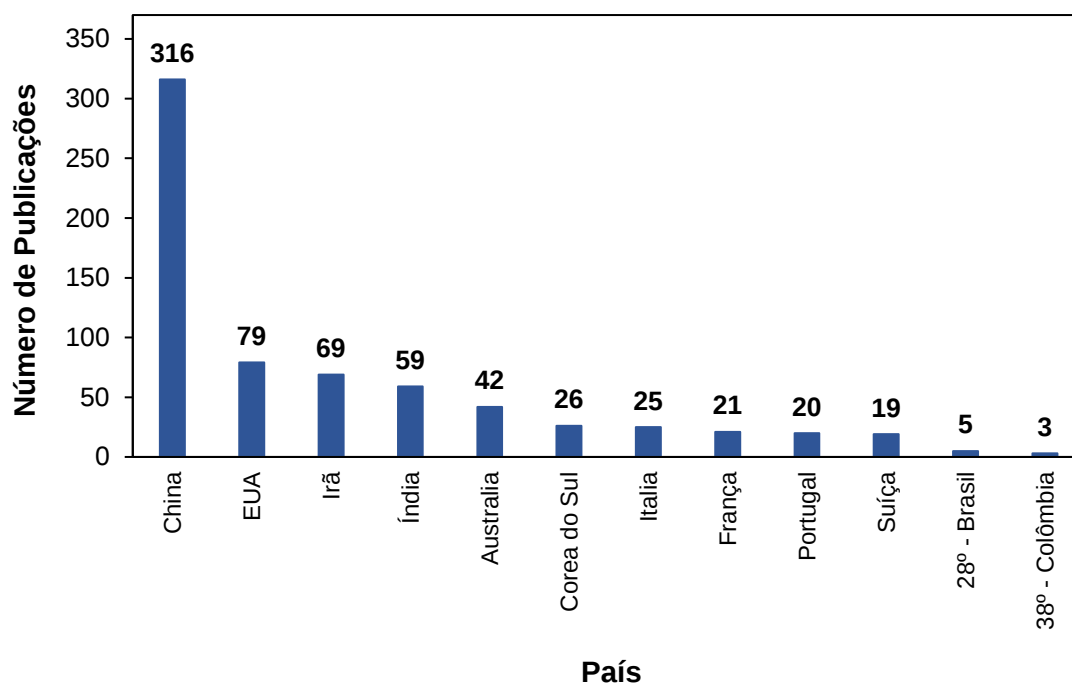


Figura 3.2 – Número de publicações de algodão hidrofóbico e autolimpante por países.

Fonte: *Web of Science* - dezembro de 2017. Pesquisa elaborada pelo autor.

Outro ponto destacável são as áreas de pesquisa envolvidas no desenvolvimento de tecidos de algodão hidrofóbicos e autolimpantes. Nesta a ciência de materiais ocupa o primeiro lugar com uma participação de 54,9%, o qual mostra a importância desta ciência neste tipo de pesquisa. Entre as principais revistas do meio científico que contêm o maior número de publicações encontra-se a *Applied Surface*

Science, Cellulose, ACS Applied Materials Interfaces e Carbohydrate Polymers.

3.2. Superfícies hidrofóbicas e autolimpantes

As superfícies hidrofóbicas e autolimpantes são inspiradas em fenômenos da natureza como o apresentado nas folhas da flor de lótus. Em 1997 os botânicos Wilhelm Barthlott e Christoph Neinhuis da Universidade de Bonn pesquisaram a superfície da folha de lótus mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV), se pode observar que esta possui uma complexa estrutura composta de dois níveis.

Na Figura 3.3 observa-se que o primeiro nível está formado por montículos de 5 a 10 μm de altura, 5 μm de diâmetro e com um espaço entre montículos de 10 a 15 μm [2]. O segundo nível caracteriza-se por ter uma nanoestrutura em forma de nanofilamentos que apresentam um comprimento entre 400 a 1000 nm e um diâmetro entre 50 a 130 nm [2]. Estes nanofilamentos incrementam a rugosidade e provocam a superhidrofobicidade da folha de lótus, conforme Figura 3.3 (b).

A micro e nano estrutura provocam a formação de gotas de água acima da superfície da folha, com ângulos de contato maiores que 150° . Além disso, uma pequena inclinação da folha permitirá a água rodar para fora removendo as sujeiras presentes na superfície, conforme Figura 3.4.

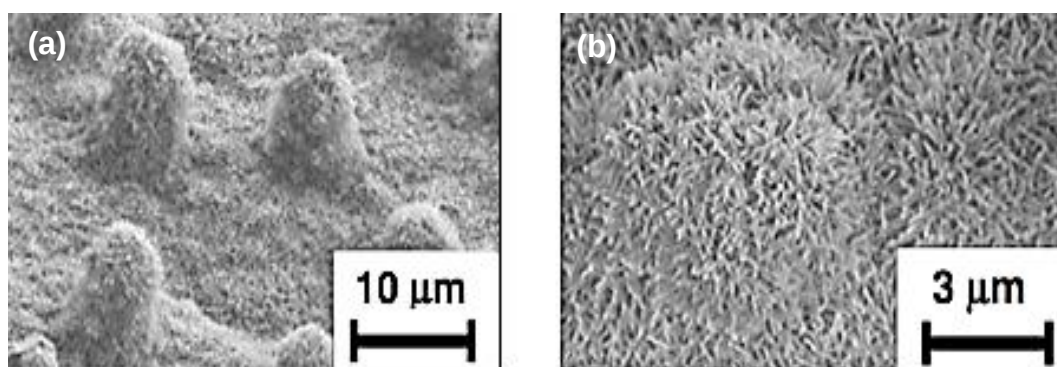


Figura 3.3 - Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura da superfície da flor de lótus. (a) Micromontículos. (b) Nanofilamentos.

Fonte: Adaptado de CHENG, Y. T. [2].

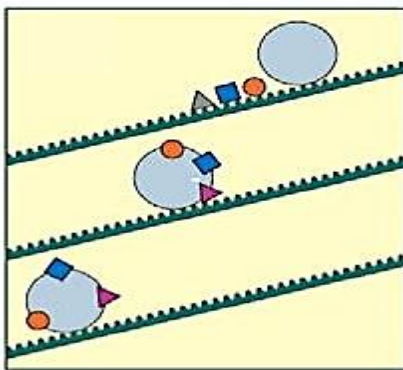


Figura 3.4 - Representação do fenômeno de autolimpeza.

Fonte: PARK, S. [3].

As pesquisas feitas por Wilhelm Barthlott e Christoph Neinhuis, além da realizada por Cheng et al [2] permitiram conhecer a importância da rugosidade em escala nano e micro na superfície da folha de lótus para a obtenção de propriedades de superhidrofobicidade e autolimpeza. Várias pesquisas que tiveram como objetivo a imitação da folha de lótus em diferentes tipos de materiais, mostraram que as propriedades de hidrofobicidade e autolimpeza dependem da combinação de uma superfície com baixa energia livre superficial (composição química) e uma alta rugosidade (estrutura da superfície) [1, 4-11].

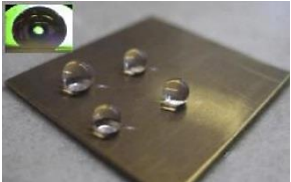
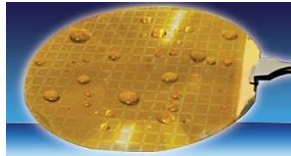
O desenvolvimento da nanotecnologia possibilitou a obtenção de estruturas e propriedades novas na matéria, por meio de um maior controle de seu arranjo a escala nanométrica. Um dos campos mais promissores na nanotecnologia são os materiais nanoestruturados, ou seja, materiais que têm sua estrutura interna a nível nanométrico [12]. Nestes, é possível modificar a estrutura e composição superficial obtendo-se filmes finos nanoestruturados conforme as propriedades desejadas.

Segundo Xue et al [13] há duas técnicas principais para a produção de tecidos autolimpantes. Na primeira técnica apresenta-se a decomposição das moléculas da sujeira mediante atividade fotocatalítica do recobrimento. Scacchetti et al [14] obtiveram tecidos de algodão autolimpantes e antimicrobianos usando nanopartículas de titânio os quais degradaram parcialmente manchas de vinho após da irradiação com raios ultravioleta. Porém, a decomposição por ação catalítica de nanopartículas de titânio, pode provocar problemas relacionados à liberação de radicais livres, os quais são um risco para a pele e podem gerar câncer [15]. Além disso, os radicais podem danificar as fibras do tecido, provocando sua decomposição e degradação [13].

A segunda técnica, caracteriza-se por desenvolver tecidos hidrofóbicos por meio da funcionalização de sua superfície, os quais tentam imitar a estrutura superficial da folha da flor de lótus. Neste caso, quando uma gota de água cai, esta roda levando todas as sujeiras fora da superfície. A funcionalização permite obter novas propriedades superficiais mediante alterações na composição química, na rugosidade e na porosidade da superfície.

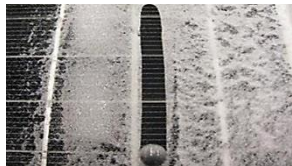
A hidrofobicidade e a autolimpeza é uma área de pesquisa importante na ciência e engenharia de materiais, sendo aplicável a superfícies de diferentes tipos de materiais. A Tabela 3.1 mostra algumas aplicações potenciais inovadoras na hidrofobização de superfícies.

Tabela 3.1 - Aplicações de matérias hidrofóbicos e autolimpantes.

Aplicação	Descrição	Imagem
Têxteis	Tecidos técnicos, vestuário e calçados hidrofóbicos e autolimpantes, permitem dar valor agregado ao produto, além de aumentar seu tempo de uso reduzindo o número de lavagens necessárias.	
Metais	As propriedades hidrofóbicas podem ajudar a reduzir o problema da corrosão que se apresenta nos metais.	
Dispositivos	Atualmente, vários equipamentos eletrônicos possuem propriedades hidrofóbicas. Isto auxilia na sua proteção e permite seu uso sob a água.	
Separação água/óleo	A separação água/óleo pode ser feita com membranas que tenham propriedades hidrofóbicas e oleofílicas.	

Fonte: Adaptado de VIEIRA, L. **Revestimentos Hidrofóbicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013. [16]. (Contínua).

Tabela 3.1 - Aplicações de matérias hidrofóbicos e autolimpantes.

Aplicação	Descrição	Imagem
Células solares	A sujeira nas células solares afeta seu rendimento. O recobrimento hidrofóbico pode ajudar a manter a superfície limpa, permitindo à radiação solar atingir a superfície da célula.	
Outros	Materiais empregados na construção (janelas, loiças sanitárias, fachadas, etc.). Além de veículos, óculos, entre outros.	

Fonte: Adaptado de VIEIRA, L. **Revestimentos Hidrofóbicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013. [16]. (Conclusão).

3.3. Molhabilidade

O fenômeno da impermeabilidade a água de uma superfície é explicado pela termodinâmica [17], em que os casos mais representativos são a capilaridade e a molhabilidade. Este último, é um importante fenômeno nesta pesquisa.

A molhabilidade, é a propriedade que estabelece o grau de repulsão entre um líquido e uma superfície, o que, por sua vez, depende da composição química e da topografia superficial [18]. A medição desta propriedade, é feita através da determinação do ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida. A Figura 3.5 mostra a representação deste fenômeno, onde θ é o ângulo de contato formado. Além do anterior, quando um líquido é colocado sobre uma superfície têxtil, ocorre o contato entre as fases sólido, líquido e vapor, gerando-se energias em cada uma das interfaces.

Na Figura 3.5 γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} correspondem às tensões interfaciais líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido respectivamente.

Aquelas superfícies que formam um ângulo de contato menor que 90° são chamadas superfícies hidrofílicas, nas quais ocorre uma absorção do líquido na superfície. Quando o ângulo de contato é maior que 90° e menor que 150° a superfície

é chamada hidrofóbica. Por fim, quando o ângulo de contato é maior que 150° a superfície é considerada superhidrofóbica [6]. A Figura 3.6 mostra um esquema dos diferentes estados da molhabilidade de uma superfície em função do ângulo de contato.

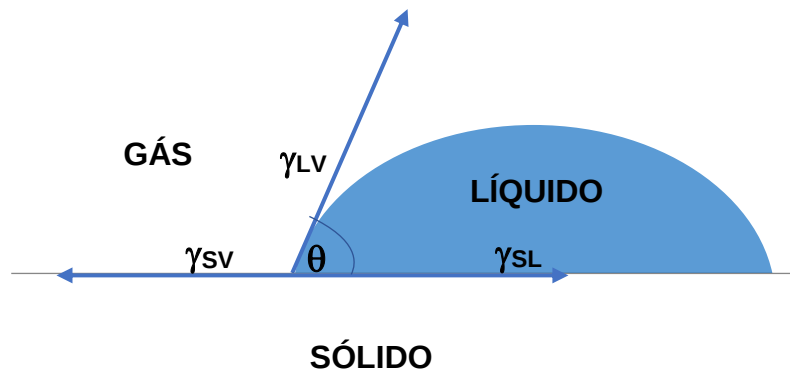


Figura 3.5 - Relações das tensões superficiais no ângulo de contato (AC).

Fonte: O autor.



Figura 3.6 – Ângulo de contato por tipo de superfície.

Fonte: Adaptado de MAZUR M. [19].

Contudo, a superhidrofobicidade é estudada através do ângulo de contato, a autolimpeza de uma superfície não pode ser determinada apenas mediante esta medida, devido a que uma alta hidrofobicidade não garante que as gotas da água rodem fora da superfície. Além disso, a medição precisa do ângulo de contato é impossível devido à dificuldade na determinação exata do contorno das gotas de água [20]. Assim mesmo, a estrutura da superfície têxtil é rugosa e flexível, o que dificulta a medição exata do ângulo de contato devido às diferentes fibras que saem da

superfície. Em face do exposto, outros dois ângulos têm sido usados em várias pesquisas para garantir a autolimpeza de uma superfície, estes são o ângulo de histerese (A.H) e o ângulo de inclinação (A.I) [7, 8, 21].

O ângulo de histerese corresponde à diferença entre os ângulos de avanço e retrocesso de uma gota de água. Enquanto o ângulo de inclinação mede o ângulo mínimo a qual deverá ser inclinado a superfície, para que as gotas de água possam rodar e sair totalmente desta.

A determinação do ângulo de contato está baseada na obtenção de uma imagem da gota do líquido na superfície, após do qual emprega-se um *software* de análise de imagem para determinar o ângulo θ formado entre a superfície e a gota. Porém, o procedimento pode apresentar um erro associado à precisão do equipamento, às características morfológicas da superfície e à habilidade do laboratorista. Zimmermann et al [22] mostraram como uma pequena alteração na posição da linha base da superfície, pode gerar uma diferença de aproximadamente 5° no ângulo de contato, conforme Figura 3.7.

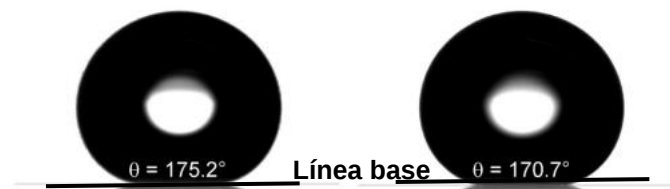


Figura 3.7 – Diferença no valor do ângulo de contato por alterações da linha base.

Fonte: Adaptado de ZIMMERMANN, J. [22]

Diante do exposto, Zimmermann et al [22] propuseram a medição do ângulo de inclinação como uma medida complementar para estudar a hidrofobicidade de uma superfície têxtil, ademais de suas capacidades de autolimpeza. Nesta medição, determina-se a mínima inclinação na qual a gota de água roda para fora da superfície, isto é, o ângulo de inclinação. Várias pesquisas já têm usado a técnica proposta por Zimmermann et al [22] para avaliar a repelência de superfícies têxteis a água [20, 23, 24]. Segundo Xue et al [6] uma superfície é considerada superhidrofóbica quando o ângulo de contato é maior que 150° e o ângulo de inclinação é menor a 10° .

3.4. Métodos de recobrimento

Atualmente, vários produtos e tecnologias de recobrimento são empregados para obter superfícies altamente hidrofóbicas e autolimpantes. Contudo, algumas destas como os nanotubos de carbono [15] e o plasma [25, 26] são de difícil aplicação na maioria das empresas têxteis, devido ao requerimento de equipamentos e técnicas especializadas.

O uso de outras tecnologias como a litografia, o ataque químico, a eletrodeposição e o uso de *templates* precisam de processos e condições de fabricação custosos [10, 23, 27, 28]. O presente projeto tem como objetivo gerar propriedades de hidrofobicidade e autolimpeza em superfícies de algodão, empregando procedimentos e compostos químicos baratos e de fácil aquisição.

Segundo Xue et al [29] os métodos para produzir superfícies hidrofóbicas escaláveis a nível industrial são: deposição camada por camada, deposição química por vapor, processo sol gel, síntese hidrotérmica e recobrimento com compósitos de nanopartículas. De acordo com a Tabela 3.2 a deposição camada por camada está baseada na colocação de várias camadas de micro e nanopartículas, as quais podem ser ligadas utilizando-se forças eletrostáticas [30] ou covalente [11].

Por sua vez, alguns pesquisadores obtiveram ângulos de contato maiores que 150° e baixos ângulos de inclinação, desenvolvendo estruturas chamadas “*raspberry*”, feitas de micropartículas que possuem nanopartículas ligadas na superfície [7, 27, 31, 32], conforme se mostra na Figura 3.8.

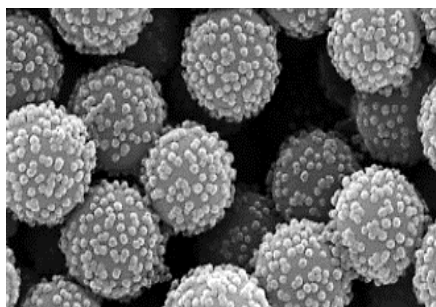


Figura 3.8 - Estrutura hierárquica da morfologia “*raspberry*” fabricada mediante ensablagem de micro e nano partículas.

Fonte: TSAI, H-J. [31].

Tabela 3.2 - Métodos para produzir superfícies superhidrofóbicas.

Métodos de Recobrimento	Interações Substrato-recobrimento	Formação de Rugosidades	Hidrofobização
Deposição camada por camada	Ligações covalentes ou eletrostáticas.	Micro e/ou nano partículas	Uso de químicos com baixa energia superficial.
Deposição química de vapor	Ligações covalentes.	Crescimento de nanoestruturas por polimerização.	A estrutura polimérica é hidrofóbica.
Processos Sol Gel	Ligações covalentes adesão.	e/o Camadas rugosas de nanopartículas.	Uso de químicos com baixa energia superficial.
Sínteses hidrotérmica	Ligações covalentes.	Crescimento hidrotérmico de nanoestruturas	Uso de químicos com baixa energia superficial.
Compósitos de nanopartículas	Ligações covalentes.	Formação de micro e nanoestruturas por nanopartículas.	Uso de químicos ou polímeros com baixa energia superficial.

Fonte: Adaptado de XUE, C-H. [29].

Conforme o descrito na Tabela 3.2, o uso de nanopartículas é característico de vários métodos de recobrimento para a formação de superfícies rugosas. Segundo Karunakaran et al [9] isto ocorre devido a sua disponibilidade comercial em tamanhos diferentes e uniformes.

Várias pesquisas têm usado micro e nanopartículas para a formação de superfícies com duas escalas de rugosidade [7, 8, 9, 11, 27, 31, 32], o que se pode explicar por ser compatível com a tecnologia de produção que atualmente é usada nas empresas têxteis. Assim sendo, nanopartículas em suspensão coloidal foram usadas neste projeto para recobrir as superfícies do algodão e assim gerar a rugosidade requerida.

Algumas empresas já estão comercializando produtos que permitem obter propriedades hidrofóbicas e de autolimpeza, tais como a Basf da Alemanha com o produto Mincor® TX TT, NanoTex® dos Estados Unidos, NanoCare da Alemanha e Schoeller® Textile AG da Suíça, a qual desenvolveu um produto chamado NanoSphere®. Este último produto se caracteriza por empregar partículas de sílica para obter o efeito hidrofóbico e de autolimpeza em superfícies têxteis.

3.5. Rugosidade e composição química

A hidrofobicidade e a autolimpeza dependem fortemente da rugosidade e da energia superficial [2]. A seguir discute-se cada uma destas características.

3.5.1. Rugosidade

A rugosidade é um dos fatores que governam a molhabilidade de uma superfície [27]. Vários trabalhos mostraram como uma estrutura rugosa em micro e nano escala são fundamentais para obter superfícies com altos ângulos de contato [1, 2, 27, 31].

Uma rugosidade a nanoescala evita que as moléculas de água sejam absorvidas sobre a superfície [30], já que as gotas se colocam acima dos picos da estrutura rugosa diminuindo a área de contato entre a superfície e a água, o que permite que esta saia fora com uma leve inclinação da superfície, removendo por sua vez a sujeira.

Dessa forma, os resultados de várias pesquisas mostram que para uma superfície lisa o ângulo de contato máximo que é possível alcançar diminuindo a energia superficial é de 120° [5, 10, 23], isto é, a modificação química só permite obter superfícies hidrofóbicas.

A obtenção de superfícies superhidrofóbicas é conseguida mediante a criação de uma estrutura rugosa, a qual aumenta o grau de hidrofobicidade conseguido pela aplicação de compostos de baixa tensão superficial [11, 30], além de diminuir a quantidade necessária destes compostos [27].

Atualmente, uma superfície rugosa é construída principalmente mediante a aplicação de uma ou várias camadas de nanopartículas [23, 33, 34]. Manoudis et al

[35] demonstraram que uma superfície superhidrofóbica pode ser obtida a partir de nanopartículas de sílica, alumina ou óxido de estanho. Além disso, vários trabalhos reportaram o uso de nanopartículas de TiO_2 [36], ZnO [37, 38] e nanotubos de carbono [15].

Hsieh et al [1] estudaram a influência da rugosidade e a porosidade sobre a hidrofobicidade de uma superfície de silício, empregando nanopartículas de titânio. Eles determinaram que a área superficial e a fração de microporos na estrutura aumentam com a quantidade de nanopartículas.

Uma estrutura com um poro grande, tamanhos entre 2-100 nm (mesoporos), pode causar condensação capilar [1], o que é desfavorável para a superhidrofobicidade já que diminui o ângulo de contato. Em uma estrutura microporosa (<2 nm) as gotas de líquido não podem entrar facilmente, o que permite aos microporos aprisionar o ar mais facilmente [1] aumentando o ângulo de contato. Segundo Hsieh et al [1] a hidrofobicidade pode melhorar com o aumento da rugosidade e da quantidade de microporos que estão na superfície.

3.5.1.1. Condições de aplicação das nanopartículas

As condições de aplicação das nanopartículas estão relacionados com a concentração da suspensão coloidal e o tempo de imersão durante o qual o tecido é submerso nesta suspensão. Dessa forma, nesta pesquisa foi estudado a combinação dessas condições que permitem obter comportamentos hidrofóbicos e autolimpantes no tecido de algodão. Conforme se observa na Tabela 3.3, vários trabalhos reportam o uso de tempos de imersão diferentes sem especificar as razões da seleção destes tempos. O anterior mostra a necessidade de estudar esta variável.

Tabela 3.3 - Tempos de recobrimento com nanopartículas de Sílica.

Tempo (minutos)	Superfície	Tipo de Nanopartículas	Referência
1	Algodão	Sílica sol	[39]
3	Algodão	Sílica hidrosol	[4]
5	Algodão	Sílica hidrosol	[33]
10	Algodão	Sol de TiO_2	[36]
20	Algodão e poliéster	Sol de sílica	[34]

Fonte: O autor.

Várias pesquisas têm estudado o efeito da concentração das nanopartículas sobre a rugosidade e o ângulo de contato. Hsieh et al [1] encontraram que a quantidade de nanopartículas afeta a área e a porosidade da superfície, características que têm influência no ângulo de contato.

Karunakaran et al [9] estudaram o efeito da concentração das nanopartículas de sílica em solução sobre a hidrofobicidade superficial. Segundo os resultados obtidos por eles, quando a concentração é baixa as nanopartículas são escassamente depositadas na superfície. Porém, quando a concentração aumenta o número de nanopartículas na superfície é maior, até um limite no qual se alcança o equilíbrio de adsorção. Neste ponto, o valor do ângulo de contato foi constante e maior a 150° . Contudo, o valor do ângulo de histereses aumentou com a concentração das nanopartículas, fazendo que as gotas do líquido fiquem imobilizadas na superfície e não possam rodar fora desta.

Manoudis et al [35] usaram diferentes concentrações de suspensões de nanopartículas de sílica de 7 nm para cobrir superfícies de vidro empregando um spray para sua aplicação. A Figura 3.9, mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas por Manoudis et al., onde é possível ver grandes áreas sem recobrimento no caso de uma concentração de 0,1% (m/v) de nanopartículas de sílica (a); embora, quando a concentração aumentou a 2% (m/v) uma alta densidade de nanopartículas pode ser observada na superfície (b), o que aumenta a rugosidade e o ângulo de contato.

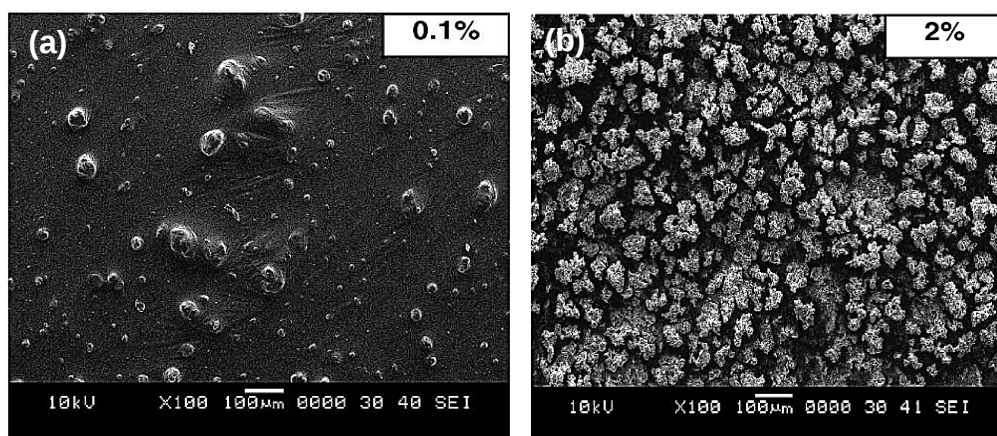


Figura 3.9 – Filmes de nanopartículas de sílica sobre superfícies de vidro a diferentes concentrações. (a) 0,1% (m/v) (b) 2% (m/v).

Fonte: Adaptado de MANOUDIS, P. N. [35].

Manoudis et al [35] observaram o mesmo limite de adsorção descrito por Karunakaran et al [9], no qual o ângulo de contato permanece constante. Diante do exposto, a concentração das nanopartículas na suspensão influencia o valor do ângulo de contato, razão pela qual esta variável foi estudada na presente pesquisa.

De outro lado, o efeito do tamanho da sílica coloidal tem sido menos estudado. Segundo Xue et al [5] sílica coloidal com um tamanho de aproximadamente 1 μm pode diminuir a suavidade e flexibilidade do tecido de algodão. Zhang et al [40] fizeram nanopartículas de sílica de dois diferentes intervalos de tamanho, de 50 a 70 nm e de 110 a 30 nm. Empregando estas últimas eles obtiveram um maior grau de recobrimento.

3.5.1.2. Termofixação recobrimento

A termofixação do recobrimento à superfície têxtil (curado) é um processo que tem por objetivo fixar os diferentes aditivos aplicados ao tecido. Os fatores relevantes durante a cura são o tempo e a temperatura de aquecimento, este último deve ser feito a uma temperatura menor à temperatura de decomposição do tecido, o qual para o algodão é 270 °C [41].

