



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JACKSON ILHA

**REVESTIMENTO DE PARTÍCULAS HIDROFÓBICAS DE SÍLICA
COM POLICAPROLACTONA E AVALIAÇÃO DE MOLHABILIDADE
APÓS TRATAMENTO TÉRMICO**

FLORIANÓPOLIS-SC

2019

Jackson Ilha

**REVESTIMENTO DE PARTÍCULAS HIDROFÓBICAS DE SÍLICA
COM POLICAPROLACTONA E AVALIAÇÃO DE MOLHABILIDADE
APÓS TRATAMENTO TÉRMICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor
em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cíntia Soares

Coorientadores: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Florianópolis-SC

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ilha, Jackson

Revestimento de Partículas Hidrofóbicas de Sílica com Policaprolactona e Avaliação de Molhabilidade Após Tratamento Térmico / Jackson Ilha ; orientadora, Cíntia Soares, coorientador, Humberto Gracher Riella, coorientador, Márcio Antônio Fiori, 2019.

103 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

Engenharia Química. 2. Sílica. 3. Hidrofobicidade. 4. Policaprolactona. 5. Tratamento térmico. I. Soares, Cíntia. II. Gracher Riella, Humberto. III. Antônio Fiori, Márcio IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Jackson Ilha

Revestimento de Partículas Hidrofóbicas de Sílica com Policaprolactona e Avaliação de Molhabilidade Após Tratamento Térmico

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. André Avelino Pasa, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Germán Ayala Valencia, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Helton José Alves, Dr.

Universidade Federal do Paraná

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Prof^a. Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Prof^a. Dr.^a Cíntia Soares
Orientadora

Florianópolis, 2019.

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Onilton Godoy Ilha e Isete Maria Ilha pelo apoio incondicional. Meu muito obrigado.

Ao meu irmão, Cristian Ilha, que desde o mestrado contribuiu com uma visão menos acadêmica e mais de mercado para a realização do trabalho.

À minha esposa, Raquel Brolesi, pelo apoio e compreensão.

À minha orientadora, professora Cíntia Soares, pelo seu voto de confiança durante estes quatro anos de trabalho, sua disponibilidade e paciência tanto nas orientações técnicas quanto profissionais. Serei sempre grato pela oportunidade de aprendizado.

Aos coorientadores, professor Humberto Gracher Riella e ao professor Márcio Antônio Fiori por disponibilizar acesso aos laboratórios da Universidade Regional Comunitária de Chapecó.

Ao Sr. Edevilson Silva, secretário do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e ao Sr. Nilton Cezar Pereira, técnico de laboratório da Central de Análises; obrigado por serem sempre resolutos e prestativos.

Um agradecimento especial às acadêmicas de Iniciação Científica, Amanda Figueiró e Marina Carla Grandó pela dedicação, organização e método durante a realização dos procedimentos experimentais.

Aos amigos Cristiano e Vanessa que gentilmente cederam sua casa como ponto de apoio nas inúmeras viagens durante o doutorado. Muito obrigado.

Ao Centro Universitário UCEFF por disponibilizar tempo para a dedicação deste trabalho.

À UFSC pela oportunidade de realizar um doutorado.

“A vida não merece que a gente se preocupe tanto”
(Marie Curie-Sklodowská)

RESUMO

A utilização de novas tecnologias de repelência de líquidos tem despontado como uma forma de proteção em diversos setores industriais. A busca por materiais cada vez mais seguros e com maior facilidade de aplicação tem sido objeto de estudo de inúmeros trabalhos. Desta forma, devido à elevada repelência à líquidos das nanopartículas de sílica e das propriedades físico-químicas do polímero biodegradável policaprolactona (PCL), estes tem despertado grande interesse da comunidade científica e da indústria. Neste sentido, o presente trabalho possui o objetivo de estudar a molhabilidade em água de partículas de sílica revestidas com policaprolactona e a obtenção de repelência à água após um gatilho térmico. Foram sintetizadas nanopartículas de sílica via rota sol-gel utilizando Tetraetilortosilicato (TEOS) e Polimetilhidroxissilano (PMHS) como precursores. As nanopartículas de sílica foram então revestidas com a solução de policaprolactona utilizando diferentes razões de $\text{SiO}_2@PCL$ e então avaliada sua molhabilidade em água. Em seguida, as partículas revestidas foram submetidas à um tratamento térmico à 100 °C e novamente realizada medida do ângulo de contato estático. Os resultados de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG/SEM) e de transmissão (TEM) demonstraram que elevadas razões $\text{SiO}_2@PCL$ revelam a sílica para as amostras revestidas após o tratamento térmico. Os resultados para análise de difração de raios X (DRX) mostram que não há cristalização do material após a realização do tratamento térmico. Os espectros de infravermelho (FT-IR) demonstraram que ocorre supressão das bandas associadas à hidrofobicidade para as partículas revestidas antes do tratamento térmico. A análise termogravimétrica (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) demonstraram que não há eventos térmicos significativos até uma temperatura de 200 °C. Os valores de ângulo de contato estático (AC) variam em função da relação $\text{SiO}_2@PCL$ e são maiores após a realização do tratamento térmico o que pode ser definido como um estímulo para a revelação das nanopartículas de sílica.

Palavras-chave: Nanopartículas de sílica. Policaprolactona. Hidrofobicidade. Revestimento. molhabilidade em água. Estímulo térmico.

ABSTRACT

The use of new liquid repellent technologies has emerged as a form of protection in many industrial sectors. The search for materials that are increasingly safe and easier to apply has been the subject of many studies. Thus, due to the high liquid repellency of silica nanoparticles and the physicochemical properties of the biodegradable polycaprolactone polymer (PCL), they have been of great interest to the scientific community and industry. In this sense, the present work has the objective to study the wettability in water of polycaprolactone coated silica particles and to obtain water repellency after a thermal stimulus. Silica nanoparticles were synthesized via sol-gel route using Tetraethylorthosilicate (TEOS) and Polymethylhydroxysilane (PMHS) as precursors. The silica nanoparticles were then coated with the polycaprolactone solution using different SiO₂@PCL ratios and then their wettability in water was evaluated. Then the coated particles were subjected to a heat treatment at 100 °C and again the static contact angle was measured. Field emission microscopy (FEG / SEM) and transmission microscopy (TEM) results showed that high SiO₂@PCL ratios reveal silica to coated samples after heat treatment. The results for X-ray diffraction analysis (XRD) show that there is no crystallization of the material after the heat treatment. Infrared spectra (FT-IR) have shown that hydrophobicity-associated bands suppression occurs for the coated particles prior to heat treatment. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential exploratory calorimetry (DSC) showed no significant thermal events up to a temperature of 200 °C. Static contact angle (CA) values vary as a function of SiO₂@PCL ratio and are higher after heat treatment which can be defined as a stimulus for the development of silica nanoparticles.

Keywords: Silica Nanoparticles. Polycaprolactone. Hydrophobicity. Coating. Wettability in water. Thermal stimulus.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1– Molhabilidade superficial de acordo com o ângulo teta: (A) superfície hidrofílica; (B) superfície hidrofóbica e (C) superfície superhidrofóbica.....	17
Figura 2 – Forças atuantes sobre a linha de contato de três fases de uma gota em um substrato.	18
Figura 3 – Modelo de Wenzel para uma gota de um líquido em uma superfície.....	19
Figura 4 – Modelo de Cassie-Baxter para molhabilidade de uma superfície.....	20
Figura 5 – Modelo teórico de uma gota deslizando sobre uma superfície com ângulo de inclinação θ_D , onde θ_A é o ângulo de avanço e θ_R o ângulo de retrocesso.	21
Figura 6 – Imagem de MEV para: (a) substrato de alumínio com deposição de cobre (0,8 V por 10 min) sem funcionalização eletroquímica e (b) com funcionalização eletroquímica em solução de ácido esteárico em etanol (30 V por 30 min).....	23
Figura 7 - Valores de ângulos de contato da gota em função da rugosidade superficial para substrato de Al com deposição de Cu funcionalizado por solução de ácido esteárico em etanol.	23
Figura 8 – Deposição de sílica sobre substrato metálico. O ângulo de contato medido para este material com esta técnica pode chegar a 135°.....	24
Figura 9 – Imagem de MEV para membranas preparadas de: (a) 9% e (b) 12% em massa de PULL. Percebe-se claramente a formação de fios com seus respectivos ângulos de contato no canto superior direito de cada imagem.	26
Figura 10 – Representação esquemática do PVDF (cristalino e amorfo) e das ligações cruzadas promovidas por TEOS com MEV mostrando as nanofibras e o ângulo de contato de 156° medido por goniômetro.	26
Figura 11 – Imagem de MEV com corte transversal de: (a) pirâmides de silicone criadas por gravação com KOH e (b) estruturas hierárquicas geradas com gravação de Ag.	27
Figura 12 – Estrutura molecular da policaprolactona.....	29
Figura 13 - Representação esquemática do polimorfismo da sílica em diversas temperaturas.	30
Figura 14 - Representação esquemática da síntese sol-gel.....	31
Figura 15 – Estruturas químicas do TEOS e do TMOS.	32
Figura 16 – Diagrama de fases ternário para o sistema TEOS-água-etanol (25 °C).....	33