Várias pesquisas usaram a cura para imobilizar nanopartículas de sílica sobre uma superfície de algodão. Bae et al [33] empregaram uma temperatura de 160 °C durante 3 minutos sobre um têxtil de algodão com nanopartículas de sílica na superfície.

Daoud et al [39] e Xue et al [5] recobriram uma superfície de algodão com nanopartículas de sílica, após do qual usaram uma temperatura de 120 °C e 110 °C respectivamente durante um tempo de 60 minutos. Diante do anterior, existe uma variabilidade nas condições empregadas por cada pesquisador, pelo qual é necessário determinar a melhor combinação de temperatura e tempo no processo de termofixação.

3.5.2. Energia superficial

A formação unicamente de uma estrutura rugosa não permite atingir o estado de hidrofobicidade [13]. Para isso ocorrer, é necessário que a superfície possua uma energia superficial baixa [1].

Diferenças entre as forças intermoleculares do líquido e a superfície permitem obter superfícies hidrofóbicas. Na água, estas forças são do tipo pontes de hidrogênio (forças secundárias fortes) e, por regra geral, a molhabilidade só se produz quando as forças intermoleculares da superfície e do líquido são semelhantes. Além disso, uma considerável redução da energia superficial pode ajudar a obter superfícies oleofóbicas.

Atualmente, muitas pesquisas fazem uso de compostos fluorados devido a sua baixa energia superficial [5, 6, 7, 9, 11, 30, 32, 42]. Porém, outros compostos mais econômicos precisam ser explorados. Além disso, os materiais fluorados podem causar grandes riscos para a saúde e o ambiente [4, 33, 34, 39, 23, 43].

Alguns pesquisadores já começaram o estudo de superfícies hidrofóbicas livres de compostos com teor de flúor. Xue et al [5] reportaram o uso de ácido esteárico com nanopartículas de TiO_2 e de sílica sobre superfícies de algodão para conseguir propriedades hidrofóbicas e autolimpantes. Ramaratnma et al [44] fizeram um recobrimento com um polímero hidrofóbico que possuía nanopartículas de sílica sobre um tecido de poliéster, tornando-o superhidrofóbico.

Hoefnagels et al [45] obtiveram algodão superhidrofóbico e altamente oleofóbico fabricando partículas de sílica *in situ* nas fibras de algodão para gerar de uma superfície rugosa, a qual foi recoberta com polidimetilsiloxano, obtendo ângulos de contato de 155° para a água.

Li et al [4] fizeram superfícies de algodão superhidrofóbicas empregando nanopartículas de sílica feitas através do processo sol-gel, com uma solução de silicato de sódio como fonte de silício, depois do qual utilizaram o hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS) para cobrir a superfície do têxtil e obter uma baixa energia superficial.

Xue et al [6] utilizaram nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos epóxi e amino para recobrir tecidos de algodão funcionalizados com grupos epóxi. Após do qual empregaram ácido esteárico e 1H,1H, 2H, 2H perfluorodeciltriclorosilano como compostos de baixa energia superficial, obtendo ângulos de contato de 170° .

Segundo Xue et al [13] os tipos de compostos químicos mais amplamente usados para reduzir a energia superficial são os perfluoroalquilsilanos, as alquil moléculas e os compostos de silício.

Os perfluoroalquilsilanos (fluoropolímeros) possuem uma tensão superficial extremadamente baixa e apresentam fácil reação com os grupos hidroxilas. Como foi mencionado anteriormente, este tipo de compostos possui como desvantagem um alto custo, uma difícil aquisição e riscos potenciais para a saúde humana e o ambiente, o que dificulta sua aplicação prática.

Conforme a literatura revisada, as alquil moléculas mais usadas são o n-dodecanetiol, o hexadeciltrimetoxissilano [4, 10] e o ácido esteárico. Este último é um ácido graxo saturado de 18 átomos de carbono, possui uma extremidade hidrofílica e uma hidrofóbica que fica exposta ao ar. Várias pesquisas, tem usado o ácido esteárico como recobrimento para a obtenção de superfícies hidrofóbicas e autolimpantes [5, 6, 36, 37, 46].

Manoudis et al [35] empregaram o polialquil siloxano como composto de baixa tensão superficial, obtendo um ângulo de contato de 103°. Quando este composto químico foi usado conjuntamente com uma dispersão de nanopartículas de sílica, o ângulo de contato aumentou até 164°. Manoudis et al [35] cobriram superfícies de silício, concreto, alumínio, seda, madeira e vidro, obtendo em todos os casos ângulos maiores a 150°, o qual mostra a grande diversidade de superfícies nas quais é possível usar este tipo de composto.

Ke et al [8] obtiveram superfícies de vidro superhidrofóbicas com um ângulo de contato de 155°, usando micro e nanopartículas de sílica, depois do qual foi realizado um cobrimento com polidimetilsiloxano (PDMS). Ming et al [27] usaram também o PDMS como composto de baixa energia superficial, obtendo um ângulo de contato de 165°.

A Figura 3.10 mostra a distribuição porcentual dos principais compostos químicos usados nos artigos que foram revisados no presente projeto. Através desta análises foi possível identificar que os fluoroquímicos são atualmente os compostos mais amplamente usados para obter superfícies hidrofóbicas com 37,5%, seguidos do ácido esteárico e do polidemitilsiloxano com 25% cada um.

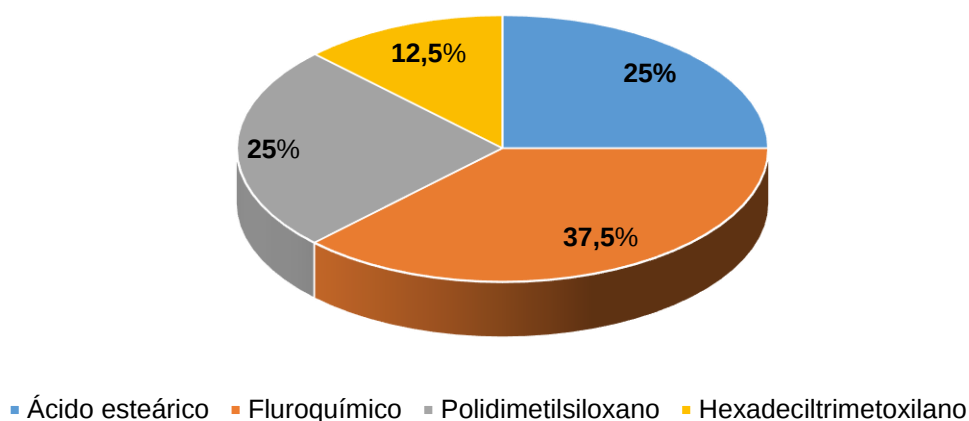


Figura 3.10 - Porcentagem de uso de compostos químicos com baixa energia superficial.

Fonte: O autor.

Segundo Hsieh et al [1] o grupo fluorometil ($-\text{CF}_3$) apresenta a menor energia superficial, o que pode ser a razão do amplo uso dos fluoroquímicos, ver Figura 3.11.



Figura 3.11 – Tensão superficial de grupos funcionais de menor a maior.

Fonte: Adaptado de HSIEH, C-T. [1].

3.5.2.1. Condições de aplicação dos compostos de baixa energia superficial

Atualmente, não existe clareza sobre as condições que devem ser usadas para a aplicação de compostos de baixa energia superficial a uma superfície têxtil, nem da influência dessas condições sobre o valor do ângulo de contato. Diante do exposto, o estudo da temperatura, do tempo de imersão e da concentração da solução hidrofóbica tornam-se necessários para verificar a influência destas variáveis sobre a molhabilidade dos tecidos de algodão.

Karunakaran et al [9] encontraram que um tempo de hidrofobização grande, pode causar que o recobrimento perca todas as cavidades e ranhuras (vales) da superfície rugosa, deixando esta lisa e sem rugosidade. Com base no anterior, é preciso determinar o tempo de imersão do tecido de algodão na solução que contém o químico de baixa energia superficial.

Xue et al [5, 6] estudaram o efeito da concentração do ácido esteárico sobre a molhabilidade de superfícies têxteis, obtendo ângulos de contato de 155,4° e 168,2° com uma concentração de 1% e 0,5% respectivamente. Porém, este último resultado foi obtido mediante o uso combinado do ácido esteárico e do perfluorodeciltriclorosilano (fluoropolímero).

3.5.2.2. Termofixação do recobrimento hidrofóbico

Após da imersão do tecido em uma solução de um composto hidrofóbico, este deve ser submetido a um processo de fixação térmica para garantir a adesão do composto na superfície. Xue et al obtiveram tecidos de algodão superhidrofóbicos usando um fluoropolímero sobre nanopartículas de titânio [36] e de sílica [5, 6]. Nos dois casos eles submeteram o tecido a uma temperatura de 100 °C durante uma hora.

3.6. Modelos teóricos

A molhabilidade de uma superfície sólida foi inicialmente explicada pelo modelo de Young, no qual o ângulo de contato só depende das propriedades físico-químicas das fases presentes. Este modelo unicamente é aplicável a superfícies ideais, ou seja, superfícies homogêneas, não porosas, rígidas, inertes quimicamente e lisas [47], conforme Figura 3.12.



Figura 3.12 – Representação do Modelo de Young.

Fonte: O autor.

Conforme o descrito na seção 3.5.1, a formação de uma superfície rugosa é indispensável para imitar as propriedades autolimpantes e superhidrofóbicas da folha da flor de lótus. A Equação 1 apresenta o modelo de Young no qual observa-se que não existe uma variável relacionada com a rugosidade na determinação do ângulo de contato e este modelo não descreve o fenômeno estudado nesta pesquisa.

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

Na equação anterior, θ é o ângulo de contato da gota do líquido sobre a superfície lisa, enquanto γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} são as tensões interfaciais sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor respectivamente [1].

Em uma superfície rugosa, uma gota de água pode apresentar dois estados de equilíbrio [2]. No primeiro, o contato entre a água e a superfície é total; isto é, toda a superfície rugosa é molhada (picos e vales). Enquanto no segundo estado, o contato só é produzido na parte superior da estrutura rugosa (picos).

O primeiro tipo de interação é descrito pelo modelo matemático de Wenzel's. Este modelo, só pode ser usado quando a gota entra completamente em contato com a superfície [1]. O cálculo do ângulo de contato (θ^*) é feito mediante a Equação (2), sendo que γ é chamado o fator de rugosidade, e corresponde à razão entre a área atual da superfície rugosa e a área planar projetada [1]. Além disso, θ é o ângulo de contato de equilíbrio sobre a superfície lisa ou ângulo de contato de Young [4, 7].

$$\cos \theta_{Wenzel's}^* = \gamma \cos \theta \quad (2)$$

Para uma superfície rugosa o valor de γ na Equação (2) sempre será maior que 1, pelo qual uma alta rugosidade numa superfície hidrofóbica gera um alto ângulo de contato [4, 7]. Porém, o valor do ângulo de histereses no modelo de Wenzel's também aumenta com a rugosidade [27, 31].

No regime de Wenzel's, quando θ é maior que 90° (superfície hidrofóbica), θ^* aumenta com a rugosidade; embora, quando θ é menor que 90° (superfície hidrofílica), θ^* diminui com a rugosidade [9]. A Figura 3.13 apresenta a influência da rugosidade sobre o ângulo de contato no regime de Wenzel's [48], nesta figura observa-se que o aumento da rugosidade acrescenta a hidrofobicidade e a hidrofiliabilidade de uma superfície hidrofóbica e hidrofílica respectivamente.

Quando a interação entre a gota do líquido e a superfície é descrita pelo modelo de Wenzel's, se apresenta um fenômeno chamado “efeito da flor de rosa”, no qual as gotas de líquido ficam aderidas, impossibilitando que estas rodem para fora da superfície [35].

Segundo Karunakaran et al [9] o efeito da flor de rosa é provocado porque o ângulo de retrocesso é significativamente baixo em comparação com o ângulo de avanço, provocando que o ângulo de histereses (diferença entre os ângulos de avanço e retrocesso) aumente, razão pela qual a água preencherá as cavidades da superfície, conforme Figura 3.14. Este fenômeno ocorre mesmo quando a superfície é submetida a um ângulo de inclinação de 90° .

Cheng et al [2] analisaram a molhabilidade da folha de lótus removendo os nanofilamentos, concluindo que a hidrofobicidade sem a nanoestrutura segue o modelo de Wenzel's, no qual a gota de água não roda fora da superfície, mesmo esta esteja a 180° .

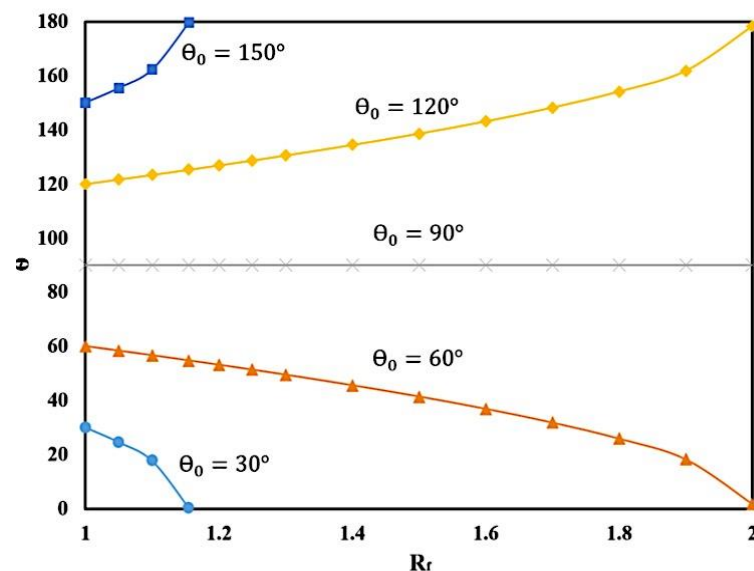


Figura 3.13 – Variação do ângulo de contato (θ) com o fator de rugosidade (R_r), para vários ângulos de contato de superfícies lisas (θ_0).

Fonte: MORTAZAVI, V. [48].

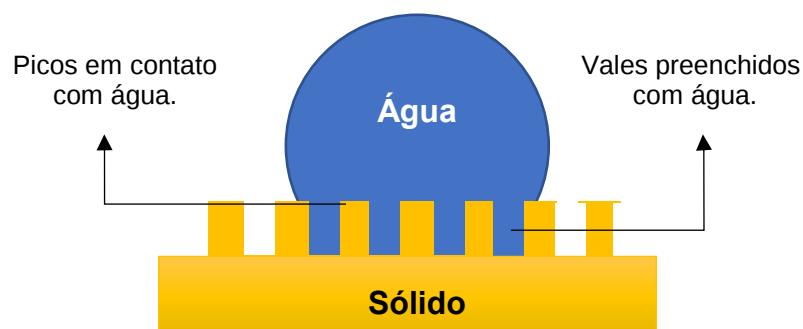


Figura 3.14 – Representação do Modelo de Wenzel's

Fonte: O autor.

No segundo tipo de interação usa-se o modelo matemático de Cassie-Baxter, Equação 3. Neste modelo, θ^* é o ângulo de contato observado entre a água e a superfície rugosa e porosa [5], f é a fração de área planar projetada da gota de água em contato com o substrato [2, 5, 10], θ é o ângulo de contato da água em uma superfície lisa que possua a mesma composição química que a superfície rugosa [11], finalmente r_f é a rugosidade superficial da área molhada.

$$\cos \theta_{Cassie-Baxter}^* = r_f f \cos \theta + f - 1 \quad (3)$$

Segundo a Equação (3), menor seja f e maior seja θ , o grau de hidrofobicidade aumentará obtendo uma superfície superhidrofóbica [21]. No limite quando f tende a zero, o θ^* tenderá a 180° [10].

A Figura 3.15 permite observar que há um espaço entre a gota da água e o fundo da superfície rugosa (vales). Este espaço é preenchido com ar, o qual ajuda às gotas de água a sair para fora da superfície devido à baixa resistência do ar [2, 21], e o baixo valor do ângulo de histereses [27]. No regime de Cassie-Baxter, o ângulo de contato aumenta com a rugosidade tanto em materiais hidrofílicos quanto em materiais hidrofóbicos [35].

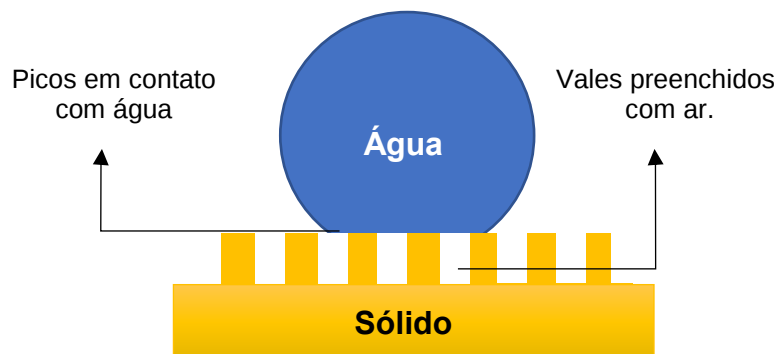


Figura 3.15 – Representação do Modelo de Cassie-Baxter.

Fonte: O autor.

Segundo Zhao et al [18] a principal diferença entre o regime de Wenzel's e o regime de Cassie-Baxter é o ângulo de histerese. No Wenzel's, este ângulo apresenta grandes valores, o qual faz que a gota fique aderida na superfície rugosa. No entanto,

quando a rugosidade é alta a histerese diminui significativamente, possibilitando que a gota possa rodar para fora da superfície com uma pequena inclinação.

Diante do exposto, várias pesquisas sugerem que o modelo correspondente ao comportamento hidrofóbico e autolimpante das gotas de água numa superfície, é o modelo de Cassie-Baxter [1, 6, 8, 10, 35]. O anterior sugere que as características físicas descritas por este modelo são necessárias para obter superfícies hidrofóbicas e autolimpantes em tecidos de algodão.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

4.1.1. Tecidos hidrofóbicos comerciais

Tecidos hidrofóbicos conhecidos comercialmente como “antifluidos” foram adquiridos da empresa LaFayette na Colômbia, segundo o fabricante estes são 100% poliéster. Nestes tecidos foram determinados o ângulo de contato e de inclinação de acordo com os procedimentos estabelecidos nas seções 4.2.5.1 e 4.2.5.2 respectivamente. Além disso, a repelência a água foi submetida a provas de durabilidade conforme o estipulado na seção 4.2.5.6. Finalmente, se realizaram análises de composição e morfológicos nestes tecidos segundo o estabelecido nas seções 4.2.5.3 e 4.2.5.5 respectivamente,

4.1.2. Tecidos de algodão

Tecidos planos 100% algodão foram adquiridos em uma loja de tecidos da cidade de Ponta Grossa – PR, Brasil. Cada unidade experimental foi cortada em um tamanho de 2 cm de largura por 2 cm de comprimento para facilitar sua manipulação.

4.1.3. Composto químico de baixa energia superficial

Através da revisão bibliográfica foram identificados os tipos de compostos de baixa energia superficial mais usados atualmente, conforme seção 3.5.2. Devido a sua disponibilidade comercial e baixo custo, foi selecionado o ácido esteárico como composto químico para outorgar uma baixa energia superficial ao tecido de algodão. O ácido esteárico foi fornecido pela empresa Dinâmica® do Brasil com um teor mínimo de 95% de pureza.

4.1.4. Nanopartículas de sílica

A avaliação da molhabilidade usando nanopartículas foi realizada por meio do recobrimento do tecido com sílica pirogênica e sílica coloidal, sendo usado três diferentes tamanhos desta última conforme é mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características da sílica coloidal avaliada.

Nome	Tamanho (nm)	Concentração
Bindzil® 1440	14	41%
Levasil CS30-130	30	30%
Levasil FX80	80	51%

Fonte: Adaptado da informação comercial de Avantech Ltda.

Segundo o fabricante a sílica pirogênica usada caracteriza-se por ser modificada quimicamente com dimetildiclorosilano (Anexo 1). Assim, foi possível comparar a molhabilidade dos tecidos de algodão recobertos tanto com sílica pirogênica quanto com sílica coloidal. Todas as sílicas foram gentilmente cedidas pela empresa Avantech Ltda. SP, Brasil.

4.1.5. Solventes

Os diferentes solventes usados foram: álcool etílico absoluto (99,5%, Reagen, Brasil), acetona (99,5%, Dinâmica®, Brasil) e água deionizada. Além disso, usou-se álcool isopropílico para provas de caracterização (99,5%, Dinâmica®, Brasil).

4.2. Métodos

Nesta seção é descrito o procedimento experimental usado para a obtenção de superfícies hidrofóbicas e autolimpantes em tecidos de algodão. Na experimentação foram estudadas as condições de recobrimento do tecido de algodão com ácido esteárico e nanopartículas de sílica, determinando-se os ângulos de contato e de inclinação para avaliar a hidrofobicidade e a autolimpeza.

Na Figura 4.1 apresenta-se a montagem experimental que foi usada para a imersão dos tecidos de algodão tanto para o recobrimento com ácido esteárico quanto com nanopartículas de sílica. Além disso, a termofixação destes compostos químicos foi feita em estufa com circulação de ar.

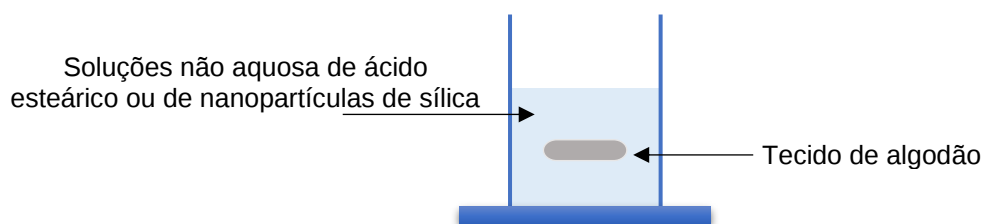


Figura 4.1. Montagem experimental para a imersão dos tecidos de algodão.

Fonte: O autor.

4.2.1. Preparação do tecido de algodão

O objetivo desta etapa foi eliminar resíduos presentes no algodão. O tecido foi submerso em uma solução de água deionizada a 15% de detergente não iônico (nonilfenol) durante 30 minutos a 80 °C, após do qual foi lavado com água deionizada para garantir a remoção do detergente. Estas condições foram adaptadas dos trabalhos de Gao et al [34] e Daoud et al [39]. Finalmente, o tecido foi secado em estufa (TE-394/2, Tecnal, Brasil) aquecida a 40 °C.

4.2.2. Hidrofobização do algodão

A hidrofobização da superfície do algodão realizou-se mediante a imersão do tecido em soluções de ácido esteárico em acetona. O objetivo nesta parte foi determinar a condição mais promissora de ajuste dos parâmetros: concentração do ácido esteárico, tempo de imersão do tecido, temperatura e tempo de termofixação para a obtenção de tecidos de algodão com o maior valor do ângulo de contato.

Na Tabela 4.2 apresenta-se os fatores e níveis experimentais estudados. A seleção dos níveis foi feita baseando-se na revisão bibliográfica. Porém, devido à ausência de valores para a temperatura e o tempo de termofixação, decidiu-se estudar quatro níveis para estes fatores, os quais correspondem a um valor alto, dois médios e um baixo.

Tabela 4.2 - Fatores e níveis experimentais para a hidrofobização do tecido de algodão.

Fator experimental	Níveis experimentais			
Concentração do ácido esteárico (% m/m)	0,5	1	2	5
Tempo de imersão (minutos)	1	5	10	20
Temperatura de termofixação (°C)	100	120	150	180
Tempo de termofixação (minutos)	5	15	30	60
Número de camadas	1	3	5	7

Fonte: O autor.

Na Figura 4.2 apresenta-se o fluxograma das atividades que foram realizadas para a hidrofobização do tecido, na qual se avaliou cada um dos fatores experimentais descritos na anterior Tabela.

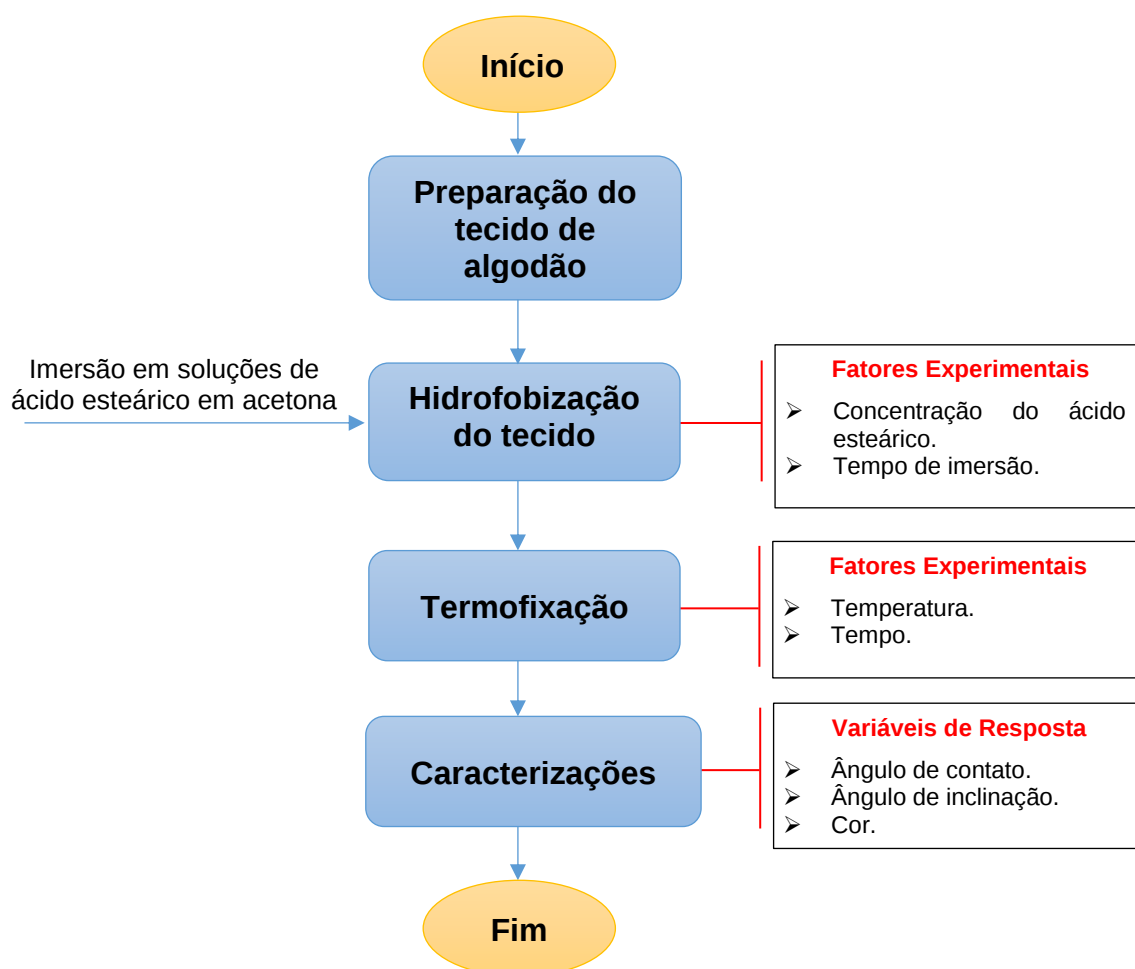


Figura 4.2 – Fluxograma de atividades – Hidrofobização do têxtil de algodão.

Fonte: O autor.

Na Figura 4.2 observa-se como variáveis de resposta na hidrofobização dos tecidos os ângulos de contato e de inclinação. Segundo o discutido na seção 3.3 estes são usados na determinação da hidrofobicidade e da autolimpeza respectivamente. Além disso, a cor também foi usada como variável de resposta, o que permitiu estudar o comportamento desta frente a variação dos fatores experimentais.

4.2.3. Recobrimento com nanopartículas de sílica

Embora vários trabalhos usaram nanopartículas de sílica para aumentar a rugosidade de uma superfície, não foram encontradas pesquisas que estudaram o efeito combinado do tipo de nanopartícula e sua concentração sobre o ângulo de contato nos tecidos de algodão. A variação da concentração realizou-se por meio da diluição da suspensão coloidal de nanopartículas de sílica em acetona, até obter cada uma das concentrações desejadas, segundo Tabela 4.3.