Figura 17– Tempo de gelificação em função do pH para sílica (TEOS) e catalisador ácido (HCl).	34
Figura 18– Representação esquemática de síntese utilizando catalisador ácido.	36
Figura 19 – Representação esquemática de síntese utilizando catalisador básico.	36
Figura 20 – Formação do gel a partir de um meio ácido (a) e de uma base (b) e respectiva mudança na estrutura do sol para o gel.....	37
Figura 21– Representação esquemática de formação de sílica gel em função da seleção do catalisador ácido ou básico.	38
Figura 22 – Imagem de (A) FEG-SEM e (B) TEM para esferas de sílica; (C) FEG-SEM e (D) TEM para nanofitas de sílica; (E) FEG-SEM e (F) TEM para nanotubos de sílica e TEM (G e H) para NPS mesoporosa.....	39
Figura 23 – Classificação geral de nanopartículas revestidas baseada no tipo de material (com os métodos de síntese mais utilizados).	40
Figura 24 - Fluxograma de organização das atividades realizadas no presente trabalho.	44
Figura 25 – Representação esquemática da síntese das nanopartículas de sílica via rota sol-gel.	45
Figura 26 – Obtenção do revestimento de policaprolactona.	46
Figura 27 – Representação esquemática da procedimento para revestimento das NPS com PCL.	47
Figura 28 – Análises micrográficas obtidas por FEG para (a) e (b) aglomerados de partículas de sílica e (c) e (d) para a o revestimento das partículas.	53
Figura 29 - Análises micrográficas obtidas por FEG/SEM para: (a) NPS-75, (b) NPS-150, (c) NPS-300, (d) NPS-75T, (e) NPS-150T e (f) NPS-300T.	54
Figura 30 – Espectro de EDS obtido para a NPS, PCL e para as partículas revestidas, antes e após o tratamento térmico.....	55
Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as NPS. Em (a) um aglomerado e em (c) o detalhe da morfologia hexagonal das nanopartículas.	56
Figura 32 - Microscopia eletrônica de transmissão para: (a) NPS-75; (b) NPS-150; (c) NPS- 300; (d-g) NPS-75T; (e-h) NPS-150T e (f-i) NPS-300T.....	57
Figura 33 - Difratoograma para as NPS e para a PCL.....	58
Figura 34 – Difratoogramas para as amostras NPS-75 e NPS-300.	59
Figura 35 – Difratoogramas para as amostras NPS-300 e NPS-300T.....	60
Figura 36 – Espectro de infravermelho para as NPS e a PCL.	61

Figura 37 – Espectro de infravermelho para NPS-75 e NPS-300.	62
Figura 38 – Espectro de infravermelho para NPS-300 e NPS-300T.....	63
Figura 39 – Termograma de perda de massa para NPS e PCL.....	64
Figura 40 – Termograma de perda de massa para NPS-75 e NPS-300.....	65
Figura 41 – Termograma de perda de massa para NPS-300 e NPS-300T.	66
Figura 42 – Resultados de calorimetria exploratória diferencial para a NPS e a PCL.....	67
Figura 43 - Resultados de calorimetria exploratória diferencial para a NPS-75 e a NPS-300.	68
Figura 44 - Resultados de calorimetria exploratória diferencial para a NPS-300 e a NPS-300T.	69
Figura 45 – Resultados para análise de ângulo de contato estático para a NPS, PCL e partículas revestidas antes e após o tratamento térmico.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de ângulo de contato para diversas interferências mecânicas.....	28
Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer.....	60

LISTA DE SIGLAS

AC	Ângulo de Contato Estático
CTMS	Cetiltrimetiletóxisilano
DCM	Diclorometano
DOTES	Dodeciltrietóxisilano
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DSS	Dodecil sulfato de sódio
EDS	Espectroscopia por energia difusa
FDA	Food and Drugs Administration
FEG-SEM	Microscopia por Emissão de Campo
FTES	Feniltrietóxisilano
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HF	Hidrofóbicas
LG	Líquido-gás
LS	Líquido-sólido
LSS	Lauril sulfato de sódio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPS	Nanopárculas de Sílica
OMDMS	Octilmetildimetóxisilano
Pa	Pascal
PCL	Policaprolactona
PCZ	Ponto de Carga Zero
PDMS	Polidimetilsiloxano
PFC	Perfluorados
PFOA	Perfluoroctanóico
PFOS	Perfluoroctanosulfônico
pH	Potencial de Hidrogênio

PLA	Ácido polilático
PGA	Ácido poliglicólico
PMHS	Polimetilhidroxissilano
PMMA	Polimetilmetacrilato
POTS	Perfluorooctilmetilsiloxano
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Policloreto de vinila
PVDF	Polifluoreto de vinila
SG	Sólido-gás
SHF	Superhidrofóbico
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TEOS	Tetraetilortosilicato
TFE	Trifluoetanol
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
Tm	Temperatura de Fusão
TMOS	Tetrametilortosilicato
UV	Ultravioleta
γ	Tensão Superficial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	11
2 Objetivos.....	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Molhabilidade de uma Superfície	17
3.2 Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter para molhabilidade de uma superfície	18
3.2.1 Modelo de Wenzel	19
3.2.2 Modelo de Cassie-Baxter	19
3.3 Histerese de uma Superfície	21
3.4 Obtenção de superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas.....	22
3.4.1 Eletrodeposição ou Eletropolimerização.....	22
3.4.2 Deposição camada por camada (layer-by-layer).....	24
3.4.3 Tratamento a LASER e Plasma.....	25
3.4.4 Eletrofiação (eletrospinning).....	25
3.4.5 Síntese Hidrotérmica.....	26
3.4.6 Deposição de SiO ₂ obtida por síntese Sol-Gel.....	27
3.5 Policaprolactona (PCL).....	28
3.6 Síntese sol-gel de nanopartículas de sílica.....	30
3.6.1 Síntese Sol-Gel: hidrólise.....	32
3.6.2 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	34
3.6.3 Síntese Sol-Gel: condensação	35
3.6.4 Hidrólise e Condensação com Catalisador Ácido.....	35
3.6.5 Hidrólise e Condensação com Catalisador Básico.....	36
3.6.6 Propriedades das NPS produzidas por rota sol-gel	37
3.7 REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS	39
3.8 ESTADO DA ARTE	41
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 Síntese das nanopartículas de sílica via Sol-Gel.....	44
4.2 Obtenção do Revestimento - PCL	45
4.3 Síntese de NPS revestidas com PCL (SiO ₂ @PCL)	46
4.4 Tratamento Térmico do SiO ₂ @PCL.....	47
4.5 Caracterizações físicas e químicas.....	48

4.5.1 Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo – FEG/SEM	48
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM.....	49
4.5.3 Difração de Raios X – DRX.....	49
4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	50
4.5.5 Termogravimetria e Calorimetria Diferencial Exploratória – TGA e DSC.....	50
4.5.6 Ângulo de Contato Estático – AC.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1 Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo – FEG/SEM.....	52
5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM.....	55
5.3 Difração de Raios X – DRX	58
5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	61
5.5 Análises termogravimétricas - TGA	63
5.6 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.....	66
5.7 Ângulo de Contato Estático – AC.....	70
6 CONCLUSÃO.....	72
REFERÊNCIAS.....	74
APÊNDICE A	87
APÊNDICE B.....	88
APÊNDICE C.....	89
APÊNDICE D	90
APÊNDICE E.....	91
APÊNDICE F.....	92
APÊNDICE G	93
APÊNDICE H	94

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Fenômenos superficiais são responsáveis por diversas propriedades interessantes, a exemplo da capacidade de plantas e animais manterem-se secos e limpos por longos períodos. As asas de borboletas, as folhas de couve (*Brassica oleracea*) e a icônica flor-de-lótus (*Nelumbo nucifera*) são exemplos encontrados na natureza que possuem as suas superfícies auto limpantes (BARTHLOTT et al., 2017).

Em particular, as folhas da flor-de-lótus apresentam uma rugosidade específica na sua superfície que, aliada à presença de uma cera natural, lhe confere elevada repelência e capacidade de escoar a água. Esta propriedade é conhecida na comunidade científica como o “efeito lótus” (PATANKAR, 2004; BARTHLOTT et al., 2017).

O desenvolvimento de materiais capazes de manifestar o efeito de lótus tem sido de grande interesse pela comunidade científica e pela indústria, principalmente no que concerne a alterações da molhabilidade da superfície (SHIRTCLIFFE et al., 2011).