A revisão bibliográfica realizada mostra diferentes condições na aplicação das nanopartículas na superfície do tecido (conforme seção 3.5.1.1). Porém, nestas pesquisas não há uma justificativa ou uma otimização dos valores usados. Diante do exposto, foram estudadas as condições de aplicação das nanopartículas, avaliando-se os parâmetros: concentração das nanopartículas de sílica em suspensão, tempo de imersão do tecido, tempo de termofixação e número de camadas.

A Tabela 4.3 contém os fatores e níveis experimentais estudados para o recobrimento do tecido, os quais foram avaliados para cada um dos tamanhos de nanopartículas de sílica coloidal. A seleção dos níveis foi feita com base à revisão bibliográfica.

Tabela 4.3 - Fatores e níveis experimentais para o recobrimento do têxtil de algodão com nanopartículas de sílica coloidal.

Fator experimental	Níveis experimentais		
Concentração da suspensão coloidal (% m/m)	0,5	1	2
Tempo de imersão (minutos)	5	15	30
Tempo de termofixação (minutos)	10	20	30
Número de camadas	1	2	3

Fonte: O autor.

Na Figura 4.3 mostra-se o fluxograma das atividades que foram realizadas para o recobrimento dos tecidos de algodão com as nanopartículas de sílica.

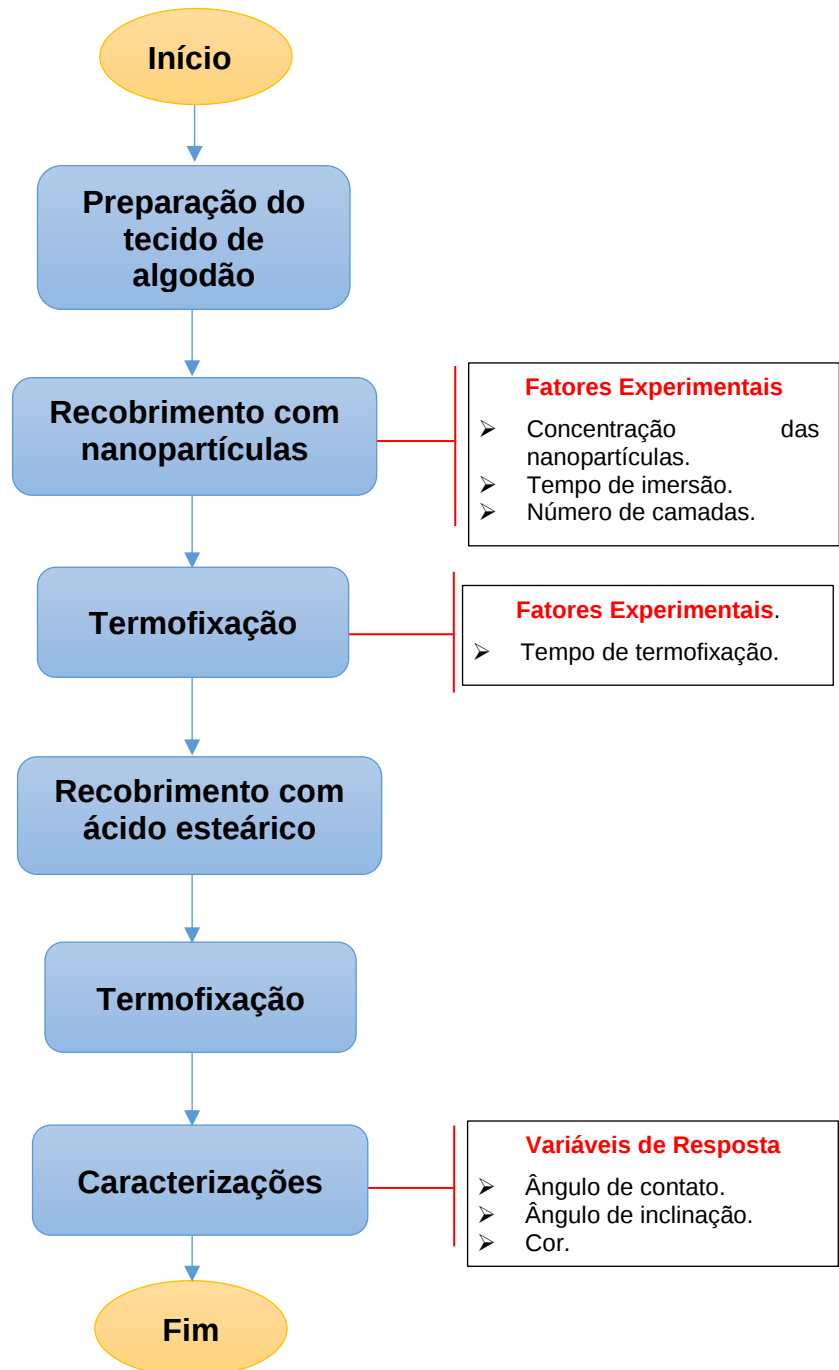


Figura 4.3 – Fluxograma de atividades – Recobrimento do tecido com nanopartículas de sílica.

Fonte: O autor.

Conforme o estipulado na seção 4.1.4, além da sílica coloidal foi avaliada a sílica pirogênica modificada para a obtenção de superfícies hidrofóbicas e autolimpantes em tecidos de algodão. Na Tabela 4.4 estabelece-se os fatores e níveis experimentais estudados.

Tabela 4.4 - Fatores e níveis experimentais para o recobrimento do têxtil de algodão com sílica pirogênica.

Fator experimental	Níveis experimentais	
Concentração da sílica pirogênica (g/L)	20	40
Tempo de imersão (minutos)	15	30
Tempo de termofixação (minutos)	15	20
Número de camadas	1	2

Fonte: O autor.

4.2.4. Planejamento experimental

No presente projeto foi empregada a metodologia de Taguchi em matrizes ortogonais, a qual permite planejar e analisar um número reduzido de experimentos para avaliar um conjunto de fatores e níveis experimentais. Todos os experimentos foram gerados e analisados através da versão *trial* do *software* de estatística Minitab® 18.

Na Figura 4.4 apresenta-se o fluxograma das atividades realizadas no planejamento e análises estatísticas para o recobrimento do tecido tanto com o ácido esteárico quanto com as nanopartículas de sílica.

Na primeira atividade foi gerado o número de experimentos a realizar para cada tipo de recobrimento. Taguchi estabelece matrizes com uma combinação dos níveis experimentais de acordo com os fatores e níveis especificados. Cada experimento presente na matriz foi feito em triplicata.

Como variáveis de resposta na experimentação foram estabelecidos os ângulos de contato e de inclinação, além da cor do tecido. Empregando os valores medidos destas variáveis foi realizado o teste de comparação de médias de Tukey, para um intervalo de confiança do 95%.

A análise de Tukey determina se há diferença estatística significativa entre um conjunto de experimentos, classificando-os em diferentes grupos. Experimentos pertencentes a um mesmo grupo não apresentam diferenças estatísticas sobre a variável de resposta medida. Enquanto, experimentos em grupos distintos afetarão em modo diferente à variável de resposta.

Como convenção na apresentação dos resultados usa-se letras após do valor médio da variável, em que experimentos estatisticamente iguais são precedidos de uma mesma letra, enquanto experimentos estatisticamente diferentes terão letras diferentes. Os experimentos que influenciam em maior medida a variável de resposta possuem a letra A.

A metodologia de Taguchi além de estabelecer o planejamento experimental, possui ferramentas de análises que permite saber a significância de cada fator experimental através da análises de variância (ANOVA).

Taguchi classifica os fatores experimentais de acordo com o seu grau de influência sobre a variável de resposta, além disso, é possível conhecer os valores dos níveis que produzem o valor mais alto na resposta. Todas as análises anteriores foram realizadas para as três variáveis de resposta estabelecidas.

O comportamento dos níveis de cada fator experimental sobre a variável de resposta foi ilustrado por meio dos gráficos de efeitos principais. Nestes, é feito o gráfico da média da resposta para cada nível dos fatores experimentais, ligando cada ponto no gráfico através de uma linha.

Finalmente, foi empregada a ferramenta de predição de resultados de Taguchi, para prever as variáveis de resposta usando os valores dos níveis que maximizam e minimizam os ângulos de contato e inclinação respectivamente.

Todas as análises estatísticas foram feitas com um intervalo de confiança do 95%.

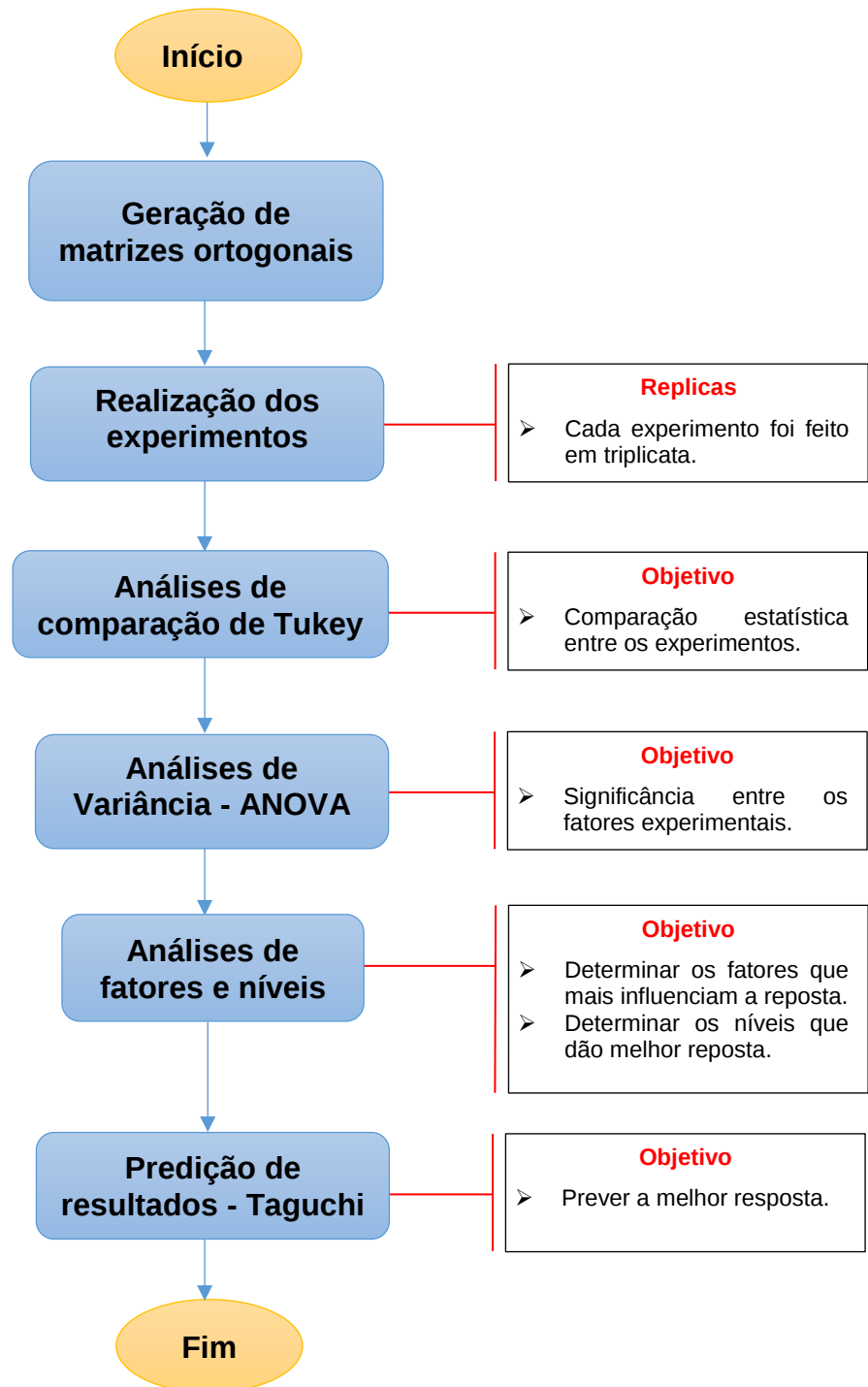


Figura 4.4 – Fluxograma de atividades – Planejamento e análises estatístico.

Fonte: O autor

4.2.4.1. Planejamento experimental para a hidrofobização do algodão

Conforme a Tabela 4.2, a primeira experimentação possui cinco fatores experimentais e quatro níveis em cada fator. Segundo o arranjo ortogonal de Taguchi

gerado com o *software* Minitab, isto corresponde a uma matriz ortogonal com dezesseis experimentos (L16). Cada experimento foi realizado em triplicata para garantir a confiabilidade no resultado, obtendo para a primeira experimentação um total de 48 unidades experimentais.

Na Tabela 4.5 apresenta-se o número de experimentos e as diferentes combinações de níveis experimentais para a hidrofobização do tecido de algodão.

Tabela 4.5 – Planejamento experimental para a hidrofobização do têxtil de algodão.

Experimento	Concentração (% m/m)	Tempo de imersão (min.)	Temperatura de termofixação (°C)	Tempo de termofixação (min.)	Número de camadas
1	0,5	1	100	5	1
2	0,5	5	120	15	3
3	0,5	10	150	30	5
4	0,5	20	180	60	7
5	1,0	1	120	30	7
6	1,0	5	100	60	5
7	1,0	10	180	5	3
8	1,0	20	150	15	1
9	2,0	1	150	60	3
10	2,0	5	180	30	1
11	2,0	10	100	15	7
12	2,0	20	120	5	5
13	5,0	1	180	15	5
14	5,0	5	150	5	7
15	5,0	10	120	60	1
16	5,0	20	100	30	3

Fonte: O autor.

4.2.4.2. Planejamento experimental para a o recobrimento do tecido de algodão com nanopartículas de sílica coloidal

Na segunda experimentação foram avaliados quatro fatores experimentais com três níveis em cada fator, gerando uma matriz com nove experimentos (L9) segundo o arranjo ortogonal de Taguchi, isto é, um total de 27 experimentos levando em conta os três tamanhos das nanopartículas de sílica coloidal avaliadas (14 nm, 30 nm e 80 nm). Cada experimento foi realizado em triplicata obtendo-se um total de 81 unidades experimentais.

Na Tabela 4.6 estabelece-se o número de experimentos e as diferentes combinações de níveis experimentais para o recobrimento do algodão com sílica coloidal.

Tabela 4.6 - Planejamento experimental para o recobrimento do têxtil de algodão com nanopartículas de sílica.

Experimento	Concentração (% m/m)	Tempo de imersão (min)	Tempo de termofixação (min)	Número de camadas
1	0,5	5	10	1
2	0,5	15	20	2
3	0,5	30	30	3
4	1,0	5	20	3
5	1,0	15	30	1
6	1,0	30	10	2
7	2,0	5	30	2
8	2,0	15	10	3
9	2,0	30	20	1

Fonte: O autor.

4.2.4.3. Planejamento experimental para a o recobrimento do tecido de algodão com sílica pirogênica

Foram empregados quatro fatores experimentais com dois níveis cada um, obtendo-se uma matriz com oito experimentos (L8) segundo o arranjo ortogonal de Taguchi, conforme Tabela 4.7. Cada experimento foi feito em triplicata obtendo-se um total de 24 unidades experimentais.

Tabela 4.7 - Planejamento experimental para o recobrimento do têxtil de algodão com sílica pirogênica.

Experimento	Concentração (g/L)	Tempo de imersão (min)	Tempo de termofixação (min)	Número de camadas
1	20	15	15	1
2	20	15	20	2
3	20	30	15	2
4	20	30	20	1
5	40	15	15	2
6	40	15	20	1
7	40	30	15	1
8	40	30	20	2

Fonte: O autor.

4.2.5. Técnicas de caracterização

A seguir são mostradas as técnicas que foram empregadas para caracterizar a hidrofobicidade e autolimpeza do têxtil de algodão, além de suas características superficiais.

4.2.5.1. Ângulo de contato

Para a determinação do ângulo de contato utilizou-se uma câmara digital de 1000X e o *software* de análise de imagem *Image J*. Neste último, foi empregado um *plug-in* desenvolvido pelo grupo de pesquisa em imagens biomédicas da *Ecolé Polytechnique Fédérale de Lausanne* (Suíça) [49] para a medição de ângulos de contato. Este *plug-in* estabelece o contorno das gotas do líquido para determinar o valor do ângulo de contato. A Figura 4.5 apresenta o sistema de captura de imagem usado, o qual está composto por uma base para colocar o tecido de algodão, uma micropipeta para gotejar a gota de água, uma câmara 1000X para capturar a imagem e um computador para a determinação do ângulo de contato através do *software Image J*.

Na medição dos ângulos de contato foi empregado um volume de gota de água de 10 μL , colocando gotas de água em 8 diferentes posições pelas duas caras para cada unidade experimental. Cada gota de água foi medida após de 30 segundos de ser gotejada no tecido, para atingir um estado de equilíbrio na superfície.

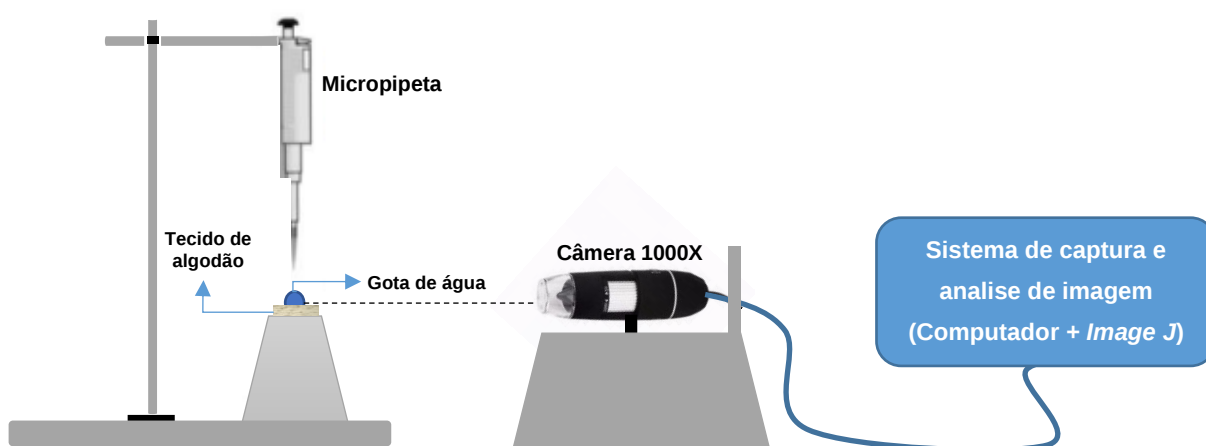


Figura 4.5 – Sistema de captura de imagem para a medição do ângulo de contato.

Fonte: O autor.

4.2.5.2. Ângulo de inclinação

Conforme o estabelecido na seção 3.3, a autolimpeza foi avaliada mediante o ângulo de inclinação, isto é, o mínimo ângulo de inclinação no qual a gota de água roda fora da superfície.

A Figura 4.6, mostra o equipamento usado para a medição do ângulo de inclinação, o qual é uma adaptação do sistema proposto por Zimmermann et al [22]. O sistema está formado por uma base inclinada na qual pode-se ajustar o ângulo de inclinação, além de uma micropipeta para o gotejamento da água. Neste equipamento, uma gota de água com um volume definido é colocada no tecido desde uma altura fixa. Zimmermann et al [22], estabeleceram uma altura de 1 cm desde a ponteira da micropipeta até a superfície do tecido, esta configuração foi empregada na medição deste ângulo.

Considera-se como ângulo de inclinação o ângulo no qual a gota de água saí livremente e totalmente da superfície do tecido. Quando a gota e água não consegue sair da superfície, é aumentando a inclinação da base até conseguir que esta rode para fora do tecido, obtendo-se a propriedade da autolimpeza.

Inicialmente foi determinado a variação do ângulo de inclinação com o volume da gota de água acima da superfície do tecido hidrofóbico comercial, verificando-se o volume mínimo necessário para que a gota de água rodará fora da superfície com uma inclinação menor do que 10°. Após, usou-se este volume em todas as outras medidas realizadas.

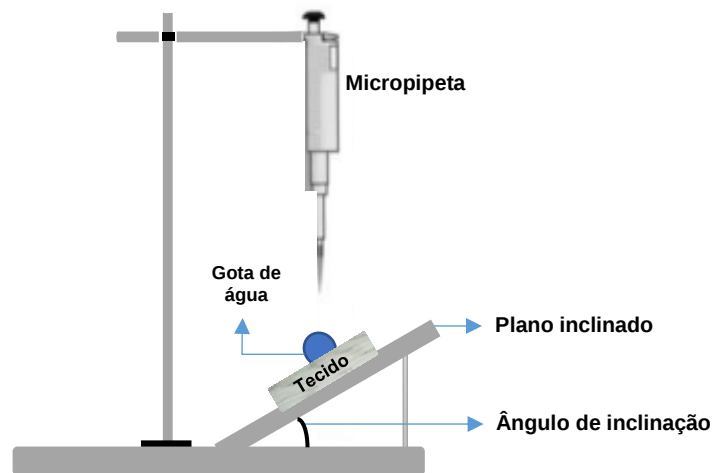


Figura 4.6 – Equipamento para a medição do ângulo de inclinação.

Fonte: Adaptado de Zimmermann et al [22].

4.2.5.3. Colorimetria

Esta análise foi feita mediante um espectrofotômetro UV-VIS *Cary 50 Varian*, no qual é determinado a cor através da medição dos parâmetros “L”, “a” e “b” do modelo CIELab, conforme Figura 4.7. Neste modelo “L*” corresponde à luminosidade a qual varia de 0 a 100, preto e branco respectivamente. O eixo “a” varia de verde a vermelho, -60 até +60 respectivamente. Finalmente “b” varia de azul a amarelo, -60 até +60 respectivamente.

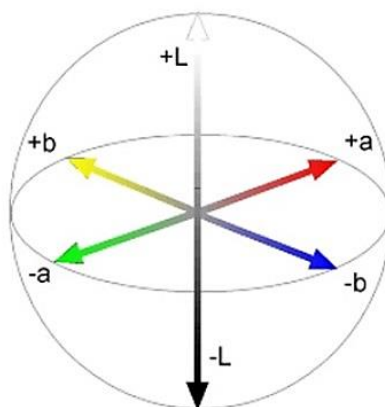


Figura 4.7 – Representação do modelo colorimétrico CIELab.

Fonte: Gomes de Oliveira [50].

4.2.5.4. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens por microscopia eletrônica de varredura foram obtidas para os experimentos com o valor de ângulo de contato mais alto e com o menor ângulo de inclinação. Desta forma, foi avaliada a morfologia da superfície do tecido. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura *Veja 3 Tescan*, empregando-se uma tensão de aceleração de 10 kV. Todas as amostras foram recobertas com ouro durante cinco minutos. Além disso, usou-se espectroscopia de dispersão de energia (EDS) para a identificação química do algodão recoberto com Fluorobol.

4.2.5.5. Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS)

A identificação do elemento químico responsável da hidrofobicidade do tecido de poliéster foi feita por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda *Rigaku ZSX Primus II*.

4.2.5.6. Prova de durabilidade das propriedades hidrofóbicas e autolimpantes

Os tecidos de algodão com melhores propriedades hidrofóbicas e autolimpantes foram submetidos a tratamentos com ultrassom de ponteira (VC 505, *Sonics & Materials*, Estados Unidos) por 2 minutos a 300 W. Este procedimento tem sido usado por Muhammad et al para avaliar a resistência à lavagem de algodão hidrofóbico recoberto com fluoroquímicos [51]. A verificação da molhabilidade do tecido foi feita através da medição dos ângulos de contato e de inclinação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. 1. Caracterização do tecido hidrofóbico comercial

5.1.1 Determinação do ângulo de contato

A Figura 5.1 mostra a sequência de análises empregada na determinação do ângulo de contato, na qual o primeiro passo consiste na captura da imagem de uma gota de água de 10 μL colocada na superfície do tecido hidrofóbico 100% poliéster (Figura 5.1-a). Após esse procedimento, a imagem é convertida a uma escala de cinzas (Figura 5.1-b) e finalmente é usado o *plug-in* de análises de imagem para a determinação do ângulo de contato (Figura 5.1-c). Nesta última etapa é necessário criar uma circunferência cujo perímetro coincida com o perímetro da gota de água. Esta sequência de três passos foi usada em todas as medições do ângulo de contato.

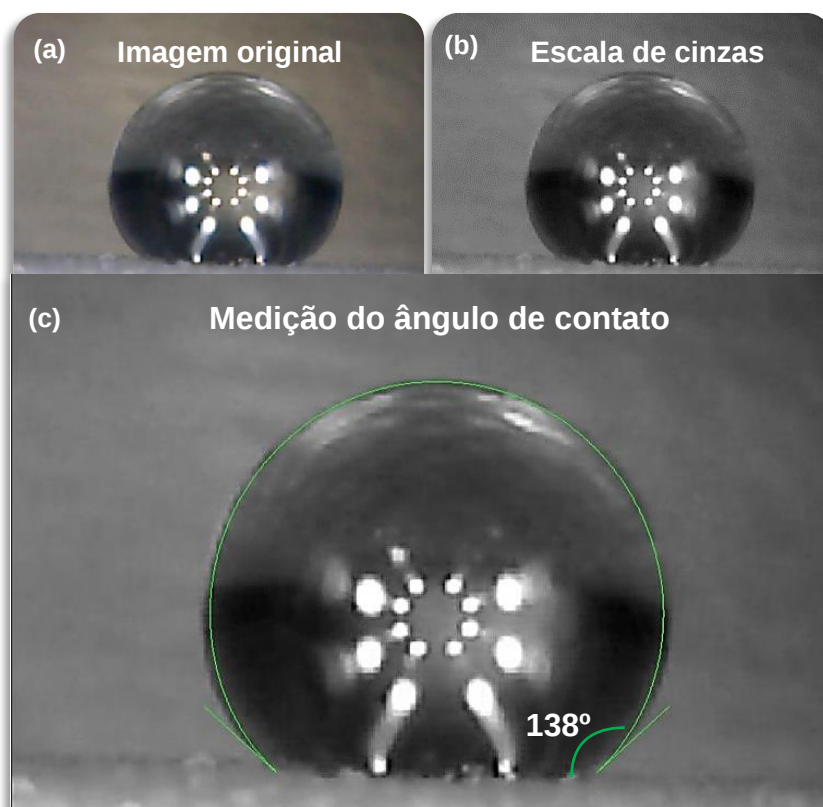


Figura 5.1 – Imagem e ângulo de contato do tecido hidrofóbico comercial.

Fonte: O autor.

Na Figura 5.1 observa-se que o ângulo de contato do poliéster é de 138°. Conforme é estabelecido por Xue et al [6] superfícies com ângulos de contato maiores a 90° são consideradas hidrofóbicas. O valor obtido corresponde ao valor médio de cinco amostras de tecidos de poliéster onde foram feitas 8 medidas, em ambos os lados do tecido, totalizando 40 medições.

5.1.2 Medição do ângulo de inclinação

Para a medição do ângulo de inclinação determinou-se primeiro a influência do volume da gota no valor deste ângulo, conforme Figura 5.2.