Materiais com propriedades de elevada repelência a líquidos, principalmente de água e de óleos, despertam a atenção devido às mais variadas aplicações de engenharia. Materiais com estas características têm sido estudados devido ao seu potencial de aplicação na produção de superfícies auto limpantes, de superfícies com elevada resistência à corrosão e de superfícies inibidoras de formação de gelo. Também são aplicados para aumentar a eficiência de trocadores de calor e de embalagens para produtos perecíveis (NISHIMOTO et al., 2009; SHIRTCLIFFE et al., 2011; SEYFI et al., 2015; QING et al., 2015; KIM e CHO, 2015).

A utilização de materiais com estas propriedades é muito atrativa para a indústria. Dada a sua elevada repelência a líquidos, estas superfícies não permitem o ancoramento de sujidades, o que mantém sua aparência limpa, facilita a limpeza e, ainda, podem reduzir o aparecimento de microrganismos devido à ausência de água. Alimentos podem ter seu tempo de prateleira aumentado, tecidos podem evitar a proliferação de bactérias, componentes automotivos e aeroespaciais apresentarem a propriedade anti-congelante e embalagens de papel e de produtos celulósicos manter sua integridade estrutural por mais tempo na presença de umidade (LIU et al., 2011).

Superfícies auto limpantes, também tratadas como superfícies hidro-repelentes, podem ser criadas a partir de várias técnicas: por eletrofiação, deposição camada-a-camada, eletrodeposição, tratamentos a *laser*, técnicas litográficas, sínteses hidrotérmicas e rotas sol-gel. Cada uma destas técnicas proporciona uma característica específica para a superfície e,

assim, propriedades de repelência de água distintas (NISHIMOTO et al., 2009, ZHANG et al., 2017; KONCAR, 2016; PETCU et al., 2015; HOLTZINGER et al., 2013).

Entretanto, muitos destes métodos limitam-se a estudos em escala laboratorial, o que acaba inviabilizando a sua utilização pela indústria. Por isso, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para a obtenção de superfícies com elevada repelência de água. Os tratamentos superficiais à base de compostos fluorados foram os precursores como hidro-repelentes. Contudo, devido à sua elevada toxicidade, a utilização em produtos que entrem em contato direto ou indireto com seres humanos acaba sendo fator limitante (TAM et al., 2017).

Existem relatos na literatura sobre a produção de polímeros hidrofóbicos que proporcionam em suas superfícies grandes valores de ângulo de contato de gota d'água, ou seja, de grande capacidade hidrofóbica (HF). Porém, muitos trabalhos descrevem a obtenção de superfícies hidrófobas pela incorporação de compostos perfluorados (PFC), como o ácido perfluorooctanóico (PFOA), utilizado para a produção de fluoropolímeros, politetraetilfluoretileno (TEFLON[®]), além do ácido perfluorooctanosulfônico (PFOS), que já é utilizado como impermeabilizante de tecidos, tintas, papel (embalagens de *fast-food*) e couro (CHEN et al., 2015; TAM et al., 2017).

Em contrapartida, estes compostos são agentes poluentes persistentes, o que significa que podem permanecer no meio ambiente por um longo período caso não tenham um descarte adequado. Em seres humanos podem causar problemas associados a doenças hepáticas, redução do sistema imunológico e disfunção hormonal, principalmente da glândula tireóide. Por este motivo, estes compostos fluorados foram adicionados em 2009 ao anexo B da Convenção de Estocolmo de Poluentes Orgânicos Persistentes (BLUM et al., 2015; BRASIL, 2005). Estudos demonstraram também que estas substâncias favoreceram o desenvolvimento de câncer de fígado, de testículos e pancreático em roedores (LAU et al., 2007).

Neste sentido, nanopartículas de sílica (NPS) têm sido reportadas pela comunidade científica como uma excelente opção para a obtenção de superfícies hidrofóbicas, por serem facilmente sintetizadas e por poderem ser aplicadas nos mais diversos tipos de superfícies (WU et al., 2014; HOFMANN et al., 2015; HUANG et al., 2017).

Desta forma, a utilização de produtos que possuam um grau de toxicidade menor parece ser obviamente o melhor caminho a ser seguido. Estudos utilizando camundongos mostraram que, mesmo os grupos com o maior tempo de exposição e à maior concentração de NPS, não sofreram qualquer tipo de inflamação hepática ou fibrose pulmonar, mesmo em seus nascituros e em sua segunda geração. Desta forma, a utilização de compostos à base de silício

tem se mostrado um bom substituto aos compostos hidrofóbicos fluorados (HOFMANN et al., 2015).

Se tratando dos métodos de síntese dos compostos hidrofóbicos à base de silício, a rota sol-gel utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) e polimetilhidroxissilano (PMHS) é bastante promissora, pois não necessita de equipamentos sofisticados, possui elevada eficiência, boa uniformidade de resultados e é relativamente barata quando comparada com outros compostos, como o polidimetilsiloxano (PDMS), por exemplo (GUO et al., 2015; PETCU et al., 2015; SUN et al., 2017).

Contudo, um dos grandes desafios está na dispersão destas nanopartículas de sílica (NPS) em uma fase aquosa pois devido à sua hidrofobicidade estas formam grandes aglomerados, impossibilitando sua aplicação (HUANG et al.; 2001; GURAV et al.; 2010; MORTAZAVI et al.; 2017; ZHANG et al., 2017).

Diante do exposto, nesta tese é apresentada a alternativa de revestir estas NPS com um material polimérico com o intuito de melhorar sua molhabilidade em água. Contudo, é desejável que as propriedades físicas e químicas deste material de revestimento permitam que as partículas hidrofóbicas sejam reveladas após dispersas em água e aplicadas sob uma superfície, com o objetivo de se obter suas características de repelência novamente. Uma das alternativas seria um tratamento térmico que atuaria como uma espécie de estímulo para revelar as NPS.

O polímero policaprolactona (PCL) é um dos materiais que apresenta boas características para esta finalidade e já é muito estudado e aplicado pela indústria de fármacos para *drug delivery* (SMITH, 2005). Por se tratar de um polímero biodegradável, isto é, que permite a fácil quebra da molécula, acelerando sua degradação, a PCL, entre outras propriedades de interesse, possui temperatura de fusão (T_m) relativamente baixa, em torno de 60 °C, e a temperatura de transição vítrea (T_g) da ordem de -60 °C, o que a torna um polímero bastante atrativo do ponto de vista industrial e para a aplicação de revestimento das NPS (LABET e THIELMANS, 2009; ASLANIDOU et al., 2016; KONCAR, 2016; GUGLIUZZA e DRIOLI, 2013; ZHANG et al., 2017).

Como hipótese, o revestimento das NPS com PCL permitiria uma melhora na molhabilidade das nanopartículas hidrofóbicas em meios aquosos quando comparada com a sílica isolada. A exposição das NPS, bem como da sua propriedade de repelência, ocorreria com a degradação ou modificação da PCL por um estímulo externo, como uma ação térmica, por exemplo, que é facilmente incorporado e ajustado em processos industriais.

No presente trabalho as NPS foram produzidas por rota sol-gel utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) e polimetilhidroxilano (PMHS) como precursores. Trata-se de uma técnica relativamente fácil e de boa reprodutibilidade. Após a obtenção das NPS, estas foram adicionadas à uma solução contendo PCL que, então, serão liofilizadas para a obtenção das NPS revestidas com PCL. O objetivo é produzir um material hidrofóbico à base de sílica que quando revestido com a solução de PCL, possua molhabilidade suficiente para que permita a aplicação destas partículas em meio aquoso. Ainda, que após um tratamento térmico revele as partículas de sílica e promova a repelência de líquidos novamente.

Este trabalho está organizado em capítulos que apresentam as seguintes etapas: Etapa 1 – síntese e caracterização das NPS; Etapa 2 – obtenção e caracterização da PCL; Etapa 3 – síntese e caracterização das partículas de sílica revestidas com policaprolactona; Etapa 4 – caracterização das partículas de sílica revestidas com policaprolactona após ação térmica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter nanopartículas de sílica via rota sol-gel revestidas com policaprolactona buscando facilitar sua aplicação em superfícies hidrofóbicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

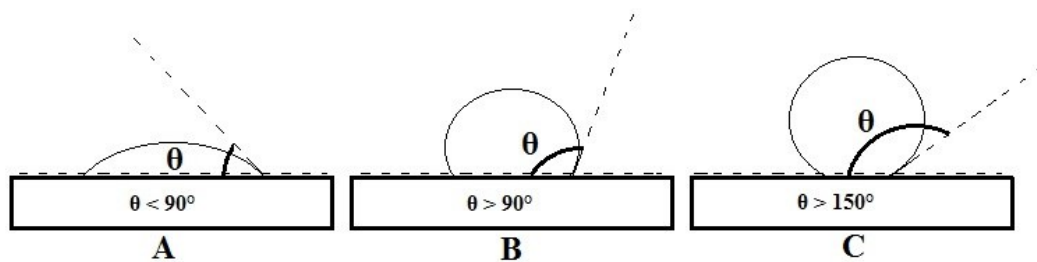
- sintetizar nanopartículas de sílica via rota sol-gel;
- produzir um revestimento à base de policaprolactona;
- realizar a síntese das nanopartículas de sílica revestidas com policaprolactona;
- estudar as propriedades físicas e químicas das nanopartículas de sílica;
- avaliar as propriedades físicas e químicas do revestimento de policaprolactona;
- analisar as propriedades físicas e químicas das nanopartículas de sílica revestidas com policaprolactona;
- avaliar as propriedades físicas e químicas das nanopartículas de sílica revestidas com policaprolactona após tratamento térmico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MOLHABILIDADE DE UMA SUPERFÍCIE

A molhabilidade de uma superfície está relacionada com o ângulo θ (theta), que é formado entre a gota de um líquido qualquer e uma linha de contato de três fases (sólido, líquido e gás). Quando este ângulo de contato é menor que 90° (Figura 1a), a superfície é considerada hidrofílica (molhável). Caso contrário, quando o ângulo formado for maior que 90° , então a superfície é considerada hidrofóbica (não-molhável) (Figura 1b). Ainda, caso este ângulo de contato seja igual ou superior a 150° a superfície é definida como superhidrofóbica (Figura 1c), isto é, possui elevada repelência de água (BARTHLOTT et al., 2017).

Figura 1– Molhabilidade superficial de acordo com o ângulo teta: (A) superfície hidrofílica; (B) superfície hidrofóbica e (C) superfície superhidrofóbica.



Fonte: Zhang, 2015.

O ângulo de contato θ é dado pela relação entre as três interfaces com a gota e é definido pela relação de Young (Equação 1). A tensão superficial (γ) é a tensão que existe na interface de dois sistemas (sólido/líquido, líquido/líquido ou sólido/gás) e pode ser expressa em termos da força por unidade de comprimento ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). A partir desta definição, pode-se, então, identificar as três forças que atuam sobre a gota (Figura 2) a partir da linha de contato: γ_{LG} (tensão de superfície do líquido/gás), γ_{LS} (líquido/tensão de superfície do sólido) e γ_{SG} (tensão de superfície do sólido/gás). Para um sistema em equilíbrio, a soma das tensões deve ser igual à zero. Projetando este valor no sólido obtém-se a relação de Young (VERPLANK et al., 2007).

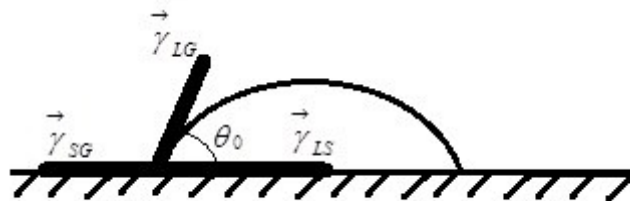
$$\gamma_{LS} = \gamma_{SG} - \gamma \cos\theta_0 \quad (1)$$

A equação de Young também pode ser obtida pela relação entre a variação de energia superficial em função do deslocamento dx da linha de contato de três fases (Equação 2):

$$dE = (\gamma_{LS} - \gamma_{SG})dx + \gamma dx \cos\theta \quad (2)$$

Esta aproximação é necessária no momento em que se for determinar as relações de Wenzel e Cassie-Baxter para superfícies superhidrofóbicas (SHF) (OBERLI et al., 2014).

Figura 2 – Forças atuantes sobre a linha de contato de três fases de uma gota em um substrato.



Fonte: Verplank et al., 2007.

3.2 MODELOS DE WENZEL E CASSIE-BAXTER PARA MOLHABILIDADE DE UMA SUPERFÍCIE

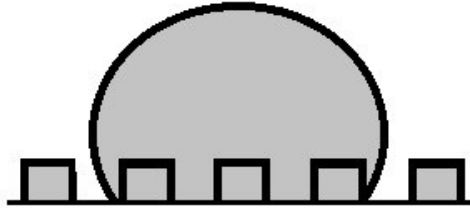
Um ponto comum em todas as superfícies que apresentam elevada repelência de água é sua rugosidade superficial. A maioria apresenta valor em escala micrométrica, mas também podem ser encontrados valores em escala nanométrica (≤ 100 nm). Pode-se afirmar, então, que para a grande maioria das situações tem-se superfícies heterogêneas que não podem ser contempladas pela equação de Young, o qual prevê uma superfície perfeita (totalmente lisa).

Para dar um respaldo teórico ao mecanismo de molhabilidade em superfícies que se aproximam da realidade, os modelos de Wenzel (1936) e Cassie-Baxter (1944) são os que melhores descrevem o comportamento de uma gota em um substrato.

3.2.1 Modelo de Wenzel

Este modelo prevê que a gota de líquido ao ser depositada em uma superfície penetra completamente dentro da rugosidade (Figura 3).

Figura 3 – Modelo de Wenzel para uma gota de um líquido em uma superfície.



Fonte: Latthe et al., 2012.

Wenzel (1936) percebeu que isso ocorre em superfícies que apresentam baixa rugosidade e que este parâmetro é capaz de induzir tanto o caráter hidrofílico quanto hidrofóbico de uma superfície. A Equação (3) demonstra a relação de Wenzel.

$$\cos \theta_w = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta \quad (3)$$

Assim, θ_w é o ângulo sobre uma superfície rugosa, θ é o próprio ângulo de Young para uma superfície lisa e r é o coeficiente de rugosidade, dado pela razão entre a área superficial real e a aparente. Desta forma, define-se $r > 1$ para uma superfície rugosa e $r = 1$ para uma superfície lisa, sem imperfeições (WENZEL, 1936; SHIRTCLIFFE, 2011).

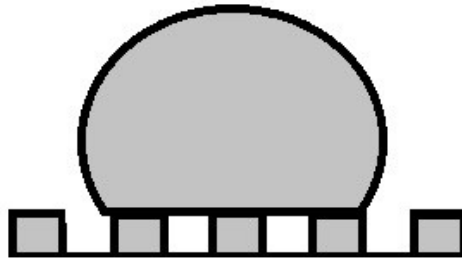
3.2.2 Modelo de Cassie-Baxter

O modelo de Cassie-Baxter é também conhecido como modelo heterogêneo. A interface da superfície líquida consiste de duas fases, sendo uma líquido-sólido e outra líquido-vapor, onde cada uma delas contribuirá com um ângulo de contato distinto. O ângulo de contato aparente (θ_c) é, então, a soma de todas as contribuições da superfície, onde f_1 e f_2 são as diversas frações da superfície das fases 1 e 2 e θ_1 e θ_2 seus respectivos ângulos de contato (Equação 4).

$$\cos\theta_C = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (4)$$

Sendo assim, a gota não molha efetivamente toda a superfície do sólido devido à sua rugosidade, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Modelo de Cassie-Baxter para molhabilidade de uma superfície.



Fonte: Ferreira, 2013.

O ângulo de contato entre a gota e a fase vapor é 180° e se f_2 é a fração de vapor com o qual a água está em contato, pode-se reescrever a Equação (5) como:

$$\cos\theta_C = f_1 \cos\theta_1 - f_2 \quad (5)$$

Como f_1 e f_2 são as frações que fazem parte da superfície (vales e picos) e possuem seus respectivos ângulos θ_1 e θ_2 , então $f_1 + f_2 = 1$. Reescrevendo, obtêm-se, então, a Equação (6) (CASSIE e BAXTER, 1944; SHIRTCLIFFE, 2011; LATTHE et al., 2012; KOTA et al., 2013; FERREIRA, 2013).

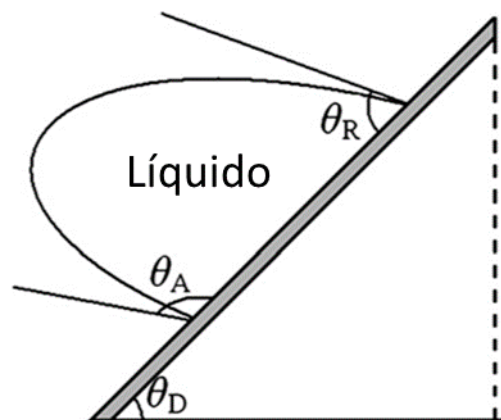
$$\cos\theta_C = f(1 + \cos\theta) - 1 \quad (6)$$

Conforme mostra a Figura 4, existem regiões na superfície em que a gota possui uma interface líquido-vapor (vales) e outras regiões em que a interface é líquido-sólido (picos). O importante a destacar neste modelo é que esta rugosidade permite o aprisionamento de bolsões de fase vapor, impedindo a molhabilidade naquela região em particular. Isto se traduz em facilidade para que o líquido escoar pela superfície devido à pequena área de contato entre a fase sólida. Do ponto de vista prático, esta gota que escoará com facilidade carregará consigo todas as sujidades encontradas na superfície. (CASSIE e BAXTER, 1944; VERPLANCK et al., 2007; YILGOR et al., 2012, FERREIRA, 2013).