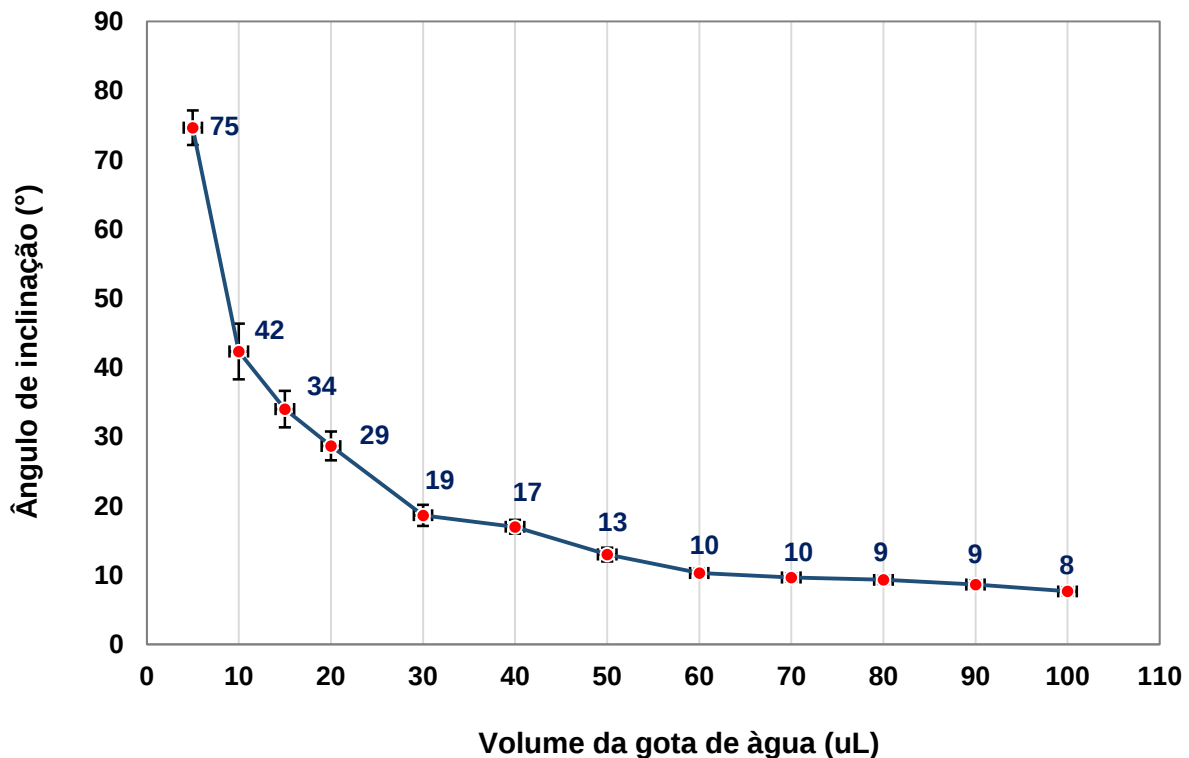


Figura 5.2 – Variação do ângulo de inclinação com o volume da gota de água.

Fonte: O autor.

Na Figura 5.2 observa-se que uma gota de água de 5 µL roda para fora da superfície a uma inclinação de 75°. Conforme o volume aumenta o ângulo de inclinação diminui, obtendo-se um valor menor a 10° quando o volume é igual ou maior a 80 µL. Em base nesse comportamento pode-se afirmar que entre maior for o volume

mais massa haverá na gota, razão pela qual o peso será maior, ajudando à gota a rodar mais facilmente na superfície.

Empregando-se um volume de 100 μL foi possível conseguir um ângulo de inclinação de 8° neste tecido. Segundo o discutido na seção 3.3, os ângulos de inclinação menores a 10° correspondem a uma superfície com propriedades de autolimpeza, razão pela qual este tecido de poliéster possui propriedades autolimpantes.

O volume de 100 μL foi empregado em todas as outras medições para a determinação do ângulo de inclinação.

5.1.3. Análises de composição

A espectroscopia de raios X por comprimento de onda dispersivo (WDS) foi empregada para identificar a composição do tecido de poliéster. Através desta técnica se determinou que 65% corresponde ao grupo CH_2 , enquanto 31,36% é oxigênio. Além disso, encontrou-se 2,67% de flúor, o qual é um composto amplamente usado para reduzir a energia superficial [5, 6, 7, 9, 42]. Diante do exposto, pode-se verificar que o tecido de poliéster usa fluoroquímicos para conseguir uma superfície hidrofóbica e autolimpante.

Tabela 5.1 – Composição do tecido hidrofóbico comercial

Componente	Porcentagem em massa (%)
Oxigênio	31,36
CH_2	65
Flúor	2,67

Fonte: O autor.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura o tecido de poliéster

A análises de microscopia eletrônica não mostra a presença de recobrimentos na superfície, razão pela qual um possível tratamento superficial do tecido pode ser descartado.

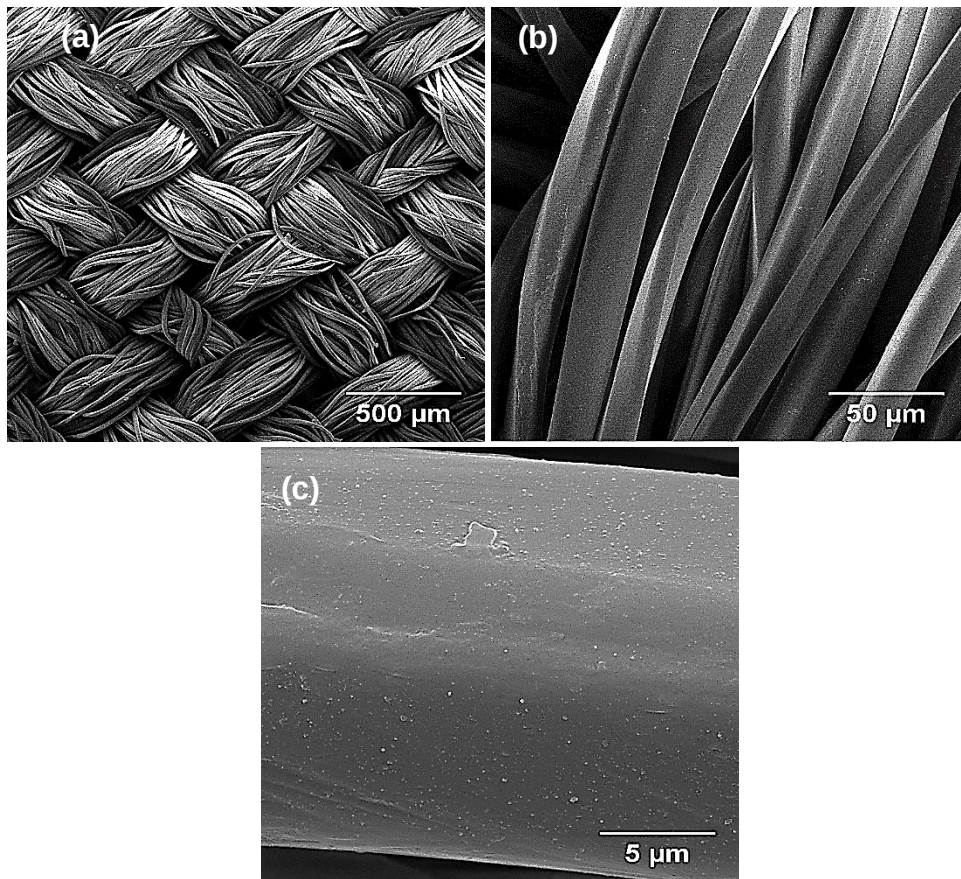


Figura 5.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do tecido de poliéster hidrofóbico. Aumentado: (a) 100 X; (b) 1000 X; (c) 10000 X.

Fonte: O autor.

5.2. Tecido de algodão hidrofobizado com Fluorobol

Na Figura 5.4 mostra-se a imagem de uma gota de água acima do tecido de algodão recoberto com o produto comercial Fluorobol, o qual apresentou um ângulo de contato de 137°. Este valor corresponde ao valor médio de cinco amostras de tecidos de algodão onde foram feitas 8 medidas, em ambos os lados do tecido, totalizando 40 medições.



Figura 5.4 – Imagem e ângulo de contato do tecido de algodão recoberto com Fluorobol

Fonte: O autor.

O ângulo de inclinação do tecido de algodão recoberto com Fluorobol foi de 11°, o qual é levemente maior a ângulo de 10° estabelecido para considerar uma superfície totalmente autolimpante [6]. Este ângulo foi determinado empregando um volume de água de 100 μL e realizando duas medidas por amostra, uma em cada cara da superfície de algodão.

Conforme o resultado obtido pode-se afirmar que o produto comercial Fluorobol permite obter superfícies de algodão hidrofóbicas e autolimpantes.

Na Figura 5.5 apresenta-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o tecido de algodão recoberto com o produto Fluorobol. Nestas imagens é possível identificar o recobrimento no tecido de algodão, no qual forma-se uma camada com morfologia irregular acima das fibras do tecido, como pode-se observar nas regiões demarcadas.

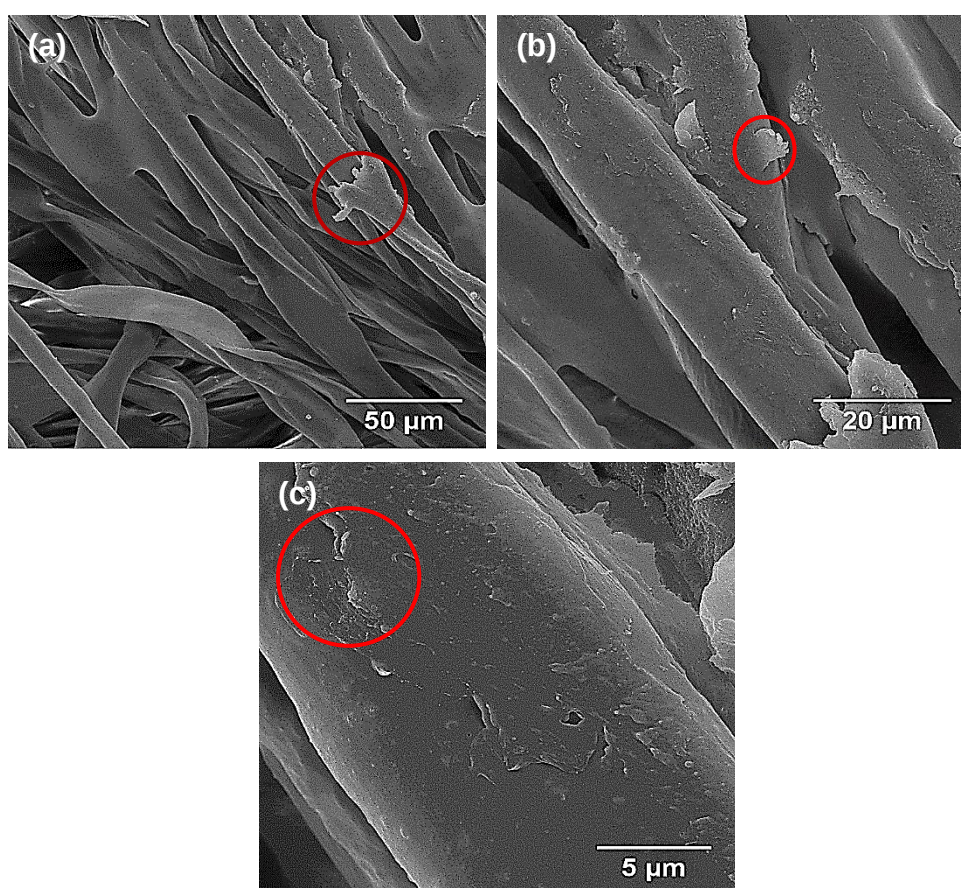


Figura 5.5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do tecido de algodão recoberto com Fluorobol. Aumentado: (a) 1000 X; (b) 3000 X; (c) 10000 X.

Fonte: O autor.

A identificação em porcentagem em massa do elemento químico que outorga hidrofobicidade ao tecido foi feita através de análise de espectroscopia de dispersão de energia (EDS). A Figura 5.6 mostra o resultado desta análise, na qual pode-se observar os picos do gráfico EDS, além dos mapas onde cada cor corresponde a um elemento diferente. Verifica-se a presença de flúor em uma porcentagem de 4,7%, o qual permite concluir que este produto comercial é um fluoroquímico, sendo este o responsável das propriedades de hidrofobicidade e autolimpeza do tecido de algodão.

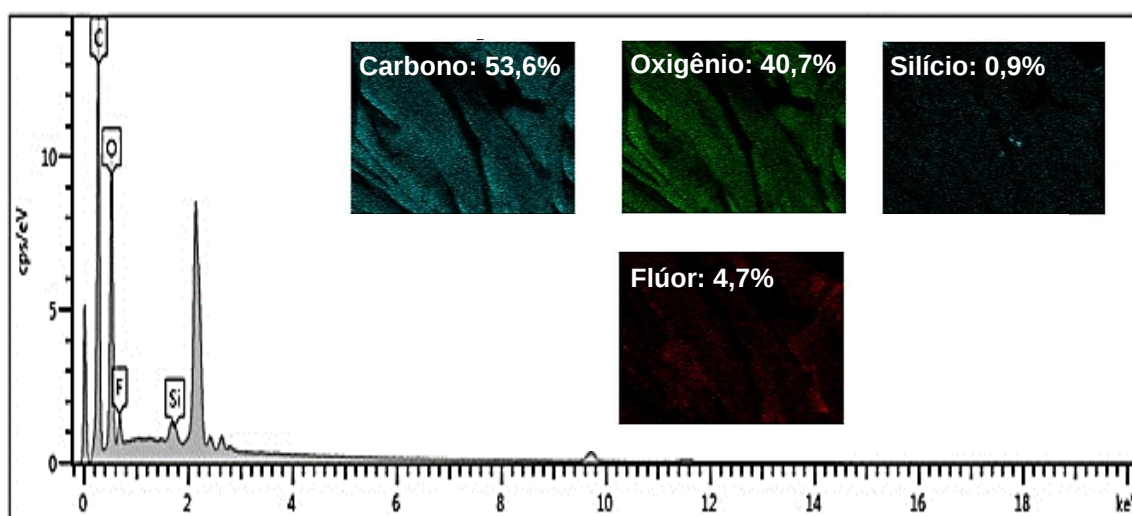


Figura 5.6 – Análise de espectroscopia de dispersão de energia para o tecido de algodão recoberto com Fluorobol.

Fonte: O autor.

Através da análise EDS foi identificado a presença de flúor no recobrimento feito sobre o tecido de algodão, encontrando-se uma porcentagem em massa do 4,7%, pelo qual pode-se concluir que o composto comercial Fluorobol é um composto químico fluorado, sendo este o responsável da hidrofobicidade.

5.3. Tecido de algodão hidrofobizado com ácido esteárico

5.3.1. Ângulo de contato dos tecidos de algodão hidrofobizados com ácido esteárico

Conforme a seção 4.2.4.1 se realizaram 48 unidades experimentais agrupadas em dezesseis experimentos. Foram feitas 8 medições do ângulo de contato em cada unidade experimental obtendo-se um total de 384 medidas. A Figura 5.7 apresenta as imagens das gotas de água para cada tipo de experimento, no lado direito superior de cada imagem está o valor do ângulo de contato, o qual corresponde

à média de 24 medições por experimento. Todos os experimentos estão numerados na parte superior esquerda de acordo à classificação estabelecida na Tabela 4.5.

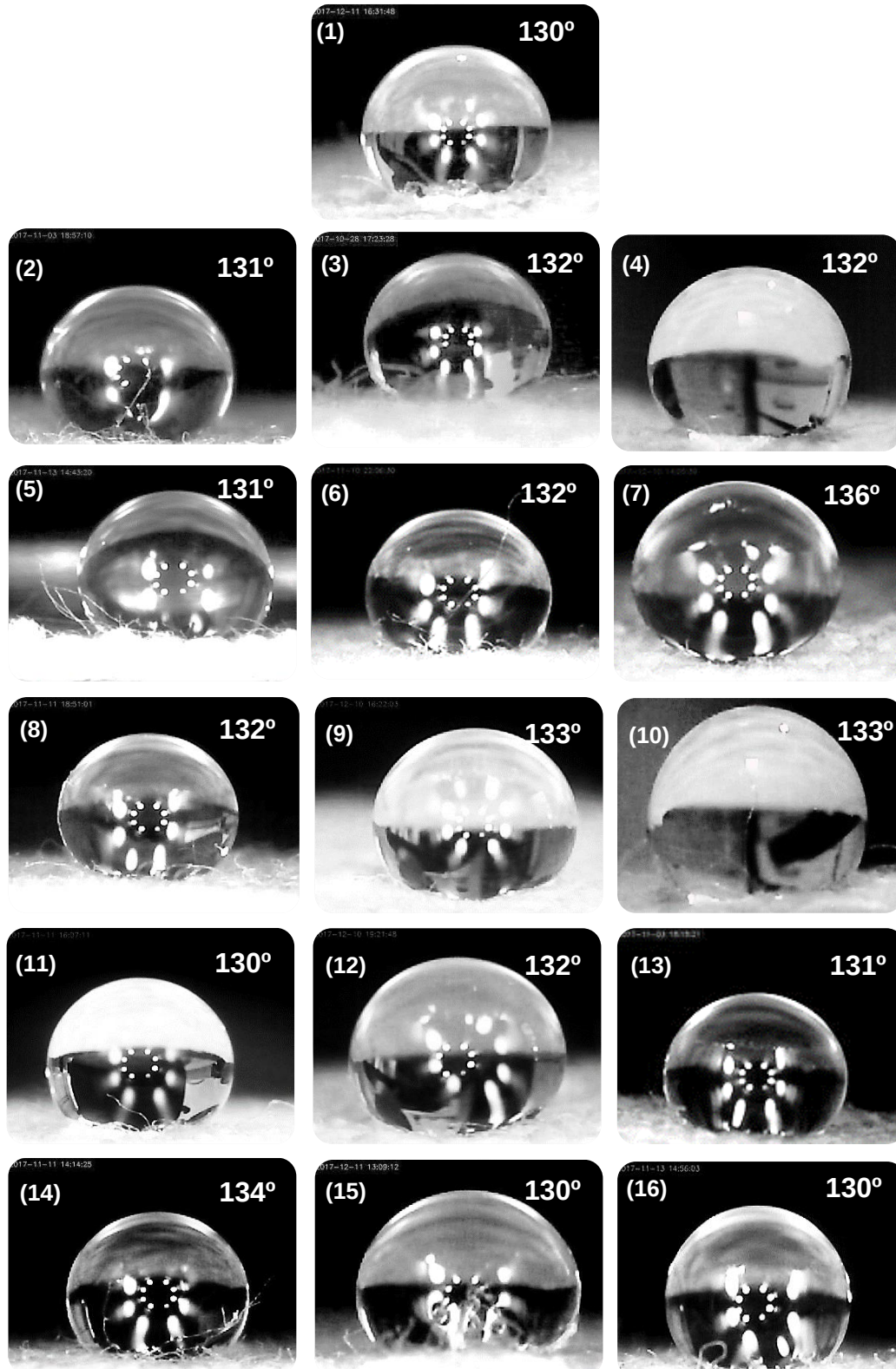


Figura 5.7 – Imagens e ângulos de contato dos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Fonte: O autor.

Na Figura 5.7 pode-se observar que todos os valores do ângulo de contato foram iguais ou superiores a 130° , isto é, o recobrimento com ácido esteárico permitiu obter superfícies de algodão hidrofóbicas. Além disso, observa-se que o experimento sete apresentou o maior ângulo de contato com 136° , um valor bastante aproximado ao ângulo de contato do tecido de poliéster.

Manatunga et al [23] estabeleceram que o máximo ângulo de contato que é possível obter em superfícies lisas é de 120° . Porém, o menor ângulo de contato obtido nos dezesseis experimentos feitos foi de 130° . A superfície do algodão caracterizasse por possuir uma rugosidade intrínseca devido à pouca uniformidade da superfície, permitindo isto obter valores de ângulo de contato maior a 120° . Os resultados da presente pesquisa confirmam estas observações. Além disso, conclui-se que a aplicação unicamente de ácido esteárico no algodão permite obter ângulos de contato semelhantes aos produtos comerciais.

Na Figura 5.8 é mostrado o gráfico de efeitos principais da análise de Taguchi, no qual observa-se a média dos valores do ângulo de contato para cada um dos níveis e fatores estudados. Nestes gráficos, entre maior seja a inclinação maior será a influência sobre a variável de resposta, enquanto gráficos paralelos ao eixo X indicam uma menor influência da resposta pelas mudanças nos níveis do fator experimental. Em face do exposto, verifica-se na Figura 5.5 que a temperatura de termofixação possui a maior influência sobre o valor do ângulo de contato.

Conforme os gráficos da Figura 5.8 uma concentração de ácido esteárico do 1,0% permite obter o maior ângulo de contato. Já, a concentrações de 2,0% e 5,0% esse valor diminui. Uma tendência semelhante observa-se no gráfico do tempo de imersão, conseguindo-se o maior valor em 5 minutos, após do qual o ângulo diminui em tempos de 10 e 20 minutos. Além disso, fazendo um recobrimento com três camadas sobre a superfície do tecido se obtém o maior valor de ângulo contato, embora colocando 5 e 7 camadas se apresentou uma diminuição da hidrofobicidade, obtendo-se nos dois casos ângulos iguais.

Em conformidade ao discutido na seção 3.5.2.1, uma elevada quantidade do composto de baixa energia superficial pode diminuir o valor do ângulo de contato. Este fenômeno apresenta-se devido a que o composto químico pode preencher os vales e as cavidades geradas pela rugosidade do material, fazendo que este fique liso, o que por sua vez reduz o ângulo de contato [9]. O fenômeno anterior ajuda a explicar a

diminuição do valor do ângulo de contato a concentrações de ácido esteárico e tempos de imersão altos.

A temperatura de termofixação e o ângulo de contato apresentaram um comportamento diretamente proporcional nos quatro níveis estudados, isto é, para maiores valores de temperatura a hidrofobicidade do material aumenta. Pode-se observar que a 180 °C foi obtido o maior ângulo de contato, o qual corresponde a 133°. Por fim, o tempo de termofixação apresentou um valor máximo do ângulo de contato em 5 minutos, após do qual este diminui drasticamente.

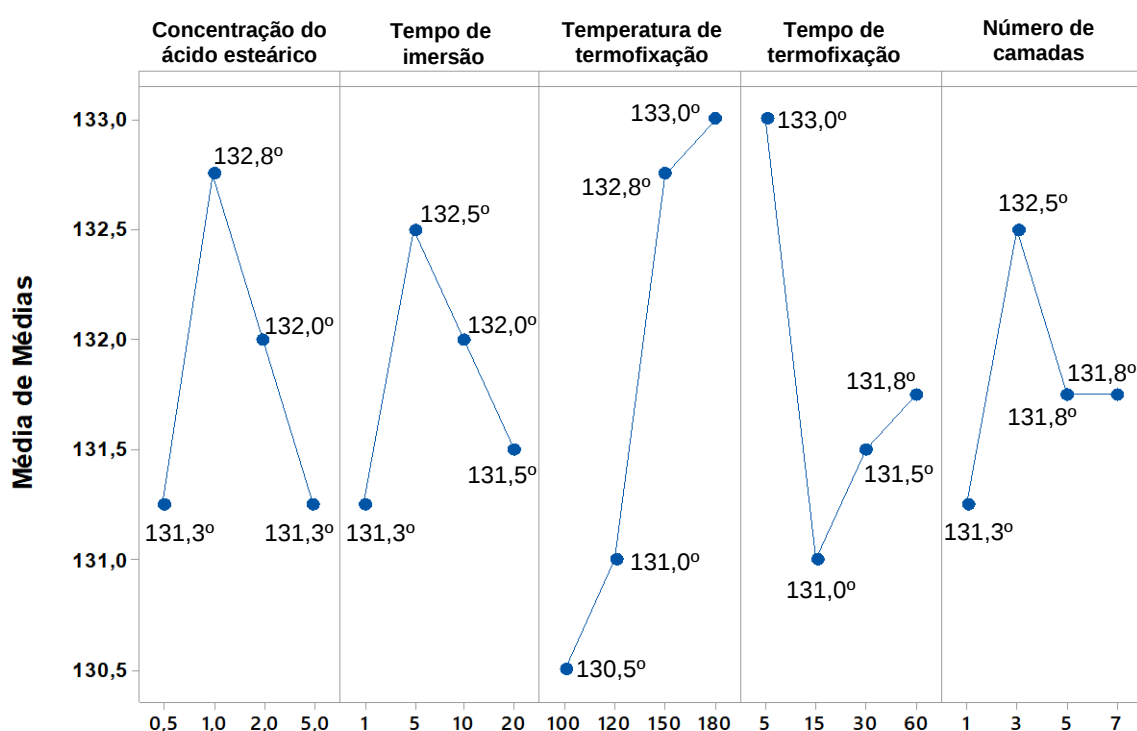


Figura 5.8 – Gráfico de efeitos principais para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.2 é mostrado o estatístico P da análise de variância. Valores P menores ao nível de significância empregado de 0,05, indicaram que o fator experimental apresenta significância estatística com o ângulo de contato. Verifica-se que nenhuma das variáveis têm um valor menor a 0,05, embora o valor P da temperatura de termofixação apresentou um valor bastante aproximado. Diante do exposto, pode-se afirmar que não existem diferenças estatísticas nos valores dos ângulos de contato em cada um dos níveis avaliados.

Porém, não foram detectadas diferenças estatísticas na variável de resposta, o gráfico de efeitos principais mostra que existe uma diferença numérica no ângulo de contato, o qual varia em um intervalo de 131° a 133°.

Tabela 5.2 – Análise de variância para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Fator experimental	P
Concentração do ácido esteárico	0,300
Tempo de imersão	0,454
Temperatura de termofixação	0,090
Tempo de termofixação	0,216

Fonte: O autor.

De outro lado, na Tabela 5.3 são mostrados os dados de resposta média de Taguchi, os quais indicam a ordem de importância de cada um dos fatores experimentais sobre o ângulo de contato, isto é, o fator que possui uma maior influência na variável de resposta. Verifica-se que a temperatura está no posto 1, seguido do tempo de termofixação, a concentração do ácido e o tempo de imersão. Estes resultados concordam com o gráfico de efeitos principais, no qual a temperatura apresentou a maior inclinação.

Tabela 5.3 – Resposta para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Nível	Concentração do ácido esteárico	Tempo de imersão	Temperatura de termofixação	Tempo de termofixação
1	131,3	131,3	130,5	133,0
2	132,8	132,5	131,0	131,0
3	132,0	132,0	132,8	131,5
4	131,3	131,5	133,0	131,8
Delta	1,5	1,3	2,5	2,0
Posição	3	4	1	2

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.3 apresenta-se em cor azul os maiores valores de ângulo de contato. Assim, pode-se determinar o valor do nível para cada fator experimental que permite obter o melhor resultado na variável de resposta. No entanto, a análise de variância mostrou que não existem diferenças estatísticas, a seleção dos níveis pode ser realizada não só em relação aos maiores valores numéricos do ângulo de contato, mas também em base às condições que requerem menores tempo de processamento, o que se traduz em uma maior eficiência para uma possível produção de tecidos de algodão hidrofóbicos.

A determinação de diferenças estatísticas entre cada um dos experimentos realizados foi feita por meio da análise de Tukey com um intervalo de confiança do 95%, conforme Figura 5.9. Além disso, nesta análise foi incluído com intuito de comparação o valor do ângulo de contato do poliéster e do algodão recoberto com o produto comercial Fluorobol.

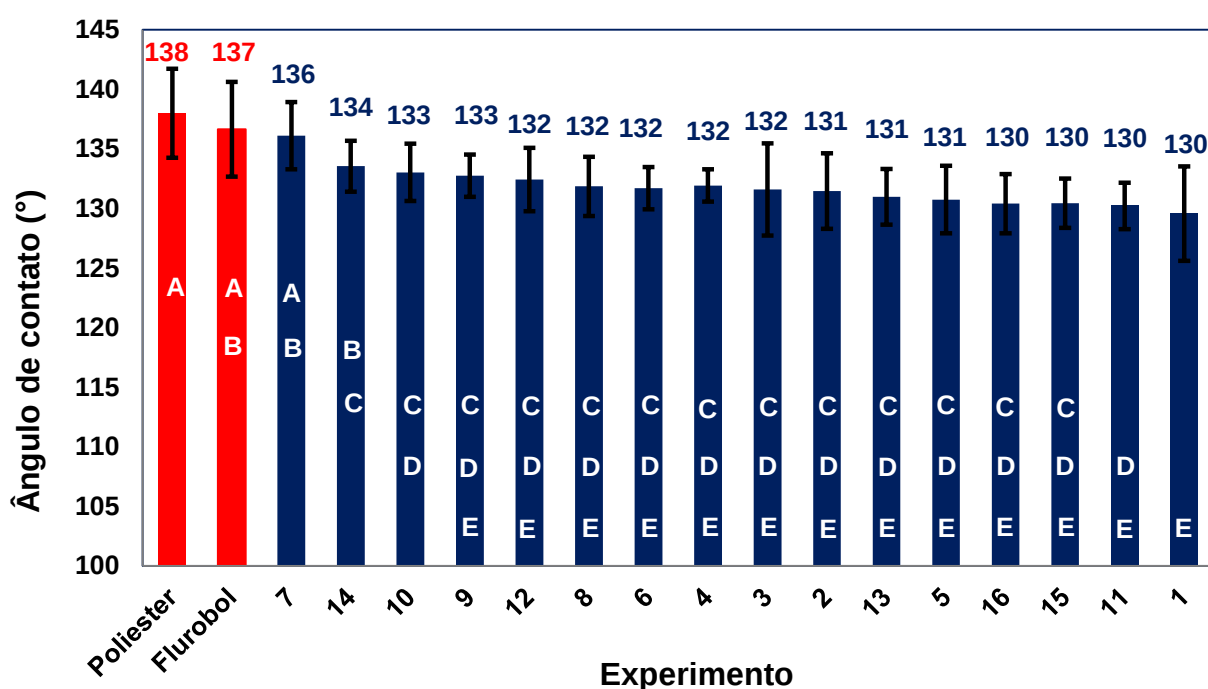


Figura 5.9 – Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de contato para os tecidos recobertos com ácido esteárico.

Fonte: O autor.

Verifica-se que o experimento sete apresentou um ângulo de contato estatisticamente igual aos ângulos de contato do poliéster e do Fluorobol, que, por sua vez permite concluir que as condições de recobrimento e termofixação

empregadas neste experimento, permitem obter a mesma hidrofobicidade dos dois produtos comerciais avaliados.

Na Figura 5.9 os experimentos que possuem as mesmas letras não apresentam diferenças estatísticas. Além disso, o ângulo de contato do experimento 14 e do tecido recoberto com Fluorobol, são estatisticamente iguais.

Em base ao resultado de Tukey conclui-se que as condições de recobrimento do experimento sete permite obter a maior hidrofobicidade. Conforme a Tabela 4.5 estas condições correspondem a uma concentração de ácido esteárico de 1,0%, um tempo de imersão de 10 minutos, uma temperatura de 180 °C, um tempo de termofixação de 5 minutos e um número de camadas igual a três.

Na Tabela 5.4 apresenta-se um comparativo entre as condições estabelecidas pela análise estatístico de Taguchi e de Tukey. Verifica-se que todas as condições são iguais nas duas análises com exceção do tempo de imersão. Contudo, a análise de Taguchi permitiu estabelecer que este fator apresenta o menor grau de influência sobre a hidrofobicidade do tecido, razão pela qual um tempo de 5 minutos pode ser selecionado, tendo em conta a redução nos tempos de processamento que isto requer a nível industrial.

Tabela 5.4 – Condições que produzem os maiores ângulos de contato para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Fator experimental	Análise de Taguchi	Análise de Tukey
Concentração do ácido esteárico (% m/m)	1,0	1,0
Tempo de imersão (minutos)	5	10
Temperatura de termofixação (°C)	180	180
Tempo de termofixação (minutos)	5	5
Número de camadas	3	3
Predição do Ângulo de contato de Taguchi	136°	-----
Valor do ângulo de contato experimental	-----	136°

Fonte: O autor.

O valor do ângulo de contato empregando os melhores níveis estabelecidos por Taguchi, foi determinado através da ferramenta de predição desta análise

estatística, obtendo-se um valor de 136° . Verifica-se que este valor corresponde ao resultado do experimento sete, isto é, o resultado calculado por Taguchi empregando as melhores condições de hidrofobização e termofixação, produz o mesmo valor de ângulo de contato do experimento sete, o qual pode-se atribuir a que três dos quatro fatores experimentais empregaram os mesmos níveis nos dois análises estatísticos, conforme Tabela 5.4.

5.3.2. Ângulo de inclinação dos tecidos de algodão hidrofobizados com ácido esteárico

A determinação do ângulo de inclinação foi feita usando 100 μL de água realizando duas medidas, em ambos os lados do tecido, totalizando 96 medições.

A Figura 5.10 mostra os gráficos de efeitos principais para os fatores experimentais avaliados, nos quais os menores valores dos ângulos de inclinação constituem o melhor resultado.

O gráfico da concentração do ácido esteárico apresentou a maior inclinação, então, este fator experimental possui a maior influência sobre a variável de resposta. Observa-se que o melhor resultado é obtido com uma concentração de 1% de ácido esteárico, o qual está em conformidade com os resultados do ângulo de contato. Concentrações maiores a 1% de ácido esteárico preencherão os vales e cavidades da superfície do tecido, diminuindo sua rugosidade, o que, por sua vez aumentará o ângulo de inclinação.

O tempo de imersão mostrou uma relação inversamente proporcional com o ângulo de inclinação. Quanto mais tempo o tecido permanecer na solução não aquosa de ácido esteárico, haverá uma maior possibilidade de preencher os vales e as cavidades do tecido, apresentando-se o mesmo fenômeno observado na concentração do ácido esteárico. O menor ângulo de inclinação foi obtido empregando-se um tempo de imersão de 1 minuto.

A temperatura de termofixação e o número de camadas apresentaram um comportamento semelhante, no qual o menor ângulo de inclinação foi obtido no terceiro nível destes fatores experimentais, este corresponde a uma temperatura de 150°C e um número de camadas igual a cinco. Por fim, um tempo de termofixação de cinco minutos mostrou o menor ângulo de inclinação.

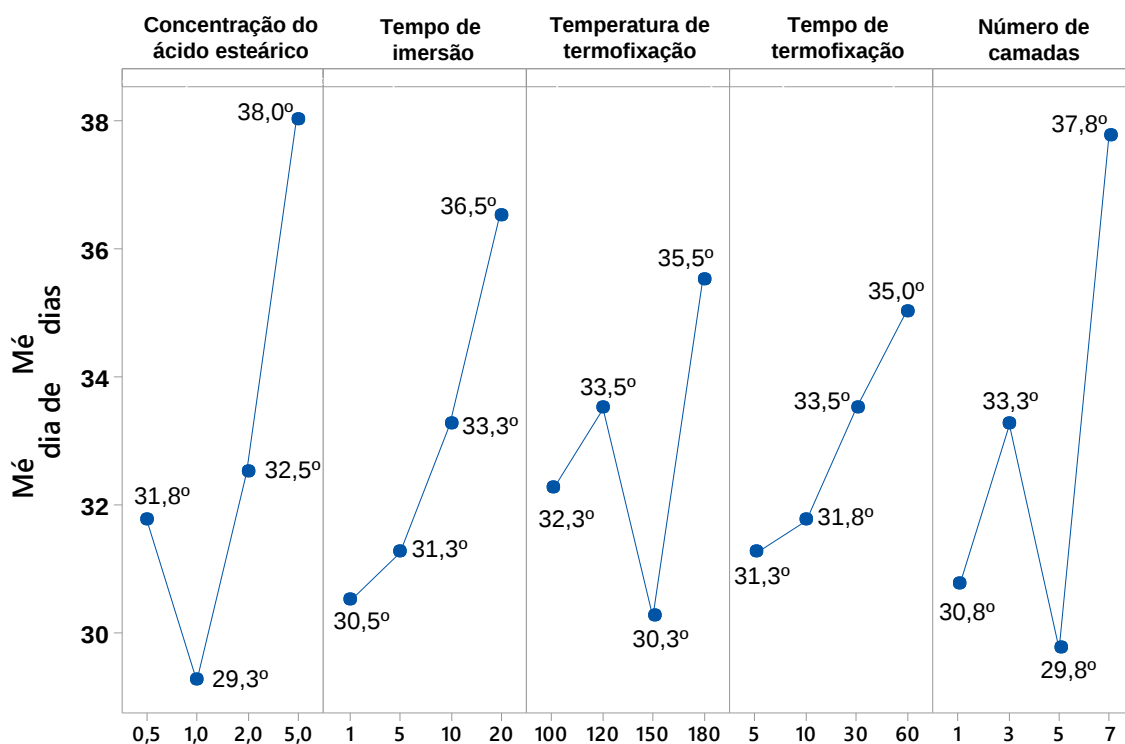


Figura 5.10 – Gráfico de efeitos principais para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Fonte: O autor.

A análise de variância para cada fator experimental é mostrada na Tabela 5.5, por meio da qual se identificou que nenhuma das variáveis têm significância estatística em um intervalo de confiança de 95%. Porém, identifica-se uma diferença numérica nos ângulos de contato, os quais variam dentro de um intervalo de 29,3° a 38°.

Tabela 5.5 – Análise de variância para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Fator experimental	P
Concentração do ácido esteárico	0,479
Tempo de imersão	0,675
Temperatura de termofixação	0,775
Tempo de termofixação	0,870

Fonte: O autor.

A Tabela 5.6 mostra a classificação de cada um dos fatores experimentais de acordo a sua influência sobre o ângulo de inclinação. Observa-se que a concentração do ácido esteárico ocupou o primeiro posto, o qual está em conformidade com os gráficos de efeitos principais. Além disso, o tempo de termofixação é o fator com menor influência. Em cor azul ressalta-se os níveis que permitem obter o menor ângulo de inclinação.

Tabela 5.6 – Resposta para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Nível	Concentração do ácido esteárico	Tempo de imersão	Temperatura de termofixação	Tempo de termofixação
1	31,75	30,50	32,25	31,25
2	29,25	31,25	33,50	31,75
3	32,50	33,25	30,25	33,50
4	38,00	36,50	35,50	35,00
Delta	8,75	6,00	5,25	3,75
Posição	1	2	3	4

Fonte: O autor.

A análise de comparação de médias de Tukey foi realizado entre os dezesseis experimentos, empregando-se como valores de comparação os ângulos de inclinação do poliéster e do algodão recoberto com Fluorobol, conforme Figura 5.11. Estas duas amostras apresentaram o melhor resultado e não possuem diferencias estatísticas.

Na Figura 5.11 observa-se que todos os experimentos com ácido esteárico apresentaram um valor de ângulo de inclinação estatisticamente maior em comparação às amostras de poliéster e de Fluorobol. Segundo Hsieh et al [1] os fluoroquímicos possuem a menor energia superficial, diminuindo qualquer tipo de interação de forças intermoleculares entre a superfície e a gota da água. Já, o ácido esteárico apresenta uma maior energia superficial, o que explica os maiores ângulos de inclinação obtidos.

Verifica-se que os valores do ângulo de contato dos dezesseis experimentos são menores que 45° empregando 100 µL de água. Na pratica, a autolimpeza de um tecido normalmente é feita com um volume de água na ordem dos microlitros,

condições nas quais o tecido de algodão obtido apresenta propriedades de autolimpeza. Além disso, segundo o discutido na seção 3.5.2, o uso de fluoroquímicos pode trazer riscos para a saúde e o ambiente, razão pela qual o ácido esteárico constitui uma alternativa viável.

O experimento que apresentou o menor ângulo de inclinação foi o número 1, com um valor de 25°. As condições empregadas neste experimento correspondem a uma concentração de ácido esteárico de 0,5%, um tempo de imersão de 1 minuto, uma temperatura de 100 °C, um tempo de termofixação de 1 minuto e um número de camadas igual a 1.

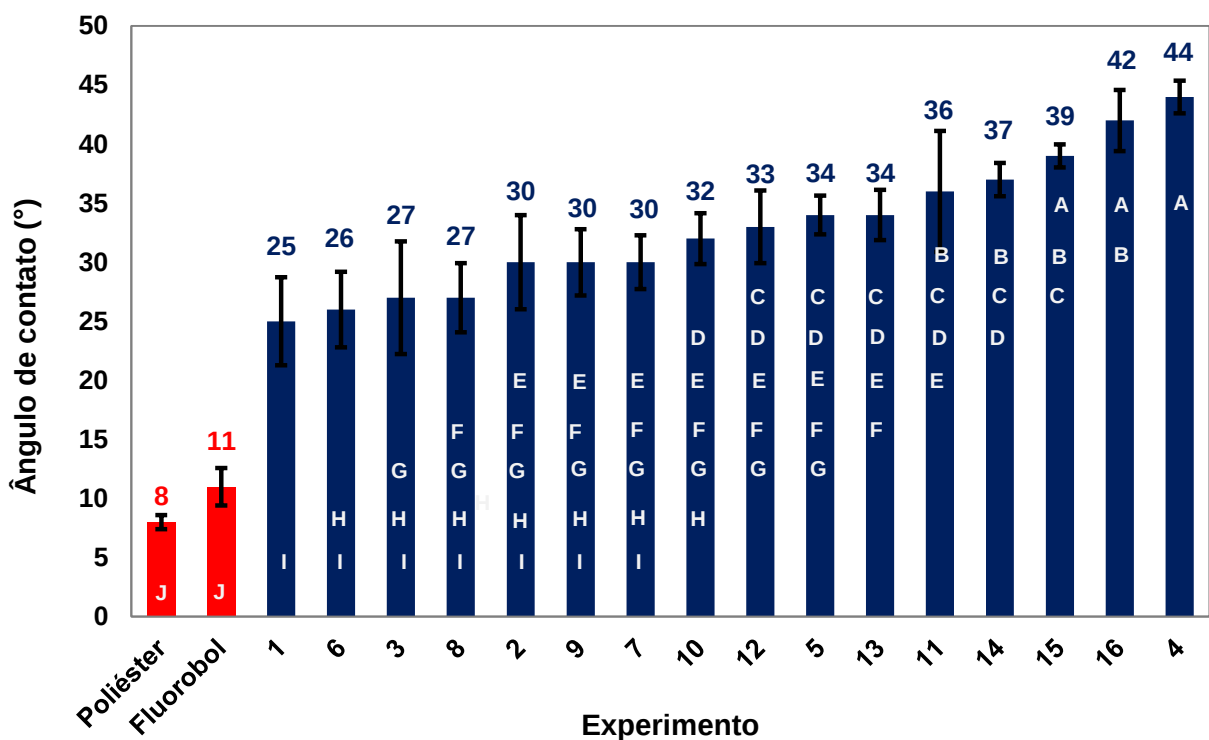


Figura 5.11 – Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de inclinação para os tecidos recobertos com ácido esteárico.

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.7 apresenta-se as condições que produzem os menores ângulos de inclinação segundo a análise de Taguchi e Tukey. Observa-se que há diferenças em todos os valores dos níveis com exceção do tempo de imersão. O valor do ângulo de inclinação calculado por meio da ferramenta de predição de Taguchi foi de 22°, sendo este menor em três unidades em relação ao melhor resultado conseguido experimentalmente, 25° obtido no experimento um.

Tabela 5.7 – Condições que produzem os menores ângulos de inclinação para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Fator experimental	Análise de Taguchi	Análise de Tukey
Concentração do ácido esteárico (% m/m)	1,0	0,5
Tempo de imersão (minutos)	1	1
Temperatura de termofixação (°C)	150	100
Tempo de termofixação (minutos)	5	1
Número de camadas	5	1
Predição do Ângulo de contato de Taguchi	22°	-----
Valor do ângulo de contato experimental	-----	25°

Fonte: O autor.

5.3.3. Colorimetria dos tecidos de algodão hidrofobizados com ácido esteárico

Nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, apresentam-se as coordenadas L^* , a^* e b^* do modelo CIELab. Nestes gráficos a linha vermelha corresponde ao valor do tecido de algodão sem tratamento superficial, ou seja, sem aplicação do ácido esteárico.

Na Figura 5.12 verifica-se um aumento da luminosidade em todos os experimentos. Observa-se que o algodão sem recobrimentos apresentou um valor de L^* menor do que os tecidos com recobrimento, o qual pode ser provocado pela cor branca do ácido esteárico colocado acima da superfície. Contudo, todos os tecidos apresentaram a mesma significância em relação ao algodão sem recobrimento, a exceção do experimento sete que apresentou o maior valor de L^* .

O valor da coordenada a^* do tecido sem recobrimento foi maior numericamente em relação aos tecidos modificados superficialmente, conforme Figura 5.13. Porém, este tecido só apresentou diferenças estatísticas com os experimentos 3, 4, 7, 9 e 10, os quais caracterizam-se por empregar temperaturas de 150 °C e 180 °C, além de tempos de recobrimento de 30 e 60 minutos.

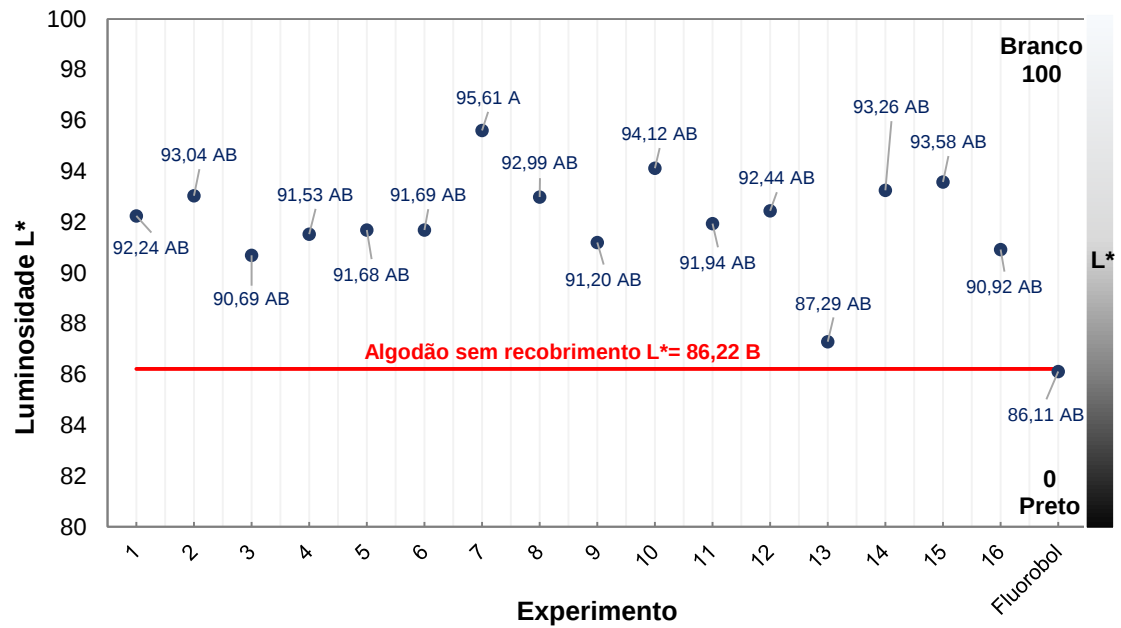


Figura 5.12 – Gráfico da luminosidade para os tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico
Fonte: O autor.

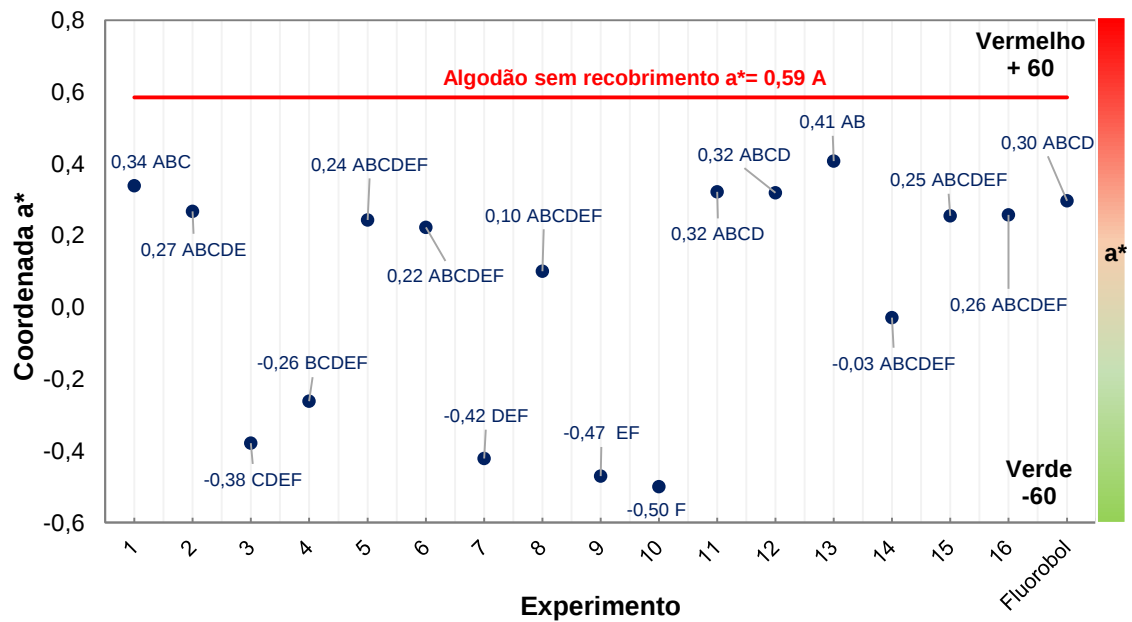


Figura 5.13 – Gráfico de a^* para os tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico
Fonte: O autor.

Os valores da coordenada b^* são apresentados na Figura 5.14, observa-se que o algodão sem recobrimento possui um valor de -2,756, o qual é estatisticamente diferente aos valores dos experimentos 4, 7, 10 e 13, conforme a Tabela 4.5 nestes foi usado uma temperatura de termofixação de 180 °C. Além disso, os experimentos 3 e 9 também apresentaram diferença estatística com o algodão sem recobrimentos, nos quais a temperatura foi de 150 °C.



Figura 5.14 – Gráfico de b^* para os tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Fonte: O autor.

Diante do exposto nos gráficos 5.13 e 5.14, observa-se que uma temperatura de 180 °C pode mudar a cor dos tecidos de algodão, provocando seu amarelamento, o que indica a inconveniência de usar este nível na obtenção de propriedades hidrofóbicas e autolimpantes nestes materiais.

5.3.4. Melhores condições de recobrimento e termofixação para tecidos de algodão hidrofobizados com ácido esteárico

Na Tabela 5.8 observa-se as condições de aplicação do ácido esteárico e de termofixação que permitem obter o maior ângulo de contato e o menor ângulo de inclinação. Nos dois casos apresenta-se os valores dos níveis determinados com as

análises de Tukey e de Taguchi. Além disso, são mostrados os valores dos ângulos de contato e de inclinação. Em Taguchi, os ângulos correspondem aos valores obtidos empregando a ferramenta de predição (números em cor vermelho), enquanto em Tukey estes são os melhores resultados obtidos dentro do conjunto de dezesseis experimentos feitos (números em cor azul).

Tabela 5.8 – Condições que produzem os menores ângulos de inclinação para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico

Fator Experimental	Melhores condições Ângulo de Contato		Melhores condições Ângulo de Inclinação	
	Análise	Análise	Análise	Análise
	Taguchi	Tukey	Taguchi	Tukey
Concentração do ácido esteárico (% m/m)	1,0	1,0	1,0	0,5
Tempo de imersão (minutos)	5	10	1	1
Temperatura de termofixação (°C)	180	180	150	100
Tempo de termofixação (minutos)	5	5	5	1
Número de camadas	3	3	5	1
Ângulo de contato	136°	136°	134°	130°
Ângulo de inclinação	29°	30°	22°	25°

Fonte: O autor.

Conforme o discutido na seção 5.3.1, o maior ângulo de contato encontrado foi de 136° correspondente ao experimento sete, o qual, por sua vez possui um ângulo de inclinação de 30°. Verifica-se que estes valores são bastante aproximados aos obtidos através da ferramenta de predição de Taguchi.

Por outro lado, o menor ângulo de inclinação conseguido foi de 25°, o qual corresponde ao experimento um, este apresenta um ângulo de contato de 130°. Empregando-se os melhores níveis determinados na análise de Taguchi além da ferramenta de predição, foi encontrado um ângulo de contato e de inclinação de 134° e de 22° respectivamente, porém, estes são obtidos empregando um número de camadas igual a cinco, o que precisaria de maiores tempos de produção. Além disso, observa-se unicamente uma pequena diferença entre os ângulos encontrados experimentalmente e os calculados por Taguchi, razão pela qual pode-se afirmar que as condições do experimento um, são do ponto de visto prático mais fáceis de implementar industrialmente.

As condições para a obtenção de tecidos de algodão hidrofóbicos e autolimpantes, foram baseadas em aquelas que afetaram em menor grau a cor do tecido. Conforme o discutido na seção 5.3.3, uma temperatura de 180 °C tende a mudar a cor do tecido para amarelo, por isso seu uso deveria ser evitado.

Em face do exposto, conclui-se que as condições de recobrimento que permitem obter as melhores propriedades de hidrofobicidade e autolimpeza correspondem a uma concentração de ácido esteárico do 1,0%, um tempo de imersão de 5 minutos, uma temperatura de 150 °C, um tempo de termofixação de 5 minutos e um número de camadas igual a três. Verificando estas condições experimentalmente foi obtido algodão hidrofóbico e autolimpante com um ângulo de contato de 135° e um ângulo de inclinação de 29°, os quais foram medidos empregando-se um volume de gota de água de 10 µL e 100 µL respectivamente.

5.4. Tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica

5.4.1. Tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico

5.4.1.1. Ângulo de contato dos tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico

Neste projeto foi estudada a influência das nanopartículas de sílica coloidal sobre a hidrofobicidade do tecido de algodão. Porém, a experimentação feita mostrou resultados diferentes aos reportados na literatura, devido ao aumento da molhabilidade do algodão com a quantidade de sílica em sua superfície.

A sílica caracteriza-se por possuir um alto número de grupos hidroxilas na superfície, os quais podem interagir por meio de ligações de hidrogênio com as moléculas da água, provocando o incremento da molhabilidade da superfície mesmo que a rugosidade seja maior.

Uma alta quantidade de grupos hidroxilas requer uma maior concentração do composto de baixa energia superficial, para desta forma diminuir a molhabilidade da superfície. Porém, isto pode provocar efeitos adversos como mudanças na cor do tecido, além de um incremento nos custos.

Conforme o mostrado na Figura 3.10, o 37,5% dos trabalhos que foram revisados empregaram além de nanopartículas, os compostos fluorados. Segundo os resultados obtidos para o poliéster (conforme seção 5.1), o uso unicamente de compostos fluorados permite obter superfícies hidrofóbicas e autolimpantes. No caso do algodão, demonstrou-se que o ácido esteárico permite obter superfícies com ângulos de contato maiores a 130° , além de ângulos de inclinação menores a 40° , segundo seção 5.3.

Xue et al [6] obtiveram um ângulo de contato de 154° em superfícies de algodão aplicando compostos fluoroquímicos. A combinação deste composto com nanopartículas de sílica aumentou o ângulo de contato até 165° , um incremento apenas de 7,1%. Hoefnagels et al [45] usaram nanopartículas de sílica para criar uma superfície rugosa, além de polidimetilsiloxano para sua hidrofobização, o uso de somente este composto permitiu obter um ângulo de contato de 142° , já em combinação com as nanopartículas de sílica este valor se incrementou até 155° , ou seja, as nanopartículas aumentaram em 9,1% o valor do ângulo de contato.

Outros trabalhos que usaram compostos de baixa energia superficial para diminuir a molhabilidade do algodão, reportam um aumento no ângulo de contato pelo uso de nanopartículas de sílica de 10,7% [34], 6,5% [36] e 16,5% [42]. Diante do exposto, pode-se afirmar que existe uma baixa contribuição das nanopartículas sobre a hidrofobicidade do tecido.