3.3 HISTERESE DE UMA SUPERFÍCIE

A histerese de uma superfície está relacionada com as suas imperfeições. A equação de Young, na verdade, considera somente o ângulo de contato estático, θ_0 . Entretanto, este modelo considera a superfície perfeita, isto é, livre de imperfeições físicas, como a rugosidade, ou ainda variações químicas. Desta forma, o ângulo de contato estático não proporciona uma idealidade para a grande maioria das situações cotidianas. Para corrigir este problema, deve-se levar em consideração dois ângulos: o de avanço (θ_a) e o de retrocesso (θ_r), conforme mostra a Figura 5. A diferença entre estes ângulos ($\theta_a - \theta_r$) é chamada de histerese ou ângulo de contato dinâmico e quanto menor for este valor, mais facilmente a gota escoará pela superfície (VERPLANK et al., 2007; LONG et al., 2009; SHIRTCLIFFE et al., 2011).

Figura 5 – Modelo teórico de uma gota deslizando sobre uma superfície com ângulo de inclinação θ_D , onde θ_A é o ângulo de avanço e θ_R o ângulo de retrocesso.



Fonte: Long et al., 2009.

Este entendimento é muito importante, pois uma superfície pode ser superhidrofóbica (SHF), mas não possuir uma facilidade para escoamento do líquido que se encontra sobre o substrato. Um exemplo interessante descrito por Barthlott et al. (2017) e Kindlein et al. (2012) são as folhas de rosas vermelhas (*Rosa gallica L.*) que são consideradas hidrofóbicas ($\theta_0 > 90^\circ$), mas devido às características de rugosidade da superfície, as gotas que se depositam nas folhas possuem certa dificuldade de escoar.

3.4 OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS E SUPERHIDROFÓBICAS

Superfícies hidrofóbicas (HF) e superhidrofóbicas (SHF) têm sido produzidas pelas mais diversas rotas e compostos. O controle da rugosidade superficial varia de nanoestruturas ordenadas até uma superfície com rugosidade totalmente aleatória. Além disso, o substrato sob o qual são preparados estes materiais também são os mais variados, compreendendo desde metais à compostos orgânicos e inorgânicos (NISHIMOTO et al., 2009; SHIRTCLIFFE et al., 2011; SEYFI et al., 2015; QING et al., 2015; KIM e CHO, 2015).

Contudo, devido à elevada fragilidade da superfície, estes materiais são difíceis de serem integrados ao cotidiano. Em se tratando de superfícies naturais isso não seria problema, pois a regeneração ocorre continuamente. Nas superfícies artificiais a regeneração é extremamente difícil e, por este motivo, os esforços estão concentrados na produção de coberturas hidrofóbicas onde os danos sejam mínimos, a vida útil do produto seja relativamente baixa ou, ainda, que a reaplicação seja economicamente viável (LIU et al., 2011; SHIRTCLIFFE et al., 2011; HURST et al., 2012).

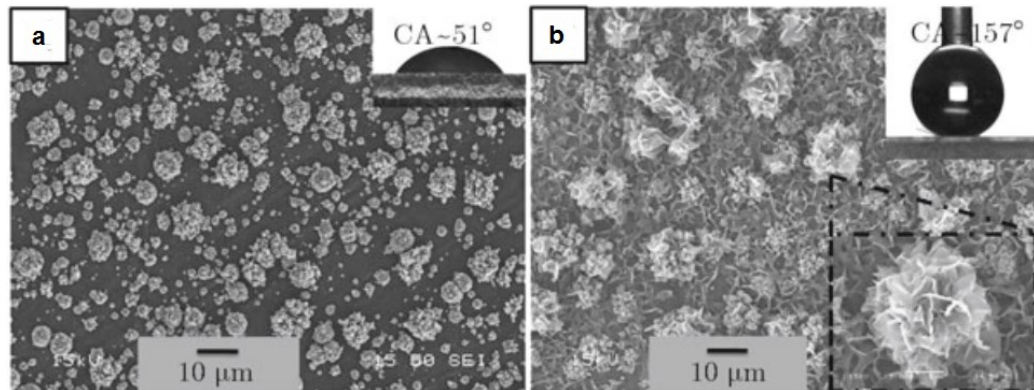
3.4.1 Eletrodeposição ou Eletropolimerização

Esta técnica consiste na deposição de um material devido à aplicação de uma diferença de potencial em uma solução aquosa e tem sido amplamente empregada em substratos ásperos metálicos, mas o interesse em aplicação em polímeros se dá justamente porque muitos destes materiais já apresentam uma superfície hidrofóbica de base. Esta técnica pode cobrir superfícies de geometria complexa e tem sido foco de atenção para recobrimento de materiais com propriedades oleofóbicas. Entretanto, ainda são poucos os polímeros que podem ser utilizados como precursores e que garantam uma repelência com ângulos de contato maiores que 150° , como o poliestireno (PS) e o politetrafluoretileno (PTFE), conhecido comercialmente como Teflon[®] (LIU e LANGE, 2009; DARMANIN et al., 2011; BAI et al., 2012).

Huang et al. (2011) produziram superfícies SHF utilizando um substrato de alumínio com eletrodeposição de cobre e modificação eletroquímica com diferentes densidades de corrente e diferenças de potenciais. Através de caracterização com microscopia eletrônica de varredura (MEV), pode-se observar a diferença entre os mesmos filmes de cobre depositados sobre o substrato de alumínio sem modificação eletroquímica (Figura 6a) e com modificação eletroquímica utilizando solução de ácido esteárico em etanol (Figura 6b). Ainda, superfícies

não funcionalizadas apresentaram ângulos de contato de 51° , enquanto as funcionalizadas mostram valores de até 157° .

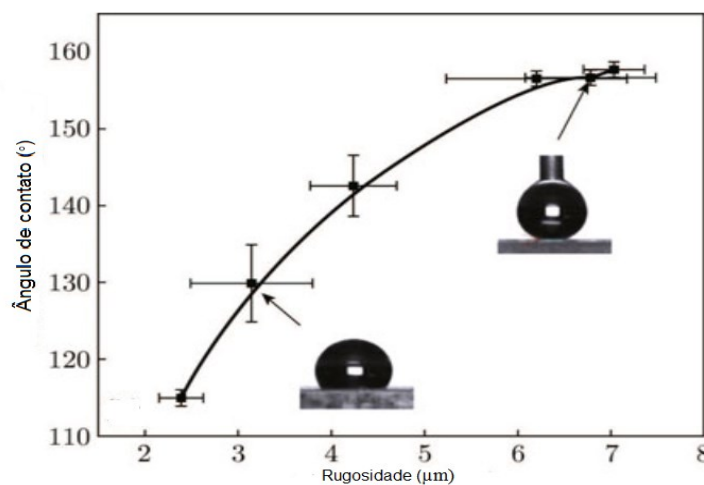
Figura 6 – Imagem de MEV para: (a) substrato de alumínio com deposição de cobre (0,8 V por 10 min) sem funcionalização eletroquímica e (b) com funcionalização eletroquímica em solução de ácido esteárico em etanol (30 V por 30 min).



Fonte: adaptado de Huan et al., 2011.

Em concordância com o exposto por outros autores (Verplank et al., 2007; Long et al., 2009; Shirtcliffe et al., 2011), a Figura 7 mostra os valores dos ângulos de contato em função da rugosidade superficial para a superfície da Figura 6b. O valor do ângulo de contato aumenta de 115° para 157° para valores de rugosidade de 2,3 a $7,2 \mu\text{m}$, respectivamente, atendendo ao modelo de Cassie-Baxter. Valores maiores de rugosidade acabam por reduzir o valor do ângulo de contato devido à grande área entre a superfície e a gota (modelo de Wenzel).

Figura 7 - Valores de ângulos de contato da gota em função da rugosidade superficial para substrato de Al com deposição de Cu funcionalizado por solução de ácido esteárico em etanol.



Fonte: adaptado de Huang et al., 2011.

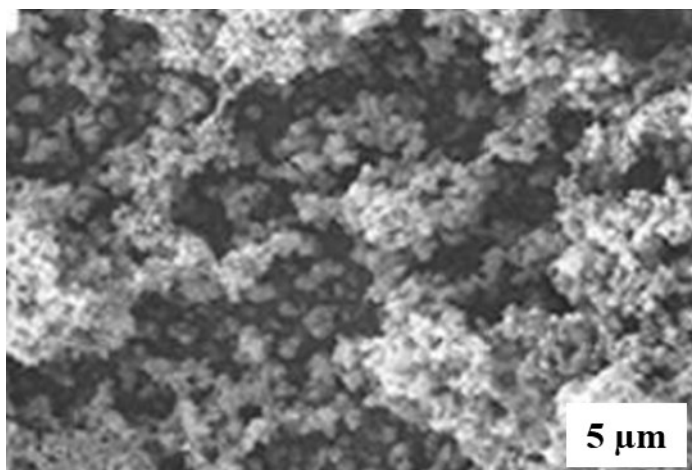
3.4.2 Deposição camada por camada (layer-by-layer)

Este método consiste na deposição sequencial de várias camadas sobrepostas. O controle de rugosidade pode ser feito desde que existam partículas sólidas em pelo menos uma das camadas. As camadas hidrofóbicas são as últimas a serem depositadas, inclusive com um nivelamento superficial. Como a quantidade certa de deposições varia muito do composto utilizado, o ângulo de contato da gota vai aumentando e, conseqüentemente, a superfície torna-se SHF.