Conforme o mostrado na Tabela 4.6 foram feitos nove recobrimentos nos tecidos de algodão para cada tipo de nanopartícula de sílica, nos quais se estabeleceram como fatores experimentais a concentração da suspensão coloidal, o tempo de imersão, o tempo de termofixação e o número de camadas.

Além disso, foi usado ácido esteárico na hidrofobização do tecido. As condições de aplicação e termofixação empregadas correspondem àquelas que produziram os melhores resultados de hidrofobicidade e autolimpeza de acordo com o que foi discutido na seção 5.3.4.

Unicamente os experimentos 1, 5, e 9 para cada tipo de nanopartícula mostraram um comportamento hidrofóbico, os quais se caracterizam por possuir só uma camada de sílica. Nos demais seis experimentos, a água se espalhou instantaneamente na superfície do tecido, isto é, apresentou um comportamento hidrofílico.

Na Figura 5.15, apresenta-se imagens das gotas de água para os três experimentos de cada tipo de nanopartícula que mostraram características hidrofóbicas, no lado direito superior de cada imagem está o valor do ângulo de contato, o qual corresponde à média de 24 medições por experimento. Todos as imagens estão numeradas na parte superior esquerda de acordo com a sequência estabelecida na Tabela 4.6. Desta forma, na primeira coluna estão os experimentos um, cinco e nove da sílica coloidal SC-1440. As duas colunas seguintes correspondem aos mesmos experimentos para a sílica CS30-130 e FX80 respectivamente.

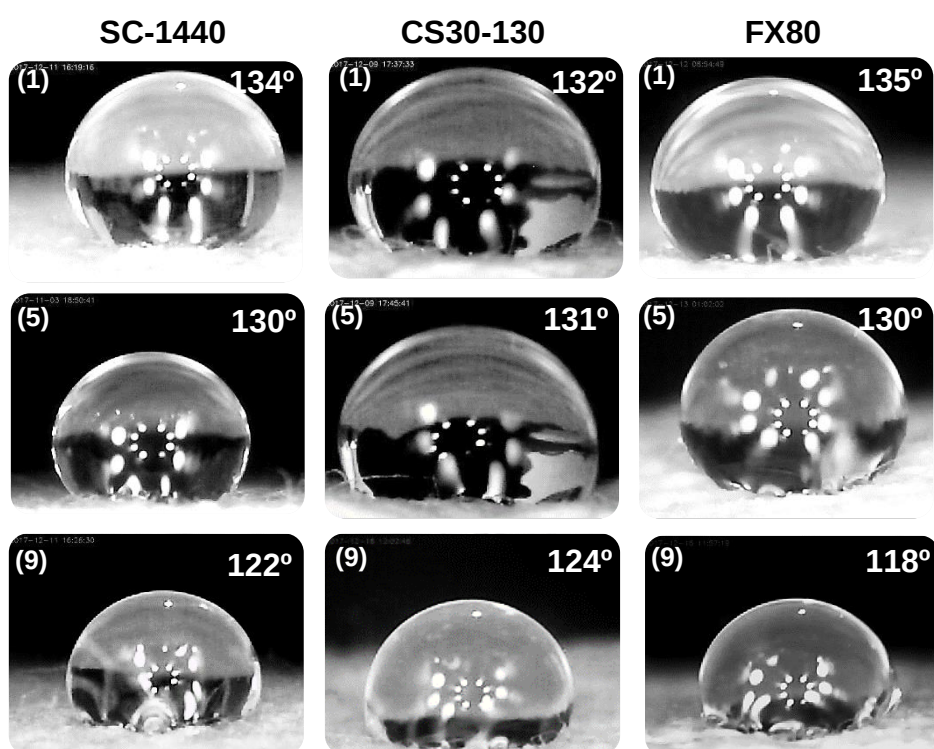


Figura 5.15 – Imagens e ângulos de contato dos tecidos de algodão recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.

Fonte: O autor.

Verifica-se que os experimentos que empregaram uma suspensão de sílica coloidal com uma concentração de 0,5%, apresentaram o maior grau de hidrofobicidade. Além disso, a molhabilidade dos tecidos aumentou conforme foi incrementada a quantidade de sílica, obtendo-se em todos os casos ângulos de contato inferiores a 130° quando a concentração da sílica foi de 2%. Perante o exposto, confirma-se que a sílica coloidal além de aumentar a rugosidade pode diminuir a hidrofobicidade, devido à presença de grupos hidroxila em sua superfície.

Segundo o discutido, seis dos nove experimentos para cada tipo de sílica coloidal apresentaram uma maior molhabilidade, razão pela qual não foi possível determinar a influência de cada fator experimental sobre os ângulos de contato e inclinação, assim como os níveis que produzem os melhores resultados. Contudo, a análise de Tukey foi realizada nas amostras que apresentaram hidrofobicidade, o que permitiu identificar o experimento com menor molhabilidade, conforme Figura 5.16.

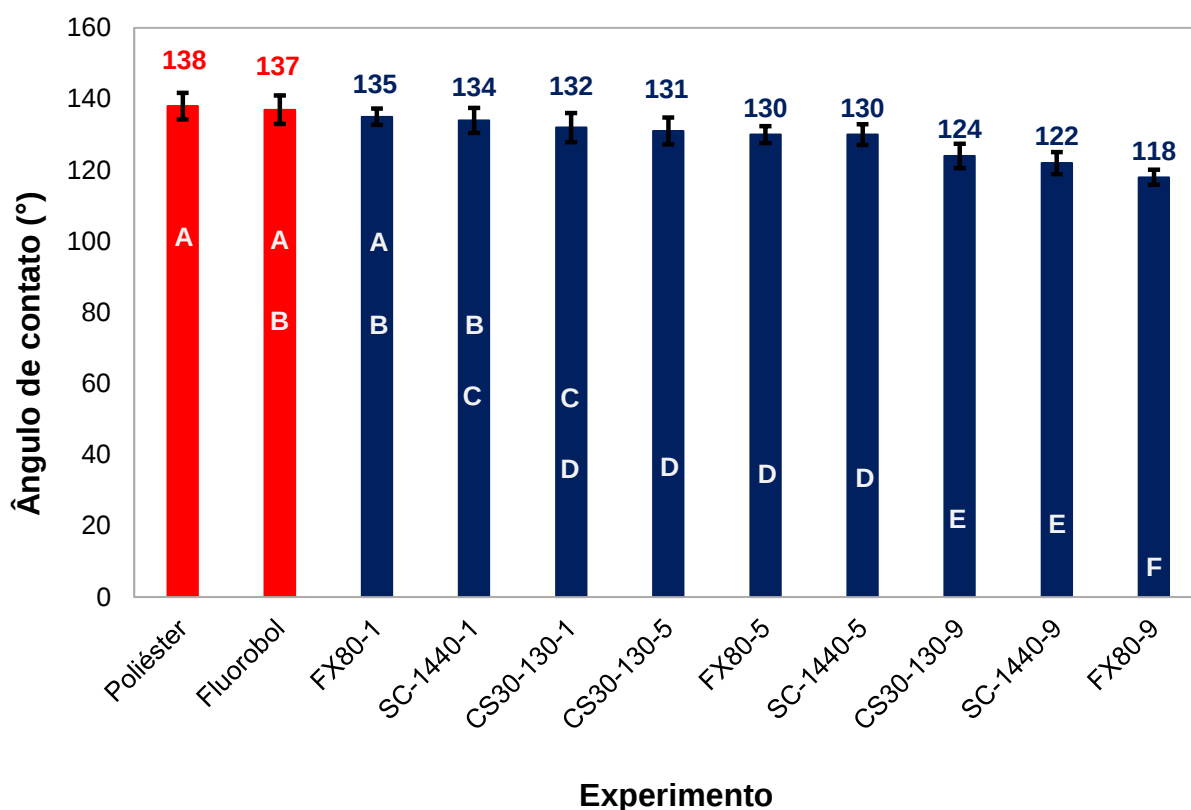


Figura 5.16 – Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de contato para os tecidos recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.

Fonte: O autor

Na Figura 5.16 observa-se que o ângulo de contato do experimento um com nanopartículas FX80, foi estatisticamente igual aos ângulos do poliéster e do tecido de algodão recoberto com Fluorobol, os quais, por sua vez, apresentaram diferença estatística com os tecidos que possuem uma maior concentração de sílica. Conclui-se que o tecido de algodão com menor molhabilidade se obtém empregando nanopartículas FX80 a uma concentração de 0,5%.

5.4.1.2. Ângulo de inclinação dos tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico

A medição do ângulo de inclinação foi feita nos mesmos experimentos nos quais se determinou o ângulo de contato. Na Figura 5.17 observa-se a análise de Tukey para esta variável, na qual foi incluído os valores do ângulo de inclinação do tecido de poliéster e do algodão recoberto com Fluorobol.

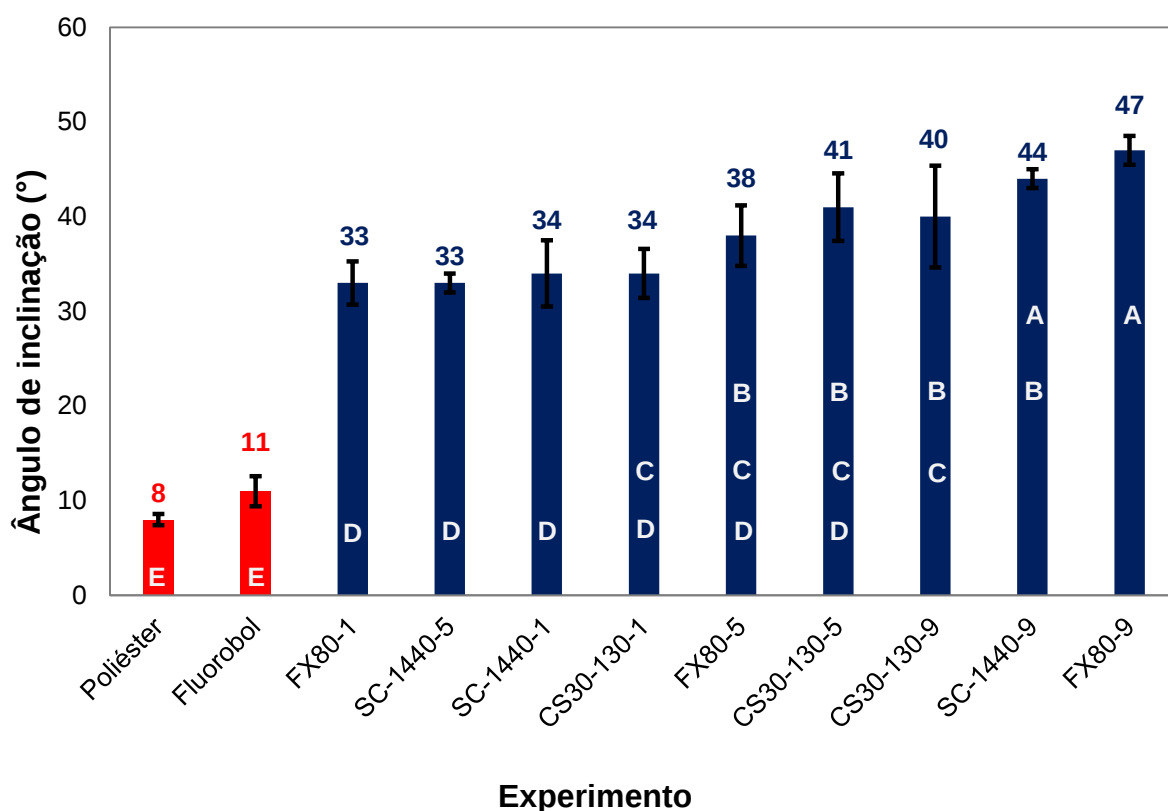


Figura 5.17 – Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de inclinação para os tecidos recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico.

Fonte: O autor.

Na Figura 5.17 verifica-se que o experimento um para cada tipo de nanopartícula possui o menor valor de ângulo de inclinação. Estes experimentos se caracterizam por ter a menor concentração de sílica coloidal na suspensão. Além disso, todos os experimentos apresentaram diferença estatística significativa com os tecidos de poliéster e de algodão recoberto com Fluorobol. O experimento com menor ângulo de inclinação foi o FX80-1, com um valor de 33°.

5.4.1.3. Colorimetria dos tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica coloidal e ácido esteárico

Nas Figuras 5.18, 5.19 e 5.20, apresentam-se as coordenadas L^* , a^* e b^* do modelo CIELab, estes valores correspondem unicamente aos tecidos de algodão recobertos com nanopartículas de sílica coloidal, ou seja, não possuem camadas de ácido esteárico. Nestes gráficos a linha vermelha corresponde ao valor do tecido de algodão sem tratamento superficial.

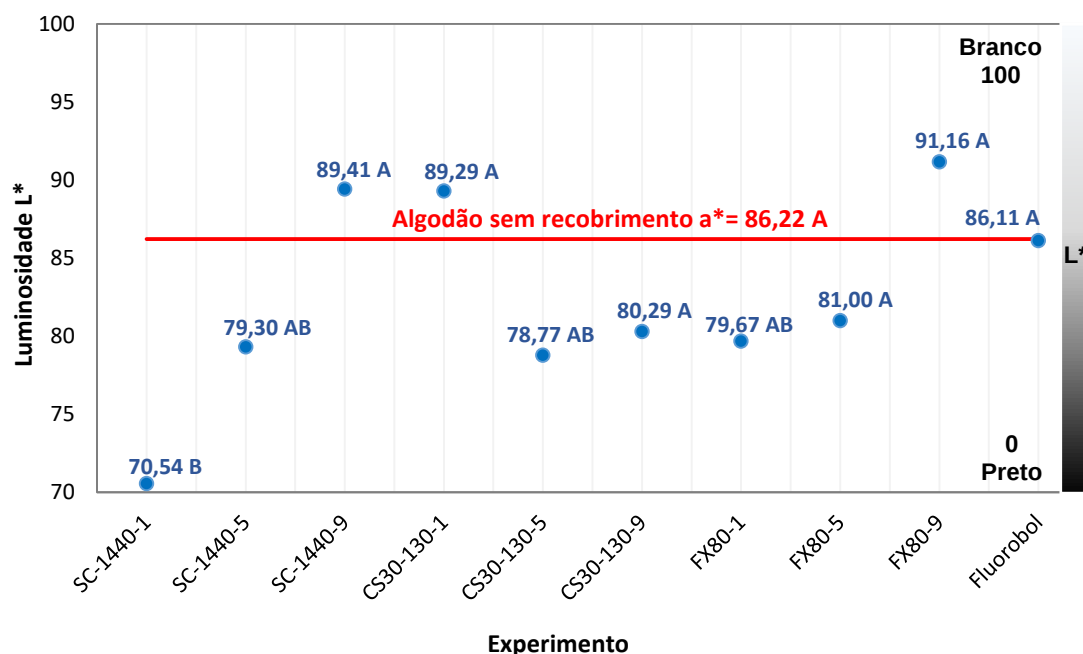


Figura 5.18 – Gráfico de L^* para os tecidos de algodão recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.

Fonte: O autor.

Constata-se que não houve diferença estatisticamente significativa entre o valor de L^* dos experimentos e do tecido sem recobrimento, a exceção do experimento SC-1440-1, conforme Figura 5.18. Diante do exposto, pode-se afirmar que os recobrimentos com sílica coloidal não afetam em grande medida a luminosidade do tecido de algodão.

Na Figura 5.19 observa-se que o maior valor da coordenada a^* corresponde ao tecido sem recobrimento. Porém, não se apresentou significância estatística entre este e os tecidos recobertos com sílica coloidal a uma concentração do 0,5%. Além disso, o tecido com Fluorobol apresentou uma tendência para a cor verde, o mesmo comportamento verifica-se nos tecidos com maior teor de sílica coloidal.

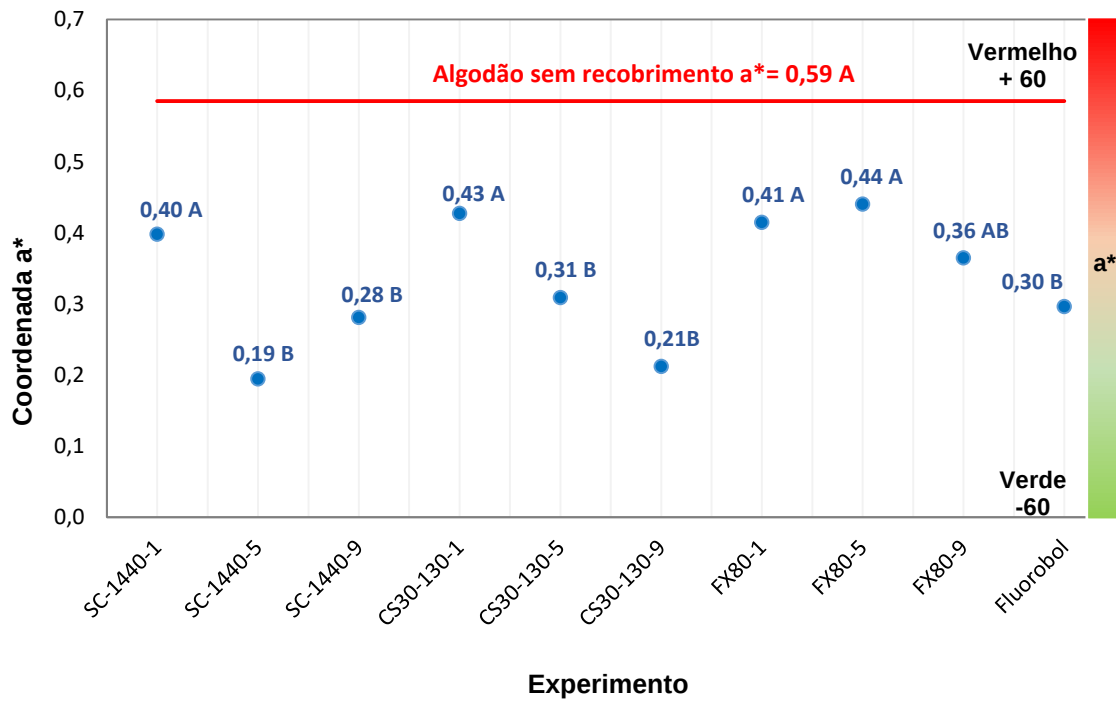


Figura 5.19 – Gráfico de a* para os tecidos de algodão recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.
Fonte: O autor.

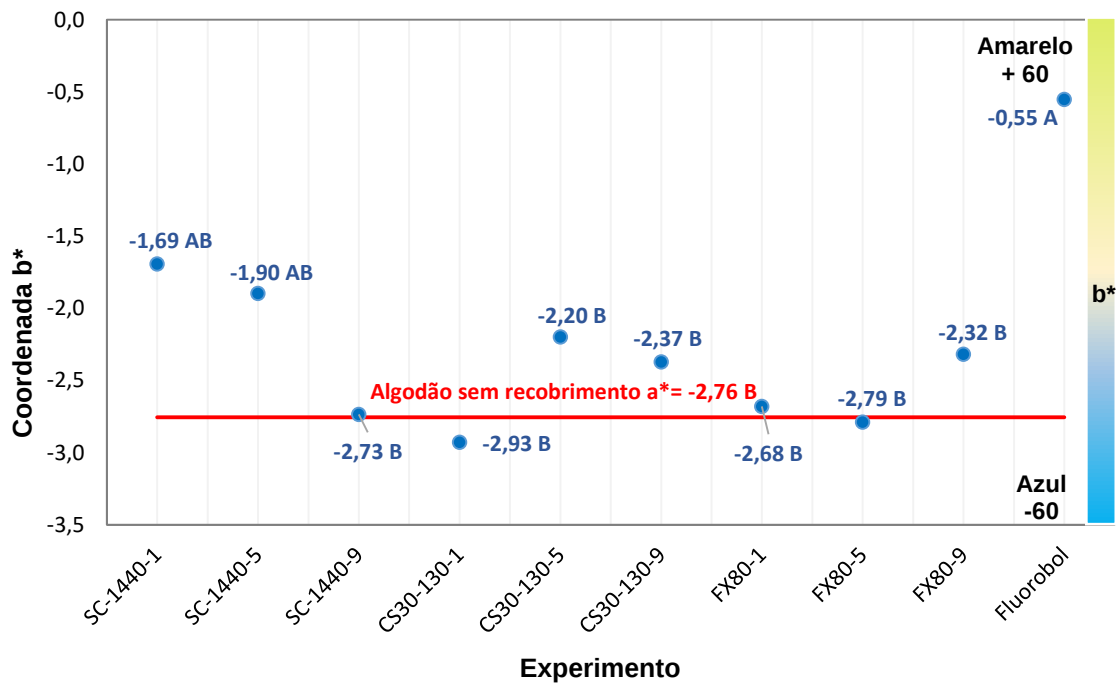


Figura 5.20 – Gráfico de b* para os tecidos de algodão recobertos com sílica coloidal e ácido esteárico.
Fonte: O autor.

O valor da coordenada b^* foi estatisticamente igual em todas as amostras, a exceção do algodão recoberto com Fluorobol, o qual apresentou uma tendência para a cor amarela, conforme Figura 5.20.

5.4.1.4. Melhores condições de recobrimento e termofixação para tecidos de algodão hidrofobizados com sílica coloidal e ácido esteárico

Em face do exposto nesta seção conclui-se que o experimento FX80-1 apresentou os melhores resultados, com um ângulo de contato de 135° e um ângulo de inclinação de 33° . Além disso, não foram observadas mudanças significativas na cor do tecido de algodão.

As condições empregadas no experimento FX80-1 correspondem a uma concentração de sílica coloidal em suspensão de 0,5%, um tempo de imersão de 5 minutos, um tempo de termofixação de 10 minutos e um número de camadas igual a um.

5.4.2. Tecido de algodão hidrofobizado com sílica pirogênica.

5.4.2.1. Ângulo de contato dos tecidos de algodão hidrofobizados com sílica pirogênica

Conforme a seção 4.2.4.3 se realizaram 24 unidades experimentais agrupadas em oito experimentos. Foram feitas 8 medições do ângulo de contato em cada unidade experimental obtendo-se um total de 192 medidas. Na figura 5.21 apresenta-se as imagens das gotas de água para cada tipo de experimento, no lado direito superior de cada imagem está o valor do ângulo de contato, o que corresponde à média de 24 medições. Todos os experimentos estão numerados na parte superior esquerda de acordo à classificação estabelecida na Tabela 4.7.

Na Figura 5.21 observa-se que os resultados do ângulo de contato podem ser classificados em dois grupos. O primeiro caracteriza-se por possuir valores superiores a 130° , enquanto no segundo grupo todos os resultados foram inferiores a este valor. Destaca-se que nos experimentos do primeiro grupo foi empregada uma concentração de 20 g/L de sílica pirogênica, já nos experimentos do segundo grupo está concentração foi de 40 g/L.

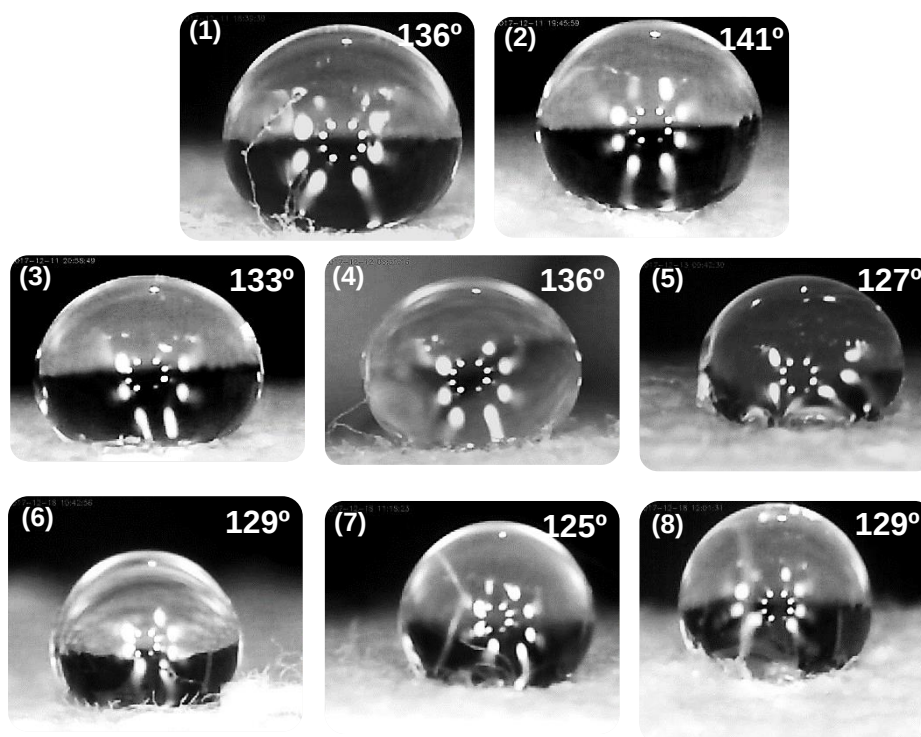


Figura 5.21 – Imagens e ângulos de contato dos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.
Fonte: O autor.

Na Figura 5.22, é mostrado o gráfico de efeitos principais da análise de Taguchi, neste observa-se a média dos valores do ângulo de contato para cada um dos níveis e fatores estudados. Verifica-se que a concentração de sílica pirogênica possui o gráfico com maior inclinação, pelo qual este fator experimental apresentou o maior grau de influência sobre a variável de resposta.

Concentrações de 40 g/L diminuíram drasticamente o ângulo de contato, o qual pode ser explicado pelo fenômeno descrito na seção 3.5.2.1, grandes concentrações do composto hidrofóbico podem preencher os vales e cavidades da superfície, reduzindo sua rugosidade e, portanto, sua hidrofobicidade.

A concentração da sílica pirogênica e o tempo de imersão apresentaram um comportamento semelhante, no qual tempos prolongados provocam uma maior quantidade desta na superfície do tecido aumentando sua molhabilidade. O maior grau de hidrofobicidade foi obtido empregando um tempo de 15 minutos. Além disso, um tempo de termofixação de 20 minutos e duas camadas mostraram os maiores ângulos de contato. No entanto, o gráfico deste último fator possui a menor inclinação, ou seja, a menor influência sobre a variável de resposta.

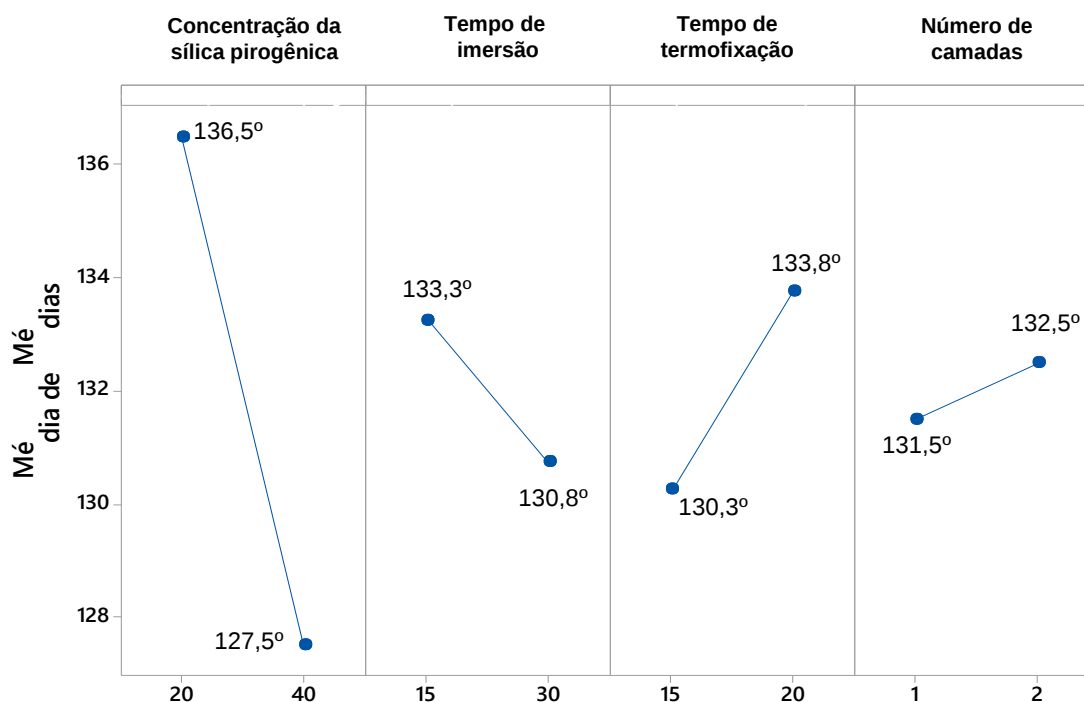


Figura 5.22 – Gráfico de efeitos principais para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.9 é mostrado o estatístico P da análise de variância. Verifica-se que a concentração da sílica pirogênica e o tempo de termofixação apresentaram significância estatística, razão pela qual os níveis destas variáveis produzem resultados estatisticamente diferentes. Além disso, o valor P do tempo de imersão possui um valor próximo a 0,05, pelo qual este fator pode-se considerar com uma variável que influencia a molhabilidade do tecido de algodão. Por fim, o número de camadas não apresentou significância estatística.