Este é um método bastante simples para ser utilizado em pesquisa científica e é frequentemente empregado quando os materiais de partida são fáceis de ser sintetizados. É muito efetivo quando se deseja adicionar uma escala de rugosidade muito pequena (nanométrica) e a superfície já possui certa aspereza. Contudo, mesmo sendo possível a cobertura de objetos de geometria complexa, o método *layer-by-layer* encontra limitação quando faz-se necessário cobrir grandes áreas, o que ainda a torna ineficiente para utilizações industriais em larga escala (ZHAI et al., 2004; BUCK et al., 2010).

A Figura 8 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para deposição de sílica sobre um substrato metálico, atingindo-se ângulos de até 135° (SHIRTCLIFFE et al., 2011).

Figura 8 – Deposição de sílica sobre substrato metálico. O ângulo de contato medido para este material com esta técnica pode chegar a 135°.



Fonte: adaptado de Shirtcliffe et al., 2011.

3.4.3 Tratamento a LASER e Plasma

A utilização deste tipo de tratamento superficial é bastante versátil, pois permite criar estruturas SHF diretamente sobre a base de superfícies poliméricas. No caso da utilização do plasma, este promove um encolhimento do polímero e pode criar uma rugosidade superficial aleatória ou direcionada. Muitas vezes se faz necessário um pós-tratamento de hidrofobização da superfície após o tratamento a plasma, mas existem alguns métodos, como o tratamento de silicone em CF_4 , que podem produzir rugosidades e manter a hidrofobicidade em uma única etapa. O tratamento por plasma é frequentemente utilizado em polímeros mais densos, pois permite uma maior resistência à danos quando comparado ao tratamento à *laser* (SHIRTCLIFFE et al., 2004; PENNISI et al., 2010).

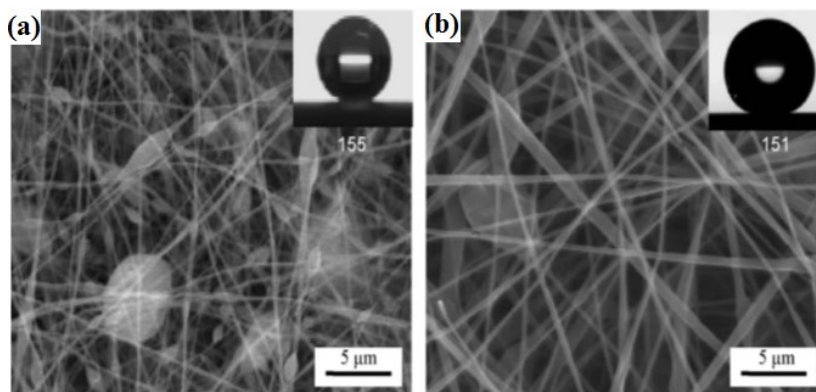
Por sua vez, o tratamento com *laser* é mais preciso e as estruturas formadas podem ser definidas conforme necessidade específica de perfil de rugosidade pretendida. Assim, esta técnica é bastante versátil quando se pretende realizar deposições posteriores de materiais vaporizados sob a superfície. A desvantagem desta técnica, assim como no processo *layer-by-layer*, é a aplicação em grandes áreas (CARDOSO et al., 2011).

3.4.4 Eletrofiação (electrospinning)

Fios e fibras criadas por eletrofiação são extremamente eficazes no que tange à repelência de água devido, principalmente, à sua elevada área superficial. Muitos trabalhos têm reportado que esta técnica é promissora devido ao seu baixo custo, fácil operação e boa repetibilidade de resultados (HU et al., 2014; DONG et al., 2014).

Segundo Islam et al. (2010), é possível obter membranas de um polímero natural, conhecido como Pullulan (PULL), com propriedades superhidrofóbicas a partir de sua funcionalização com composto silano fluorado. Fios produzidos a partir de soluções com 9% e 12% em massa de PULL com esta dupla funcionalização em 1% em massa apresentaram ângulos de contato de 155° e 151° , respectivamente (Figuras 9a e 9b).

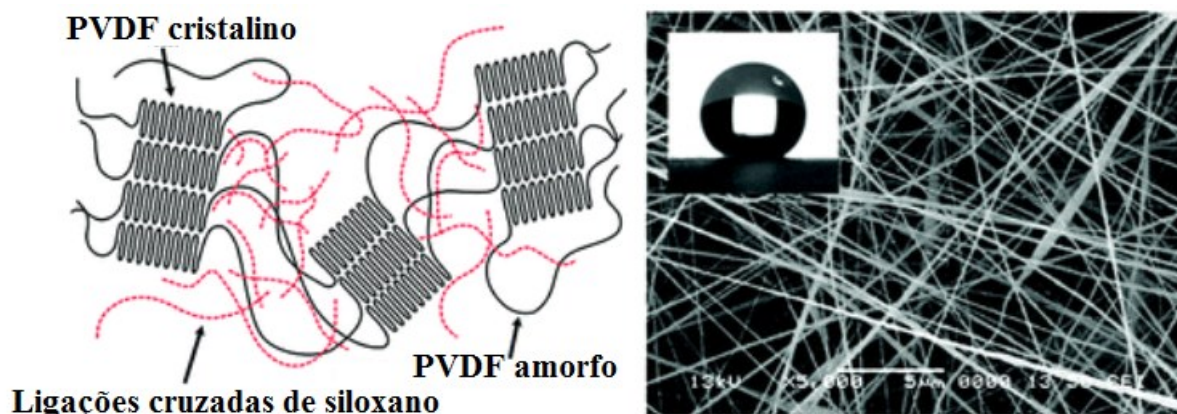
Figura 9 – Imagem de MEV para membranas preparadas de: (a) 9% e (b) 12% em massa de PULL. Percebe-se claramente a formação de fios com seus respectivos ângulos de contato no canto superior direito de cada imagem.



Fonte: adaptado de Islam et al., 2010.

Park et al. (2010) sintetizaram nanofibras com elevada resistência mecânica por eletrofiação de polifluoreto de vinila (PVDF) na presença de tetraetilortosilicato (TEOS). A resistência mecânica do material aumenta conforme o grau de cristalização das fibras de PVDF ou pela incorporação de TEOS-sol na matriz das nanofibras (Figura 10). Por esta rota foram obtidos ângulos de contato de 156° , que não variaram significativamente com a adição de TEOS.

Figura 10 – Representação esquemática do PVDF (cristalino e amorfo) e das ligações cruzadas promovidas por TEOS com MEV mostrando as nanofibras e o ângulo de contato de 156° medido por goniômetro.



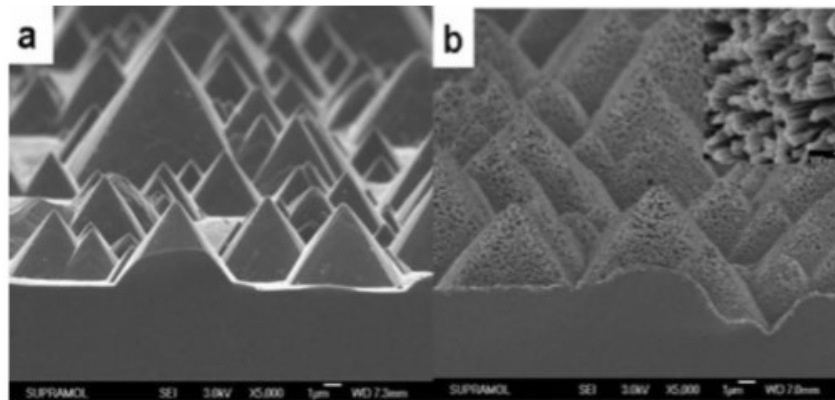
Fonte: adaptado de PARK et al., 2010.

3.4.5 Síntese Hidrotérmica

Segundo Qi et al. (2009) e Lathe et al. (2012), este método é muito vantajoso para utilização comercial e emprego em larga escala, além de ser aplicável a uma ampla variedade de materiais.

Utilizando hidróxido de potássio (KOH) e prata (Ag) como tratamento de superfície, estruturas piramidais em substrato tipo sanduíche feitos de silicone cristalino foram geradas (Figura 11a e 11b), as quais exibiram propriedade antirreflexo e superhidrofóbicas após fluoração da superfície com flúor-alquil-silano. O ângulo de contato obtido foi de 169° e o ângulo de deslizamento menor que 3° .

Figura 11 – Imagem de MEV com corte transversal de: (a) pirâmides de silicone criadas por gravação com KOH e (b) estruturas hierárquicas geradas com gravação de Ag.



Fonte: adaptado de QI et al., 2009.