Tabela 5.9 – Análise de variância para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.

Fator experimental	P
Concentração da sílica pirogênica	0,002
Tempo de imersão	0,071
Tempo de termofixação	0,031
Número de camadas	0,353

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.10 apresenta-se os valores de resposta média de Taguchi. Consta-se que a concentração de sílica está no primeiro posto, seguido dos tempos de termofixação e de imersão respectivamente. Estes resultados concordam com o gráfico de efeitos principais.

Tabela 5.10 – Resposta para médias dos ângulos de contato nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.

Nível	Concentração da sílica pirogênica	Tempo de imersão	Tempo de termofixação	Número de camadas
1	136,5	133,3	130,3	131,5
2	127,5	130,8	133,8	132,5
Delta	9,0	2,5	3,5	1,0
Posição	1	3	2	4

Fonte: O autor.

Na Figura 5.23 mostra-se a análise de comparação de médias de Tukey, no qual foram incluídos os resultados do poliéster e do tecido de algodão recoberto com Fluorobol. Estes últimos apresentaram um valor de ângulo de contato menor do que o experimento dois, o qual, por sua vez, possui o maior grau de hidrofobicidade em comparação aos resultados obtidos nas seções 5.3 e 5.4.1. Além disso, os experimentos 4 e 1 são estatisticamente iguais aos tecidos de poliéster e de algodão com Fluorobol.

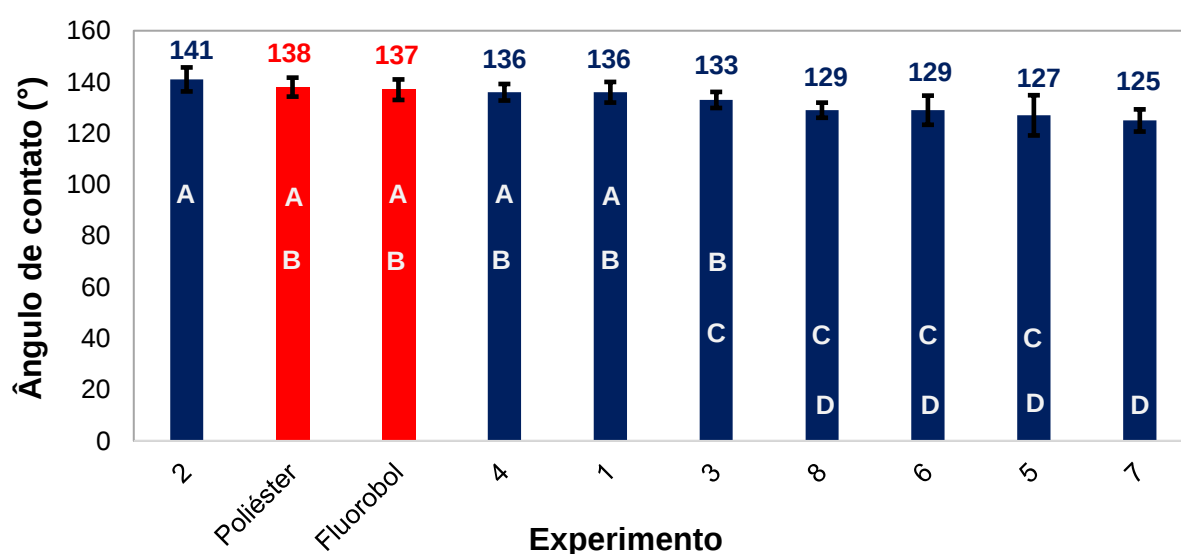


Figura 5.23 – Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de contato para os tecidos recobertos com sílica pirogênica.

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.11 apresenta-se um comparativo entre as condições estabelecidas pelas análises estatísticas de Taguchi e de Tukey. Verifica-se que todas as condições são iguais nas duas análises. Além disso, o valor do ângulo de contato calculado por Taguchi foi bastante próximo ao valor do segundo experimento.

Tabela 5.11 – Condições que produzem os maiores ângulos de contato para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.

Fator experimental	Análise de Taguchi	Análise de Tukey
Concentração de sílica pirogênica (g/L)	20	20
Tempo de imersão (minutos)	15	15
Tempo de termofixação (minutos)	20	20
Número de camadas	2	2
Predição do Ângulo de contato de Taguchi	140^o	-----
Valor do ângulo de contato experimental	-----	141^o

Fonte: O autor.

5.4.2.2 Ângulo de inclinação dos tecidos de algodão hidrofobizados com sílica pirogênica

A determinação do ângulo de inclinação foi feita usando 100 µL de água, realizando duas medidas por amostra uma em cada lado do algodão, obtendo-se um total de 48 medições.

Na Figura 5.24 apresenta-se o gráfico de efeitos principais, observa-se que a concentração de sílica pirogênica é o fator experimental que mais influência tem sobre o valor do ângulo de inclinação, obtendo-se o melhor resultado a uma concentração de 20 g/L.

Além disso, em um tempo de imersão de 15 minutos contribui a um menor ângulo de inclinação. Por fim, tempos de termofixação de 20 minutos e um número de camadas igual a dois, apresentaram os melhores resultados, embora constata-se que estes dois últimos fatores experimentais possuem o menor grau de influência sobre a variável de resposta.

Diante do exposto, pode-se verificar uma tendência semelhante dos ângulos

de contato e de inclinação em cada fator experimental estudado, no qual a concentração de sílica pirogênica e o tempo de imersão são as variáveis que mais afetam as propriedades de hidrofobicidade e autolimpeza dos tecidos de algodão.

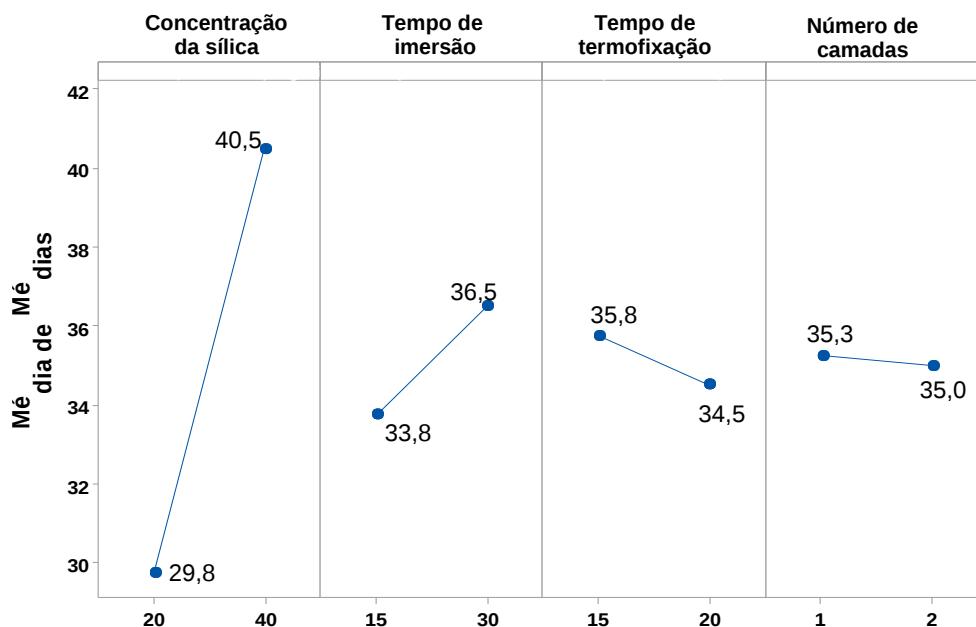


Figura 5.24 – Gráfico de efeitos principais para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.

Fonte: O autor.

O valor P da análise de variância mostrou um resultado menor a 0,05 para a concentração de sílica pirogênica, indicando que esta variável possui uma significância estatística em um intervalo de confiança do 95%, conforme Tabela 5.12. Além disso, o valor P do tempo de imersão foi 0,062, razão pela qual esta variável mesmo não seja estatisticamente significativa, pode influenciar o resultado do ângulo de inclinação.

Tabela 5.12 – Análise de variância para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Fator experimental	P
Concentração da sílica pirogênica	0,001
Tempo de imersão	0,062
Tempo de termofixação	0,278
Número de camadas	0,809

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.13 observa-se os níveis de cada fator que permitem obter o menor ângulo de inclinação. Estes valores concordam com os resultados obtidos na Figura 5.24 e na Tabela 5.12.

Tabela 5.13 – Resposta para médias dos ângulos de inclinação nos tecidos de algodão recobertos com ácido esteárico.

Nível	Concentração da sílica pirogênica	Tempo de imersão	Tempo de Termofixação	Número de camadas
1	29,75	33,75	35,75	35,25
2	40,50	36,50	34,50	35,00
Delta	10,75	2,75	1,25	0,25
Posição	1	2	3	4

Fonte: O autor.

A análise estatística de Tukey mostrou que todos os experimentos apresentaram diferença significativa com os tecidos de poliéster e de algodão recoberto com Fluorobol, conforme Figura 5.25. O experimento dois apresentou um ângulo de inclinação de 27°, sendo este menor do que os resultados conseguidos empregando-se ácido esteárico e sílica coloidal, pelo qual este experimento possui melhores capacidades de autolimpeza.

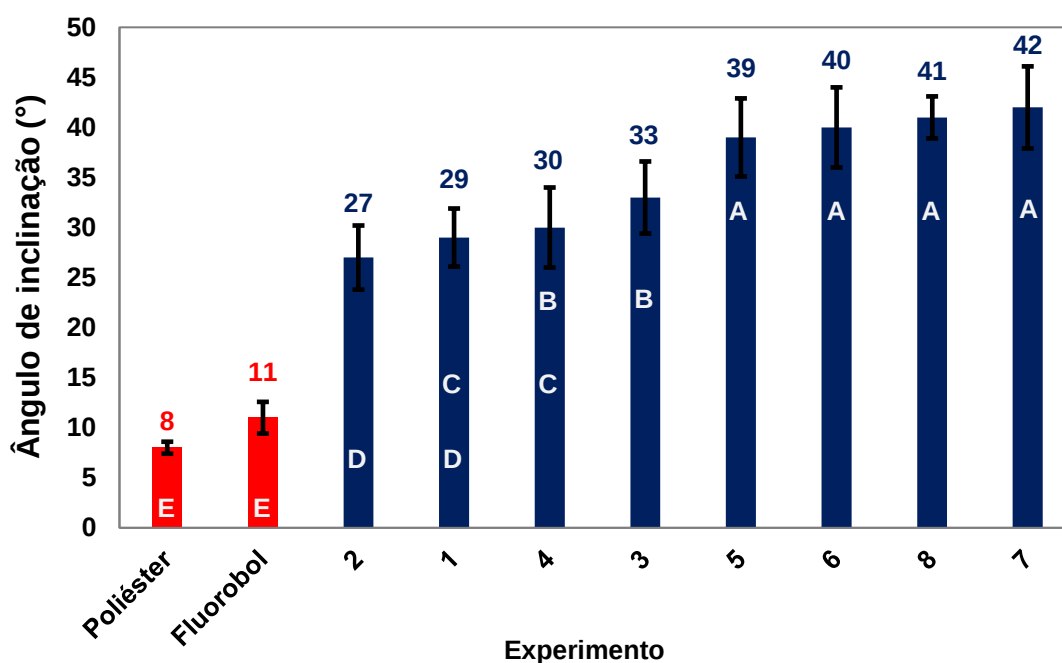


Figura 5.25 – Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de inclinação para os tecidos.

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.14 é mostrado um comparativo entre as condições estabelecidas pelas análises estatísticas de Taguchi e de Tukey. Verifica-se que todas as condições de recobrimento e termofixação são iguais, o qual, por sua vez, produz o mesmo valor de ângulo de inclinação.

Tabela 5.14 – Condições que produzem os menores ângulos de inclinação para cada fator experimental nos tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.

Fator experimental	Análise de Taguchi	Análise de Tukey
Concentração de sílica pirogênica (g/L)	20	20
Tempo de imersão (minutos)	15	15
Tempo de termofixação (minutos)	20	20
Número de camadas	2	2
Predição do ângulo de inclinação de Taguchi	27°	-----
Valor do ângulo de inclinação experimental	-----	27°

Fonte: O autor.

5.4.2.3. Colorimetria dos tecidos de algodão hidrofobizados com sílica pirogênica

Nas Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 são mostrados os valores L*, a* e b* do modelo CIELab. Observa-se que a luminosidade do algodão sem recobrimento unicamente apresentou diferença estatística com o primeiro, terceiro e quarto experimento realizado, sendo igual em todos os demais.

Além disso, o valor da coordenada a* do tecido sem recobrimento não mostrou diferenças estatísticas com os tecidos recobertos com sílica pirogênica a uma concentração do 20%. Porém, quando a concentração aumentou a 40% o tecido apresentou uma tendência para a cor verde, conforme Figura 5.27.

Na Figura 5.28 observa-se que não houve diferença estatística na coordenada b* entre o tecido sem recobrimento e os oito experimentos que empregaram sílica pirogênica. Entretanto, o tecido de algodão recoberto com Fluorobol apresentou significância estatística com uma tendência para a cor amarela.

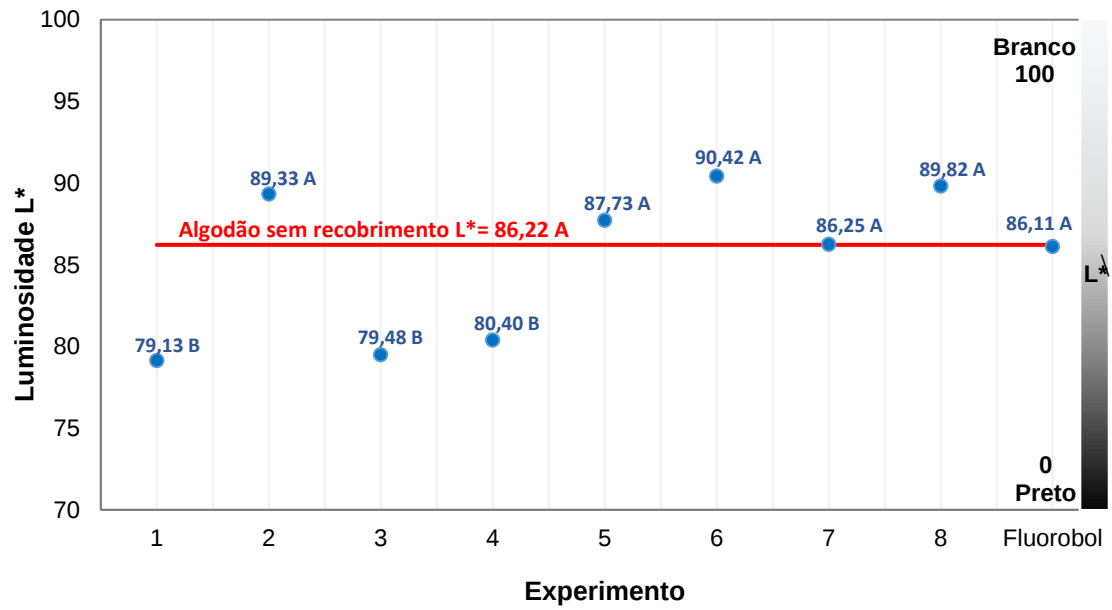


Figura 5.26 – Gráfico da luminosidade para os tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.
Fonte: O autor.

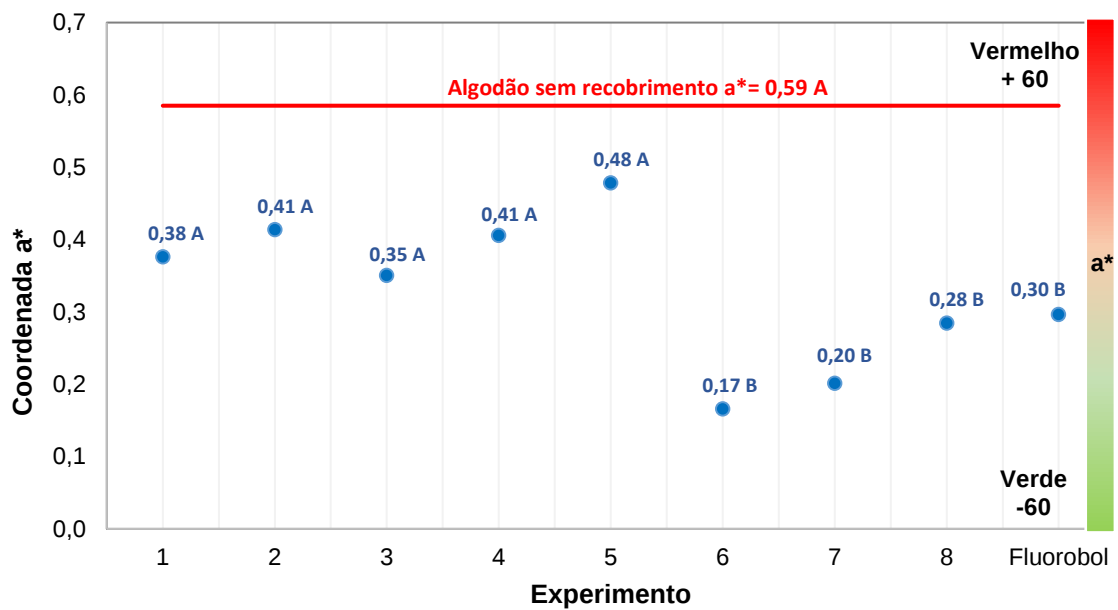


Figura 5.27 – Gráfico de a* para os tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.
Fonte: O autor.

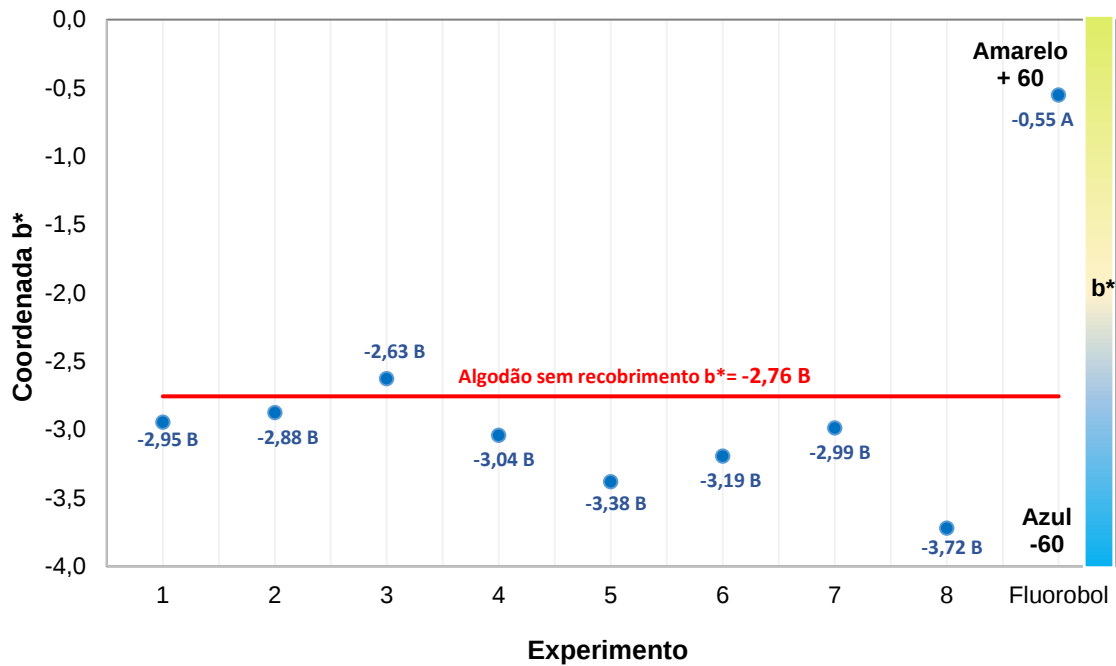


Figura 5.28 – Gráfico de b* para os tecidos de algodão recobertos com sílica pirogênica.

Fonte: O autor.

5.4.2.4. Melhores condições de recobrimento e termofixação para tecidos de algodão hidrofobizados com sílica pirogênica

Em face dos resultados expostos, conclui-se que as melhores condições para a aplicação da sílica pirogênica ao tecido de algodão correspondem às empregadas no segundo experimento. Estas permitem obter um ângulo de contato de 141° e um ângulo de inclinação de 27°, ou seja, tecidos de algodão altamente hidrofóbicos e com capacidades de autolimpeza. Além disso, não houve mudanças significativas na cor do tecido.

As condições empregadas no segundo experimento correspondem a uma concentração de sílica pirogênica de 20 g/L, um tempo de imersão de 15 minutos, um tempo de termofixação de 20 minutos e um número de camadas igual a dois

5.5. Comparação dos tecidos de algodão hidrofóbicos e autolimpantes

5.5.1. Ângulos de contato e inclinação

Na Figura 5.29 e 5.30 compara-se os melhores resultados obtidos para cada um dos tipos de recobrimentos empregados. Verifica-se que a sílica pirogênica

permite obter o maior valor do ângulo de contato. Além disso, o uso de unicamente ácido esteárico foi estatisticamente igual a uso combinado deste com nanopartículas de sílica, conforme Figura 5.29.

Os menores valores de ângulo de inclinação foram obtidos por meio da utilização tanto da sílica pirogênica quanto do ácido esteárico. O uso combinado deste com a sílica coloidal produz um aumento no ângulo de inclinação, segundo Figura 5.30. No entanto, os produtos comerciais apresentaram um maior grau de autolimpeza, os resultados obtidos nesta pesquisa podem ser considerados altamente positivos com recobrimentos livres de flúor.

Em face dos resultados expostos, conclui-se que os melhores resultados foram obtidos através do uso de sílica pirogênica e ácido esteárico. Estes dois compostos químicos e as condições de aplicação estabelecidas são altamente prometedoras para o desenvolvimento de tecidos de algodão com propriedades de hidrofobicidade e autolimpeza.

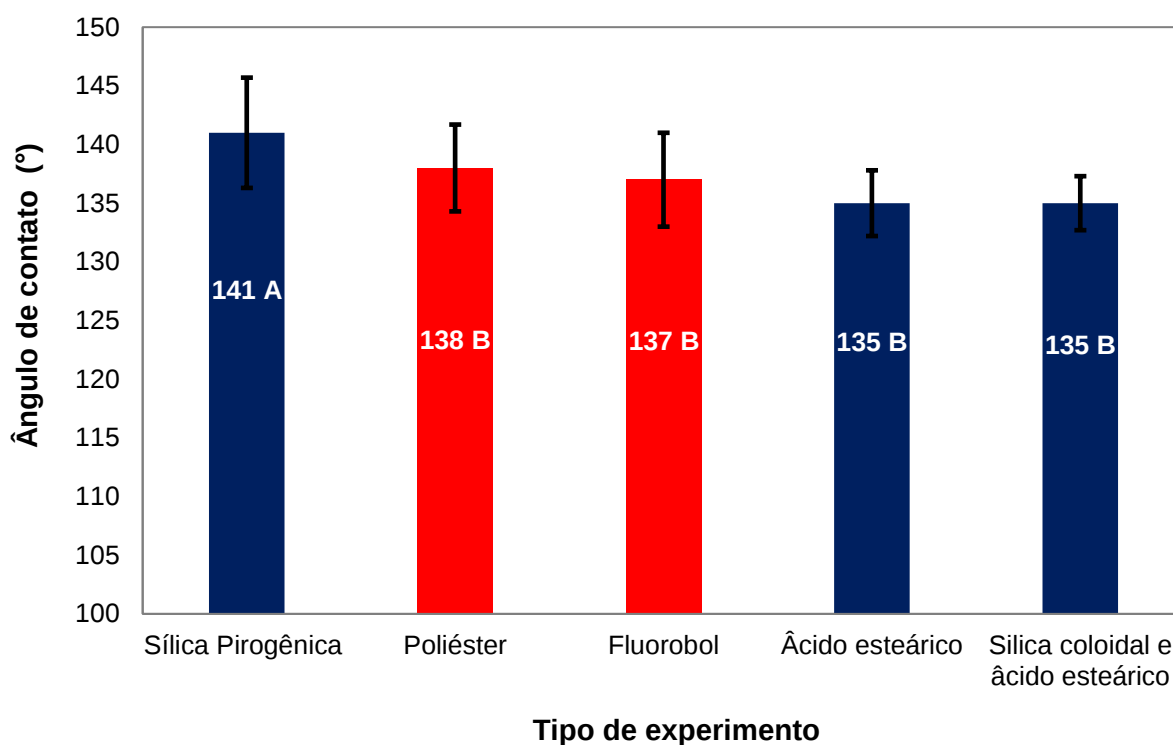


Figura 5.29 – Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de contato para os melhores resultados em cada tipo de experimento.

Fonte: O autor.

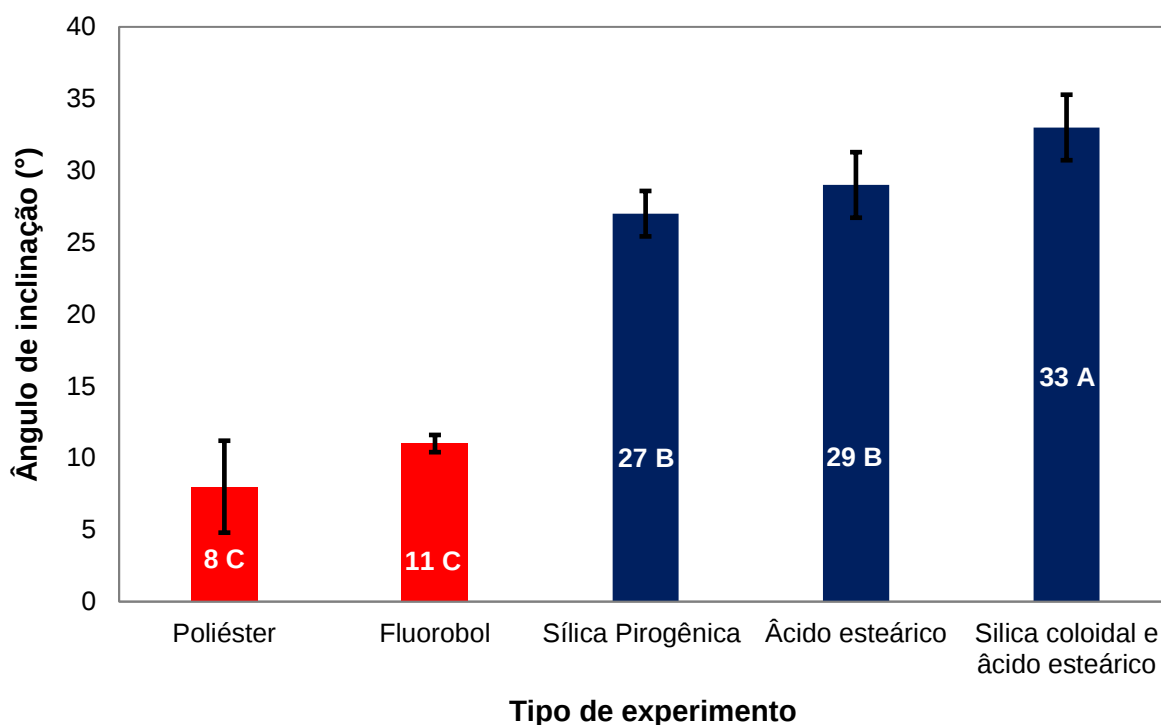


Figura 5.30 – Gráfico de médias e análise de Tukey dos ângulos de inclinação para os melhores resultados em cada tipo de experimento.