Superfícies SHF em filmes macroporosos de silicone e excelentes propriedades mecânicas (módulo de Young $E = 64,2 \text{ GPa}$ e módulo de cisalhamento $\theta_c = 24,1 \text{ GPa}$) foram preparadas por Wang et al. (2011) utilizando gravação eletroquímica sob condições galvanostáticas, com posterior modificação com octadecil triclorosilano (OTS). Estes resultados beneficiam as aplicações práticas de materiais com elevada repelência de água, especialmente aqueles que necessitam de requisitos, como elevada resistência mecânica.

3.4.6 Deposição de SiO_2 obtida por síntese Sol-Gel

Dentre os métodos existentes, a síntese de compostos por rota sol-gel é a que tem despertado maior interesse da comunidade científica quando se trata de tratamento de superfícies em grandes áreas e geometrias complexas. Em grande parte dos experimentos, a reação ocorre em temperatura ambiente, eliminando a necessidade de outros equipamentos, como muflas e aquecedores. Além disso, a síntese sol-gel apresenta bom rendimento, excelente reprodutibilidade e fácil controle dos parâmetros de síntese (KIM e CHO, 2015; YUAN et al., 2016; SERAJI et al., 2017; HUANG et al., 2017).

Chen et al. (2013) estudaram a produção de sílica via rota sol-gel utilizando como precursores polimetil-hidro-siloxano (PMHS) e tetraetilortosilicato (TEOS) em diferentes concentrações, obtendo ângulos de contato estático da ordem de $164,7^\circ$, que pode ser revertido a 0° (superhidrofílico) com um tratamento térmico da superfície a 600°C , quando depositados em lâminas de vidro.

Guo et al. (2015) também utilizaram PMHS e TEOS e realizaram a deposição em esponjas de poliéster para remoção de óleo em água. Os pesquisadores relatam em seu trabalho que mesmo após diversos ciclos de abrasão é possível obter superfícies estáveis mecânica e quimicamente. Os ângulos de contato obtidos superam os 150° , caracterizando a superhidrofobicidade.

O ancoramento no substrato é outro desafio na produção destas superfícies. Características como rugosidade, energia superficial e concentração dos precursores durante a síntese alteram significativamente a resistência mecânica da camada.

Li et al. (2015) realizaram a deposição por pulverização de SiO_2 via sol-gel em lâminas de vidro e avaliaram os valores de ângulos de contato após estas sofrerem algum tipo de interferência mecânica (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores de ângulo de contato para diversas interferências mecânicas.

Interferência Mecânica	Ângulo de Contato Estático
Padrão	$161,5\pm 2^\circ$
Pressão com dedo	$152,3\pm 2^\circ$
Retirada de fita adesiva	$161,3\pm 2^\circ$
Gotejamento de água	$160,7\pm 2^\circ$
Risco com lâmina	$145\pm 2^\circ$

Fonte: adaptado de Li et al. (2015).

Percebe-se que cada técnica possui uma característica única, cada qual com suas vantagens e desvantagens. Entretanto, no que concerne à aplicabilidade prática com custo reduzido, a metodologia sol-gel parece ser a mais promissora.

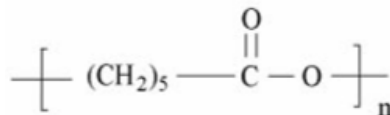
3.5 POLICAPROLACTONA (PCL)

A PCL é um polímero semi-cristalino com uma temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de -60°C e uma temperatura de fusão cristalina (T_m) variando entre $59-64^\circ\text{C}$. Comparado ao poli (ácido lático) (PLA), possui uma taxa de degradação bem mais lenta, sendo

assim utilizado como polímero base para aplicações de longo prazo como sistemas de liberação controlada de fármacos. Assim como o poli (l-ácido láctico) (PLLA) e o poli (ácido glicólico) (PGA), o copolímero PCL possui aprovação da *Food and Drugs Administration* (FDA) para uso clínico em humanos, evidenciando a segurança no que concerne ao contato com este produto (GUNATILLAKE et al., 2003).

Uma das rotas de síntese mais utilizada para a PCL se dá pela polimerização da poli(ϵ -caprolactona) na presença de catalisador, como octanato estanhoso, e iniciadores, como álcoois de baixo peso molecular. Outra rota conhecida é a policondensação do ácido 6-hidróxi hexanóico. A estrutura da PCL é mostrada na Figura 12.

Figura 12 – Estrutura molecular da policaprolactona.



Fonte: Smith, 2005.

Segundo Brydson (1995), o interesse comercial na PCL sempre esteve voltado como precursor de poliuretanas e como aditivo em outros polímeros. Entretanto, Benedict et al. (1983) estudaram a biodegradação da PCL por fungos. O biopolímero demonstrou degradação dos grupos ésteres por hidrólise e, em certas circunstâncias, por degradação enzimática.

A biodegradabilidade de poliésteres alifáticos é significativamente influenciada por sua estrutura química e propriedades físico-químicas, como a temperatura de amolecimento e o seu grau de cristalinidade. A taxa de degradação diminui com o aumento da temperatura de amolecimento e, ainda, é menor em moléculas que possuem orientação preferencial (TOKIWA et al., 1988; ALBERTSSON, 1990; TOKIWA e JARERAT, 2004).

Fields et al. (1974), Tokiwa e Suzuki (1977a, b) e Benedict et al. (1983) demonstraram a biodegradabilidade da PCL em vários ambientes bióticos. Contudo, descobriu-se que a PCL possui uma taxa de degradação mais lenta quando comparada a biopolímeros de amido, por exemplo. Mesmo assim, os microrganismos que podem degradá-la são facilmente encontrados na natureza.

Segundo Labet e Thielemans (2009), a PCL é altamente solúvel em clorofórmio, diclorometano, benzeno e tolueno, pouco solúvel em acetona e acetato de etila e insolúvel em álcoois e água. Sua degradação ocorre em um intervalo de meses ou mesmo anos, dependendo de sua massa molecular, grau de cristalinidade e condições do ambiente. A fase amorfa é

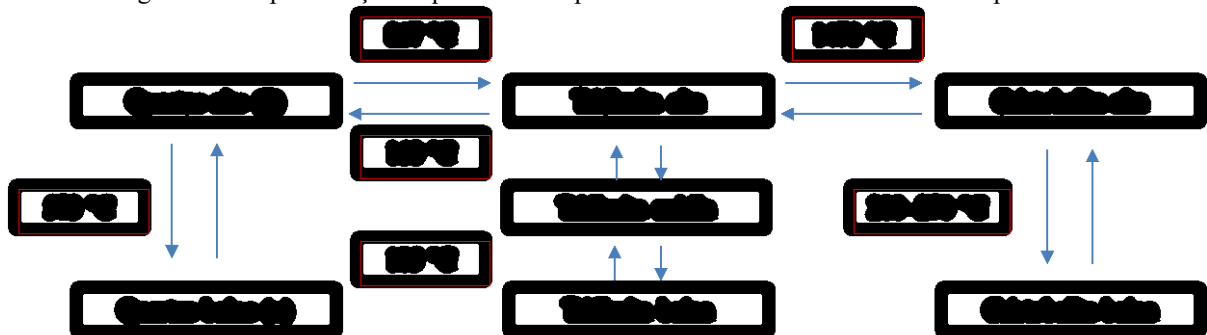
preferencialmente degradada, resultando no aumento do grau de cristalinidade e consequente diminuição de cinética de degradação.

A utilização da PCL tem sido reportada em várias áreas, como na microeletrônica, sob a forma de adesivos, em sistemas de distribuição de fármacos de longa duração, como métodos contraceptivos, por exemplo, catalisadores e embalagens (BONILLA et al., 2014; CASTRO et al., 2018).

3.6 SÍNTESE SOL-GEL DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício (SiO_2), isto é, suas formas cristalinas, vítreas e amorfas. O SiO_2 ocorre de forma natural em cristais, quartzo e areia, cobrindo cerca de 12% da crosta terrestre. A Figura 13 apresenta o polimorfismo da sílica e suas respectivas temperaturas de transformação (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Figura 13 - Representação esquemática do polimorfismo da sílica em diversas temperaturas.



Fonte: adaptado de Zanotto, 2013.

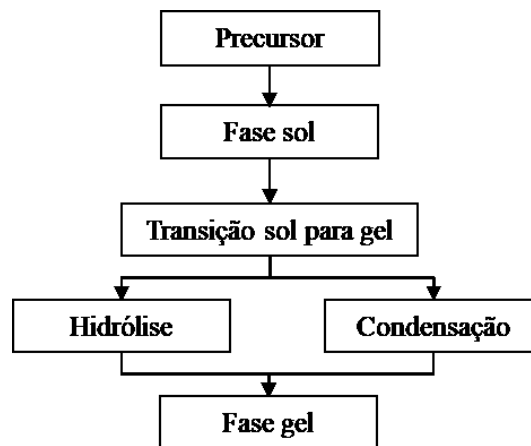
Em 1968, Stöber e colaboradores já trabalhavam no desenvolvimento de uma síntese que permitiria controlar o crescimento de partículas esféricas de sílica na ordem de micrômetros. Ademais, Graham (1864) já estudava o comportamento de partículas coloidais de sílica e outras substâncias análogas, conforme traz o próprio título de sua publicação do referente ano.