Fonte: O autor.

5.5.2. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 5.31 apresenta-se imagens de microscopia eletrônica de varredura de tecidos de algodão recobertos tanto com ácido esteárico quanto com sílica pirogênica a três diferentes aumentos, 3000, 5000 e 10000 vezes.

As imagens (a), (b) e (c) da Figura 5.31 correspondem aos melhores resultados de hidrofobicidade e autolimpeza obtidos através da aplicação de ácido esteárico nos tecidos de algodão. Constata-se a formação de um recobrimento em sua superfície.

Além disso, as imagens (d), (e) e (f) mostram tecidos recobertos com sílica pirogênica, nos quais foi empregado as melhores condições determinadas na seção 5.4.2.4. Verifica-se uma alta irregularidade na topografia do tecido, o que aumenta seu número de vales e cavidades, e, portanto, sua rugosidade. Esta mudança morfológica do tecido além da composição química da sílica pirogênica, é a responsável das excelentes propriedades de hidrofobicidade e autolimpeza obtidos nos tecidos de algodão.

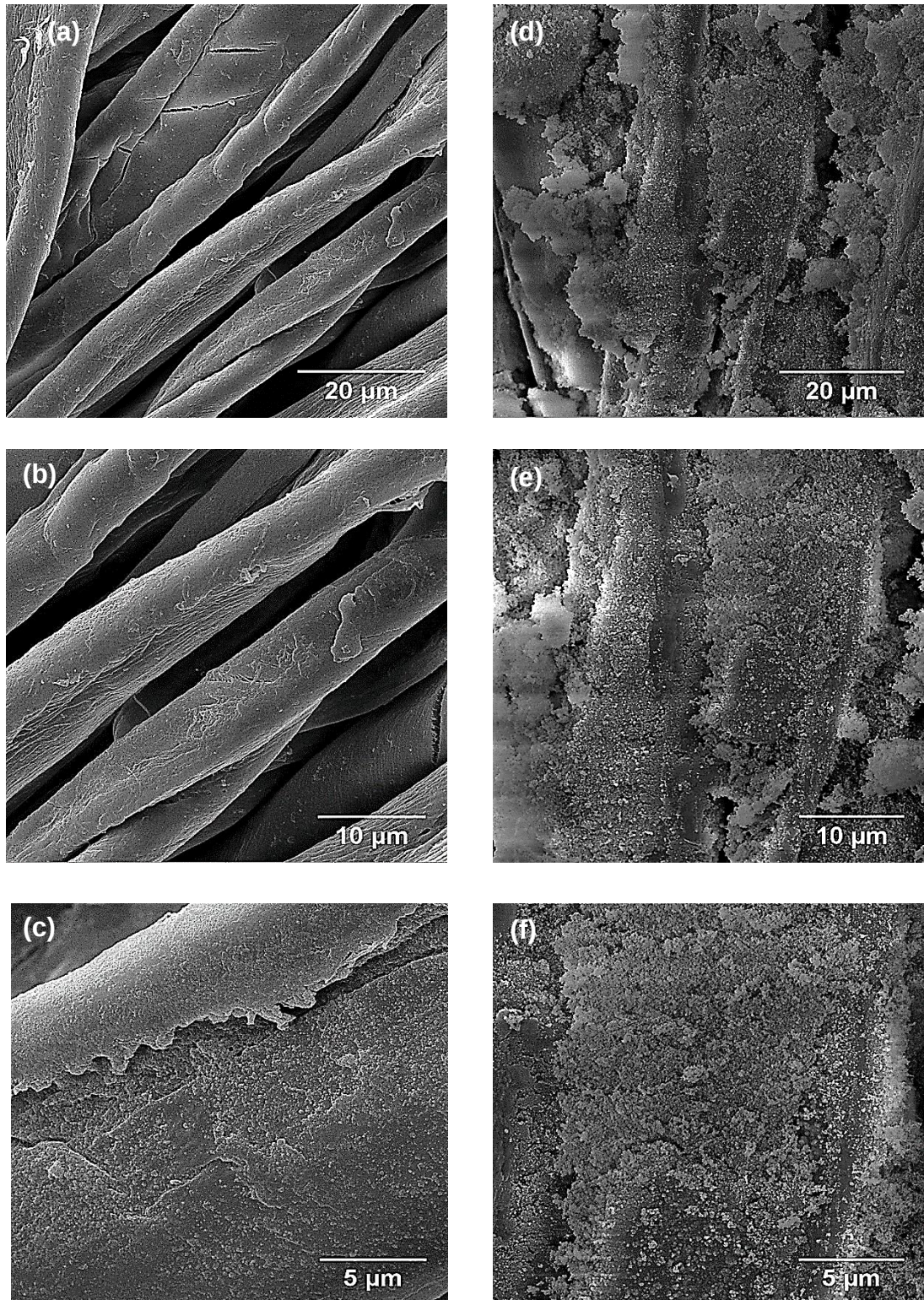


Figura 5.31 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do tecido de algodão. (a). Recoberto com ácido esteárico aumentado 3000 X; (b). Recoberto com ácido esteárico aumentado 5000 X; (c). Recoberto com ácido esteárico aumentado 10000 X; (d). Recoberto com sílica pirogênica aumentado 3000 X; (e). Recoberto com sílica pirogênica aumentado 5000 X; (f). Recoberto com sílica pirogênica aumentado 10000 X.

Fonte: O autor.

5.5.3. Resistência à lavagem

Tecidos de algodão recobertos tanto com ácido esteárico quanto com sílica pirogênica foram submetidos a provas de resistência à lavagem empregando a metodologia proposta por Muhammad et al [51], no qual usa-se a ultrassonificação por dois minutos a 300 W. Procedimentos semelhantes têm sido usados em outras pesquisas para avaliar a resistência dos recobrimentos hidrofóbicos [6, 45].

Foram feitas 2 provas em cada tipo de tecido modificado, empregando-se água e álcool etílico na primeira e segunda respectivamente. Após a cada prova o tecido foi secado de acordo as condições de termofixação estabelecidas para o ácido esteárico e a sílica pirogênica.

Os resultados do ângulo de contato para os tecidos recobertos com sílica pirogênica mostraram uma diminuição de 10,3%, obtendo-se um valor de 121°. No caso do ângulo de inclinação este aumentou até 32°.

O tecido de algodão recoberto com sílica pirogênica apresentou uma perda de 15%, ou seja, o ângulo de contato foi de 120°. Uma porcentagem de perda similar foi observada no ângulo de inclinação desta superfície.

Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que os dois tecidos apresentaram uma resistência aceitável à lavagem, mantendo suas propriedades hidrofóbicas e autolimpantes.

5.5.4. Tecido de algodão modificado com gotas de diferentes tipos de líquidos

Na figura 5.32 apresenta-se imagens de diferentes tipos de líquidos de consumo humano sobre a superfície de algodão modificada. Verifica-se que para todos os líquidos apresenta-se a formação de gotas sobre o tecido, razão pela qual conclui-se que nestes casos o tecido foi repelente.

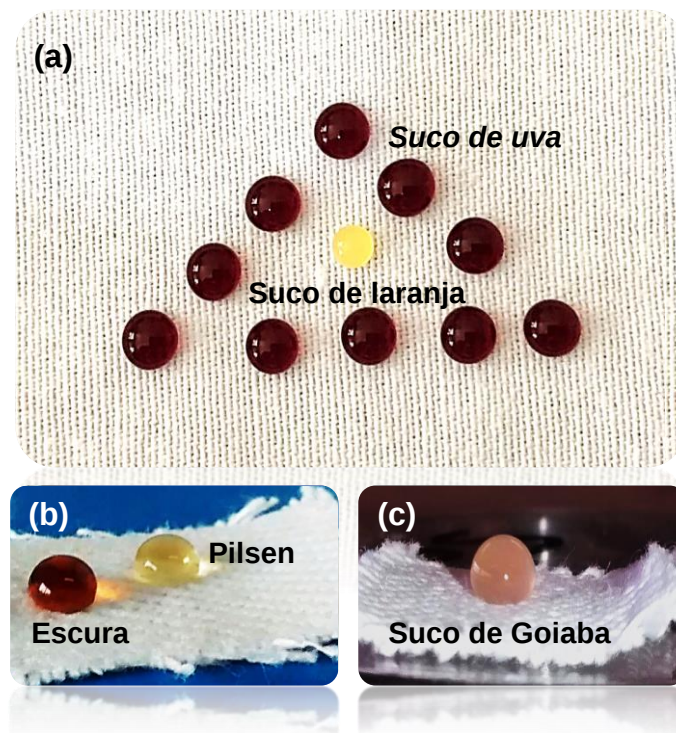


Figura 5.32 – Imagens de gotas de diferentes líquidos sobre a superfície do tecido de algodão modificado. (a) Suco de uva e suco de laranja; (b). Cerveja pilsen e cerveja escura; (c). Suco de goiaba

Fonte: O autor.

6. CONCLUSÕES

Tecidos de algodão com uma baixa molhabilidade foram obtidos através da aplicação de compostos de baixa energia superficial livres de flúor. A hidrofobização do tecido foi feita por recobrimento por imersão e termofixação. Estes procedimentos se caracterizam por ser de fácil aplicação e baixo custo. O recobrimento aplicado apresentou uma boa resistência à lavagem. Além disso, os tecidos de algodão mostram excelentes propriedades de repelência a diferentes líquidos de consumo humano como são os sucos e as cervejas. Os tecidos modificados obtidos possuem uma hidrofobicidade semelhante à outorgada por produtos comerciais existentes atualmente.

O ácido esteárico permite obter superfícies de algodão hidrofóbicas e autolimpantes, com ângulos de contato e de inclinação de 133° e 29° respectivamente. As condições que permitem obter estes resultados são uma concentração de ácido esteárico do 1,0%, um tempo de imersão de 5 minutos, uma temperatura de termofixação de 150°C , um tempo de termofixação de 5 minutos e um número de camadas igual a três.

A utilização de nanopartículas de sílica coloidal não permitiu melhorar a hidrofobicidade e autolimpeza do tecido de algodão. Se verificou que o uso deste composto aumenta a hidrofilicidade do material, razão pela qual um equilíbrio entre as concentrações da sílica coloidal e o composto de baixa energia superficial deve ser determinado.

A sílica pirogênica modificada com dimetildiclorosilano permite obter superfícies altamente hidrofóbicas e autolimpantes, com ângulos de contato e de inclinação de 141° e 27° respectivamente. As condições que permitem obter estes resultados são uma concentração de sílica pirogênica do 20 g/L, um tempo de recobrimento de 15 minutos, uma temperatura de termofixação de 150°C , um tempo de termofixação de 20 minutos e um número de camadas igual a dois.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HSIEH, C-T.; CHEN, J-M.; KUO, R-R.; LIN, T-S.; WU, C-F. Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles. **Applied Surface Science**, vol. 240, pp. 318-326, 2005. [doi:10.1016/j.apsusc.2004.07.016](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.016)
- [2] CHENG, Y. T.; RODAK, D. E.; WONG, C. A.; HAYDEN, C. A. Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves. **Institute of Physics Publishing. Nanotechnology**, vol. 17, n. 5, pp. 1359-1362, 2006. [doi:10.1088/0957-4484/17/5/032](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/032)
- [3] PARK, S.; KIM, J.; PARK, C. H. Superhydrophobic Textiles: Review of Theoretical Definitions, Fabrication and Functional Evaluation. **Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)**, vol. 10, pp. 1-18, 2015. Disponível em: <http://connection.ebscohost.com/c/articles/111985524/superhydrophobic-textiles-review-theoretical-definitions-fabrication-functional-evaluation>>. Acesso em: 25/02/2017.
- [4] LI, Z.; XING, Y.; DAI, J. Superhydrophobic surfaces prepared from water glass and non-fluorinated alkylsilane on cotton substrates. **Applied Surface Science**, vol. 254, pp. 2131-2135, 2008. [doi:10.1016/j.apsusc.2007.08.083](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.083)
- [5] XUE, C-H.; JIA, S-T.; ZHANG, J.; TIAN, L-Q.; CHEN, H-Z.; WANG, M. Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles. **Science and Technology of Advanced Materials**, vol. 9, n. 3, pp. 1-7, 2008. [doi:10.1088/1468-6996/9/3/035008](https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035008)
- [6] XUE, C-H.; JIA, S-T.; ZHANG, J.; TIAN, L-Q. Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization. **Thin Solid Films**, vol. 517, pp. 4593-4598, 2009. [doi:10.1016/j.tsf.2009.03.185](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.185)
- [7] YANG, H.; JIANG, P. Scalable fabrication of superhydrophobic hierarchical colloidal arrays. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 352, pp. 558-565, 2010. [doi: 10.1016/j.jcis.2010.08.070](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.070)
- [8] KE, Q.; FU, W.; JIN, H.; ZHANG, L.; TANG, T.; ZHANG, J. Fabrication of mechanically robust superhydrophobic surfaces based on silica micro-nanoparticles and polydimethylsiloxane. **Surface & Coatings Technology**, vol. 205, pp. 4910-4914, 2011. [doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.073](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.073)
- [9] KARUNAKARAN, R. G.; LU, C-H.; ZHANG, Z.; YANG, S. Highly Transparent Superhydrophobic Surfaces from the Coassembly of Nanoparticles (<100 nm). **Langmuir**, vol. 27, pp. 4594-4602, 2011. [doi:10.1021/la104067c](https://doi.org/10.1021/la104067c)
- [10] MANCA, M.; CANNAVALE, A.; DE MARCO, L.; ARICO, A. S.; CINGOLANI, R.; GIGLI, G. Durable Superhydrophobic and Antireflective Surfaces by Trimethylsilanized Silica Nanoparticles-Based Sol-Gel Processing. **Langmuir**, vol. 25, pp. 6357-6362, 2009. [doi:10.1021/la804166t](https://doi.org/10.1021/la804166t)

- [11] AMIGONI, S.; DE GIVENCHY, E. T.; DUFAY, M.; GUITTARD, F. Covalent Layer-by-Layer Assembled Superhydrophobic Organic-Inorganic Hybrid Films. **Langmuir**, vol. 25, pp. 11073-11077, 2009. [doi:10.1021/la901369f](https://doi.org/10.1021/la901369f)
- [12] LATTHE, S. S.; IMAI, H.; GANESAN, V.; RAO, A. V. Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method. **Applied Surface Science**, vol. 256, pp. 217-222, 2009. [doi: 10.1016/j.apsusc.2009.07.113](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.113)
- [13] XUE, C. H. Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health. Chapter 14: Improving superhydrophobic coatings for textiles through chemical modifications. **A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles**, pp. 320-338, 2011.
- [14] SCACCHETTI, F. A. P.; PINTO, E. SOARES, G. A multifunctional cotton fabric using TiO₂ and PCMs: introducing thermal comfort and self-cleaning properties. **Materials Science and Engineering**, vol. 254, pp. 1-7, 2017. [doi:10.1088/1757-899X/254/12/122011](https://doi.org/10.1088/1757-899X/254/12/122011)
- [15] LIU, Y.; TANG, J.; WANG, R.; LU, H.; LI, L.; KONG, Y.; QI, K.; XIN, J. H. Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles. **J. Mater. Chem.**, vol. 17, pp. 1071-1078, 2007. [doi:10.1039/B613914K](https://doi.org/10.1039/B613914K)
- [16] VIEIRA, L. **Revestimentos Hidrofóbicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013.
- [17] MAHLTIG, B.; HAUFE, H.; BOTTCHE, H. Functionalization of textiles by inorganic sol-gel coatings. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 15, pp. 4385-4398, 2005. [doi:10.1039/B505177K](https://doi.org/10.1039/B505177K)
- [18] ZHAO, Y.; TANG, Y.; WANG, X.; LIN, T. Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy. **Applied Surface Science**, vol. 256, pp. 6736-6742, 2010. [doi:10.1016/j.apsusc.2010.04.082](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.082)
- [19] MAZUR, M. **Desenvolvimento de filmes hidrofóbicos por plasma cc pulsado para isoladores elétricos de porcelana**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.
- [20] ZHANG, J.; SEEGER, S. Polyester Materials with Superwetting Silicone Nanofilaments for Oil/Water Separation and Selective Oil Absorption. **Advanced Functional Materials**, vol. 21, pp. 4699-4704, 2011. [doi:10.1002/adfm.201101090](https://doi.org/10.1002/adfm.201101090)
- [21] WANG, Q.; ZHANG, B.; QU, M.; ZHANG, J.; HE, D. Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid. **Applied Surface Science**, vol. 254, pp. 2009-2012, 2008. [doi:10.1016/j.apsusc.2007.08.039](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.08.039)
- [22] ZIMMERMANN, J.; SEEGER, S.; REIFLER, F. A. Water Shedding Angle: A New Technique to Evaluate the Water-Repellent Properties of Superhydrophobic Surfaces. **Textile Research Journal**, vol. 79, pp. 1565-1570, 2009. [doi:10.1177/0040517509105074](https://doi.org/10.1177/0040517509105074)

- [23] MANATUNGA, D. C.; DE SILVA, R. M.; DE SILVA, K. M. N. Double layer approach to create durable superhydrophobicity on cotton fabric using nano silica and auxiliary non fluorinated materials. **Applied Surface Science**, vol. 360, pp. 777-788, 2015. [doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.068](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.068)
- [24] THI, V. H. T.; LEE, B-K.; NGO, C-V. Durable superhydrophobic cotton filter prepared at low temperature for highly efficient hexane and water separation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 71, pp. 527-536, 2017. [doi:10.1016/j.jtice.2016.12.029](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.029)
- [25] THI, V. H. T.; LEE, B-K.; NGO, C-V. Durable superhydrophobic cotton filter prepared at low temperature for highly efficient hexane and water separation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, vol. 71, pp. 527-536, 2017. [doi:10.1016/j.jtice.2016.12.029](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.029)
- [26] YAN, X.; LI, J.; YI, L. Fabrication of pH-responsive hydrophilic/hydrophobic Janus cotton fabric via plasma-induced graft polymerization. **Materials Letters**, vol. 208, pp. 46-49, 2017. [doi:10.1016/j.matlet.2017.05.029](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.029)
- [27] MING, W.; WU, D.; BENTHEM, R. V.; DE WITH, G. Superhydrophobic Films from Raspberry-like Particles. **Nano Lett.**, vol. 5, n. 11, pp. 2298-2301, 2005. [doi:10.1021/nl0517363](https://doi.org/10.1021/nl0517363)
- [28] AMINAYI P.; ABIDI, N. Imparting super hydro/oleophobic properties to cotton fabric by means of molecular and nanoparticles vapor deposition methods. **Applied Surface Science**, vol. 287, n. 15, pp. 223-231, 2013. [doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.132](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.132)
- [29] XUE, C-H.; JIA, S-T.; ZHANG, J.; MA, J-Z. Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview. **Science and Technology of Advanced Materials**, vol. 11, n. 3, pp. 1-15, 2010. [doi:10.1088/1468-6996/11/3/033002](https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/3/033002)
- [30] JOSHI, M.; BHATTACHARYYA, A.; AGARWAL, N.; PARMAR, S. Nanostructured coatings for super hydrophobic textiles. **Bull. Mater. Sci.**, vol. 35, n. 6, pp. 933-938, 2012. [doi:10.1007/s12034-012-0391-6](https://doi.org/10.1007/s12034-012-0391-6)
- [31] TSAI, H-J.; LANG, Y. Facile Method to Fabricate Raspberry-like Particulate Films for Superhydrophobic Surfaces. **Langmuir**, vol. 23, pp. 12687-12692, 2007. [doi:10.1021/la702521u](https://doi.org/10.1021/la702521u)
- [32] HWANG, H. S.; LEE, S. B.; PARK, I. Fabrication of raspberry-like superhydrophobic hollow silica particles. **Materials Letters**, vol. 64, pp. 2159-2162, 2010. [doi:10.1016/j.matlet.2010.07.031](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.031)
- [33] BAE, G. Y.; MIN, B. G.; JEONG, Y. G.; LEE, S. C.; JANG, J. H.; KOO, G. H. Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 337, pp. 170-175, 2009. [doi:10.1016/j.jcis.2009.04.066](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.066)

- [34] GAO, Q.; ZHU, Q.; GUO, Y. Formation of Highly Hydrophobic Surfaces on Cotton and Polyester Fabrics Using Silica Sol Nanoparticles and Nonfluorinated Alkylsilane. **Industrial Engineering Chemistry Research**, vol. 48, n. 22, pp. 9797-9803, 2009. [doi:10.1021/ie9005518](https://doi.org/10.1021/ie9005518)
- [35] MANOUDIS, P. N.; KARAPANAGIOTIS, I.; TSAKALOF, A.; ZUBURTIKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates. **Langmuir**, vol. 24, pp. 11225-11232, 2008. [doi:10.1021/la801817e](https://doi.org/10.1021/la801817e)
- [36] XUE, C-H.; JIA, S-T.; CHEN, H-Z.; WANG, M. Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization. **Science and Technology of Advance Materials**, vol. 9, n. 3, pp. 1-5, 2008. [doi:10.1088/1468-6996/9/3/035001](https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035001)
- [37] LEE, M.; KWAK, G.; YONG, K. Wettability Control of ZnO Nanoparticles for Universal Applications. **ACS Applied Materials Interfaces**, vol. 3, pp. 3350-3356, 2011. [doi:10.1021/am2004762](https://doi.org/10.1021/am2004762)
- [38] ZHANG, M.; WANG, C.; WANG, S.; LI, J. Fabrication of superhydrophobic cotton textiles for water-oil separation based on drop-coating route. **Carbohydrate Polymers**, vol. 97, n. 1, pp. 59-64, 2013. [doi:10.1016/j.carbpol.2012.08.118](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.118)
- [39] DAOUD, W. A.; XIN, J. H.; TAO, X. Superhydrophobic Silica Nanocomposite Coating by a Low-Temperature Process. **J. Am. Ceram. Soc.**, vol. 87, pp. 1782-1784, 2004. [doi:10.1111/j.1551-2916.2004.01782.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01782.x)
- [40] ZHANG, M.; WANG, C. Fabrication of cotton fabric with superhydrophobicity and flame retardancy. **Carbohydrate Polymers**, vol. 96, pp. 396-402, 2013. [doi:10.1016/j.carbpol.2013.04.025](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.04.025)
- [41] COSTA, M.; DE LIMA, A.; MARCOS, J. **Fibras têxteis no brasil: propriedades e perfil atual das principais fibras utilizadas no setor do vestuário**. 9º Colóquio de Moda – Fortaleza (CE) – 2013. Disponível em: < <http://docplayer.com.br/22871742-Fibras-texteis-no-brasil-propriedades-e-perfil-atual-das-principais-fibras-utilizadas-no-setor-do-vestuario.html> >. Acesso em: 18/12/2016.
- [42] FERRERO, F.; PERIOLATTO, M. Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel. **Applied Surface Science**, vol. 275, pp. 201–207, 2013. [doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.001](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.001)
- [43] MAHLTIG, B.; BOTTCHEER, H. Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 27, pp. 43-52, 2003. [doi:10.1023/A:1022627926243](https://doi.org/10.1023/A:1022627926243)
- [44] RAMARATNAM, K.; TSYALKOVSKY, V.; KLEP, V.; LUZINOV, I. Ultrahydrophobic textile surface via decorating fibers with monolayer of reactive nanoparticles and non-fluorinated polymer. **Chem. Communications**, pp. 4510-4512, 2007. [doi:10.1039/b709429a](https://doi.org/10.1039/b709429a)

- [45] HOEFNAGELS, H. F.; WU, D.; DE WITH, G.; MING, W. Biomimetic Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textiles. **Langmuir**, vol. 23, pp. 13158-13163, 2007. [doi:10.1021/la702174x](https://doi.org/10.1021/la702174x)
- [46] HE, M.; XU, M.; ZHANG, L. Controllable stearic acid crystal induced high hydrophobicity on cellulose film surface. **ACS Applied Materials Interfaces**, vol. 5, pp. 585-591, 2013. [doi:10.1021/am3026536](https://doi.org/10.1021/am3026536)
- [47] MONTES, FCO. J. **Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado**. Tesis (Departamento de Física Aplicada). Universidad de Granada, España, 2009.
- [48] MORTAZAVI, V.; KHONSARI, M. M. On the degradation of superhydrophobic surfaces: A review. **Wear**, vol. 372-373, pp. 145-157, 2017. [doi:10.1016/j.wear.2016.11.009](https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.11.009)
- [49] ECOLÉ POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE. Biomedical Imaging Group. Drop Analysis. Disponível em: <<http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/>>. Acesso em: 05/02/2017.
- [50] GOMES DE OLIVEIRA, C. **Colorimetria da madeira de Eucalyptus grandis W.Hill ex Maiden modificada termicamente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal de Paraná, Curitiba, 2013.
- [51] ZAHID, M.; HEREDIA-GUERRERO, J.A.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I.S. Robust water repellent treatment for woven cotton fabrics with ecofriendly polymers. **Chemical Engineering Journal**, vol. 319, pp. 321-332, 2017. [doi:10.1016/j.cej.2017.03.006](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.006)

ANEXO A – Folha de dados da sílica pirogênica.



廣州吉必威科技實業有限公司
Guangzhou GBS High-Tech & Industry Co.,Ltd.

GBS-Expert em Sílicas Pirogênicas na China

HB-215 Sílica Pirogênica

Características

HB-215 é uma sílica pirogênica hidrofóbica de tratamento superficial com DDS (Dimetildiclorosilano) com base em uma sílica pirogênica hidrofílica com área superficial específica de 150 m²/g. HB-215 é um tipo de pó coloidal de alta pureza.

Aplicações

- ∞ Selantes de Silicone RTV, principalmente para eletrônicos
- ∞ Adesivos e Selantes
- ∞ Revestimentos e Tintas
- ∞ Tintas em Pó

Propriedades

- ∞ Agente tixotrópico e reforçante para Selantes de Silicone RTV, onde as características proporcionam ao produto um longo período de vida útil.
- ∞ Controle reológico para adesivos.
- ∞ Melhoria nas propriedades anti-sedimentantes, anti-aglutinante e controle reológico.
- ∞ Melhora a fluidez dos sólidos em tintas em pó e agente anti-aglutinante.

Propriedades Físicas e Químicas

Propriedades	Unidade	Especificação	Padrão
Área Superficial Específica (BET)	m ² /g	115 ± 15	GB/T 10722
pH em dispersão 4% (1:1 mistura água e etanol)		3,7 ~ 4,5	GB/T 1717
Perda por dessecação (2h @ 105°C)	%	≤ 0,5	GB/T 5211.3
Resíduo de Ignição (2h @ 1000°C, baseado em material seco por 2h @ 105°C)	%	≤ 2,5	GB/T 20020
Percentual de Sílica (baseado em material seco)	%	≥ 99,8	GB/T 20020
Densidade aparente (baseado em material seco por 2h @ 105°C)	g/L	40 ~ 60	GB/T 5211.4
Percentual de Carbono	%	0,6 ~ 1,2	GB/T 20020

Os dados apresentados neste boletim técnico são com base em nosso conhecimento e experiência do produto até a data da publicação deste material. O objetivo deste boletim técnico é descrever as características e aplicações conhecidas do material, mesmo assim o usuário mantém a responsabilidade de assegurar que as informações são apropriadas para seu uso específico. Este boletim não significa nenhum tipo de garantia quanto o seu uso.