Antes de tudo é importante discutir algumas definições que causam, até certo ponto, certo engano na nomenclatura dos termos utilizados neste tipo de síntese. Os produtos das sínteses podem receber diversos tratamentos posteriores e mesmo possuindo o sufixo “gel” (derivado da técnica sol-gel), não são efetivamente um gel.

Conhecido como xerogel, esta definição refere-se ao material obtido através da secagem do gel. No caso de um filme de sol-gel, por exemplo, o que é obtido após a deposição é uma camada de gel que contém uma fase líquida, composta principalmente de água e solvente residual. Após a secagem em temperatura baixa o bastante para remover o solvente, o material remanescente é conhecido como xerogel (gel denso). Se esta fase líquida no interior do gel é substituída por um gás, obtém-se, então, um material com uma porosidade elevada ($> 99,8\%$) e o ar é seu componente principal. Este material é definido como aerogel e pode ser produzido através da extração da fase líquida por secagem supercrítica (INNOCENZI, 2016).

O gel é formado pela hidrólise e condensação do precursor (sol), que passa pela transição sol-gel até o final da reação. A Figura 13 mostra uma representação esquemática envolvendo a síntese sol-gel.

Figura 14 - Representação esquemática da síntese sol-gel.

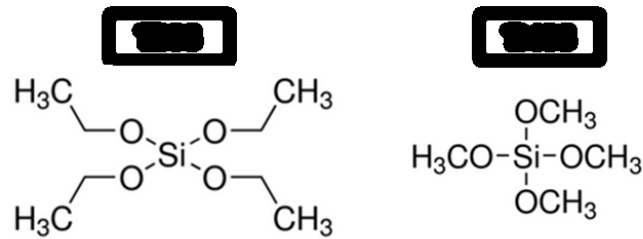


Fonte: adaptado de Innocenzi, 2016.

A escolha do precursor é importante, uma vez que, além de interferir no produto final, pode facilitar ou dificultar a síntese. O silício, por exemplo, comparado com os metais de transição Ti, Al e Zr (mais reativos), é relativamente mais fácil de manusear devido à reação ser ligeiramente mais lenta.

Por este motivo é que os compostos de óxido de silício como o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS) são os precursores mais populares. Eles são caracterizados por possuírem ligação covalente Si-O, são hidrofóbicos e imiscíveis em água. Contudo, o TEOS possui uma reação cerca de 6 vezes mais lenta que o TMOS. Em termos gerais, isto está associado ao tamanho dos grupos orgânicos (Figura 15), refletindo diretamente no aumento do ponto de ebulição e na facilidade de controle da síntese.

Figura 15 – Estruturas químicas do TEOS e do TMOS.



Fonte: MERCK, 2019.

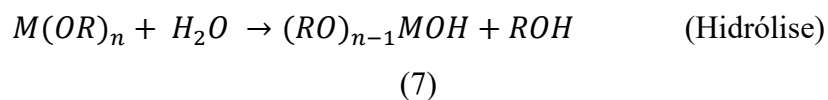
Ainda, o TEOS possui uma toxicidade mais baixa que o TMOS, sendo sua manipulação mais segura.

3.6.1 Síntese Sol-Gel: hidrólise

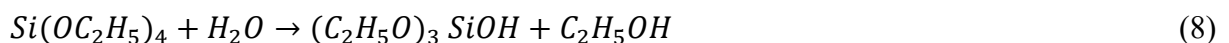
A criação de um grupo reativo é o primeiro passo da etapa de síntese para que seja possível a posterior condensação e formação do aglomerado do óxido. Isso é possível através da diluição do alcóxido em um álcool (frequentemente um álcool do grupo alcóxido). Desta forma, no caso da utilização do TEOS, uma escolha interessante é o etanol.

A adição de água na síntese gera Si-OH através da reação de hidrólise, o qual reage muito lentamente, fazendo-se necessário utilizar um catalisador.

A necessidade desta primeira etapa é a principal diferença de uma polimerização típica. Na hidrólise, os grupos hidroxila (OH) substituem, via ataque nucleofílico ao átomo de silício pelo átomo de oxigênio da molécula da água, a espécie alcóxido (OR). Este processo produz a liberação de uma molécula de álcool e a formação de um metal hidróxido (M-OH), conforme exposto na Equação (7).



onde R é o radical alquil, ROH o álcool e M o metal. No caso do TEOS, a reação de hidrólise se dá de acordo com a Equação (8):

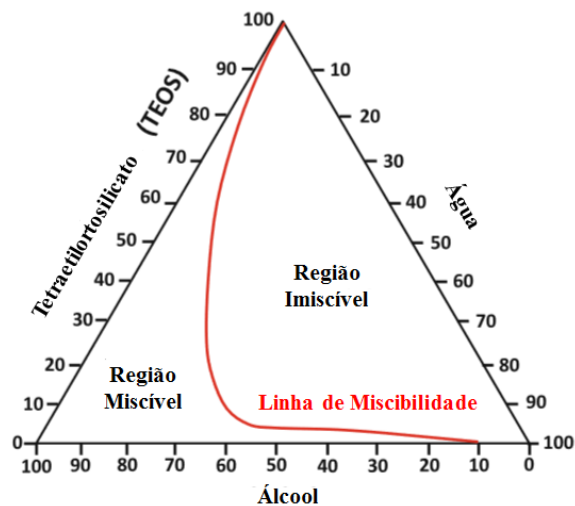


O álcool pode reagir com as espécies hidrolisadas formando novamente água (Equação (9)). Isto demonstra que o álcool possui papel ativo no processo e não atua simplesmente como um solvente. Além disso, devido à imiscibilidade do TEOS e da água, o álcool também tem o papel de homogeneizar a solução.



A Figura 16 mostra um diagrama de fases ternário para o sistema TEOS-água-etanol e as respectivas zonas de miscibilidade e imiscibilidade. Neste sistema, a zona de miscibilidade aumenta com a diminuição da quantidade de TEOS devido à natureza hidrofóbica dos grupos etóxi.

Figura 16 – Diagrama de fases ternário para o sistema TEOS-água-etanol (25 °C).



Fonte: adaptado de Innocenzi, 2016.

Entretanto, não se deve imaginar que a etapa de hidrólise é bem definida. O que ocorre na verdade é que a condensação se inicia tão logo a hidrólise tem início. A necessidade de se adicionar um catalisador produz um efeito que é a alteração no pH da solução que está diretamente ligada à quantidade e à natureza do produto utilizado. Desta forma, pode-se ter uma condição de hidrólise ácida ou básica que afeta muito a reação de condensação da sílica.

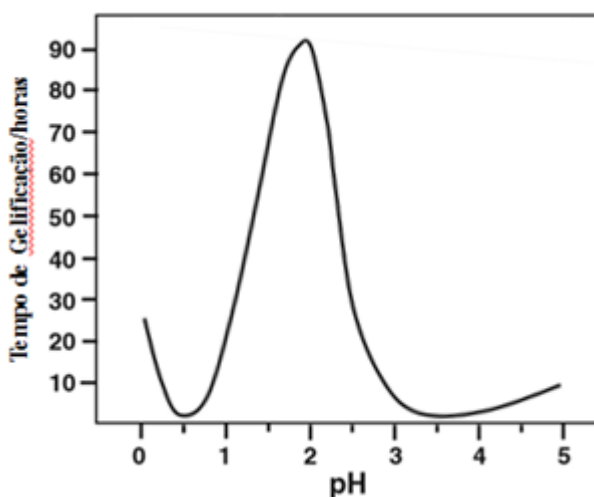
3.6.2 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero é utilizado para indicar a condição na qual a densidade de carga na superfície é igual à zero. Se a superfície de uma partícula é coberta por íons de qualquer espécie, os íons de carga contrária irão cobrir esta camada como forma de balancear a carga. O valor do pH da partícula se torna neutro até o PCZ. Sendo assim, o valor das cargas na superfície depende diretamente do pH (MEHDI, 2010).

Se o valor do pH for maior que PCZ, a superfície ficará carregada negativamente. No caso em que o valor do pH for menor que o PCZ, a superfície ficará carregada positivamente.

Do ponto de vista prático, estas alterações nos valores do pH alteram não somente o produto final, mas também o tempo de síntese (gelificação). O ponto PCZ em óxidos varia muito com o método de preparo. Durante as reações de gelificação e de condensação podem ocorrer alterações no pH devido ao balanceamento de cargas. Para a sílica, o PCZ varia entre valores de pH de 1,8 a 4,2. Isso significa que nestes pontos as cargas estão equilibradas e, por este motivo, a velocidade de reação será muito baixa (INNOCENZI, 2016). A Figura 17 mostra como o tempo de gelificação é afetado em função do pH com a utilização de um catalisador ácido em uma síntese de sílica sol (TEOS, HCl com $H_2O/TEOS = 4$).

Figura 17– Tempo de gelificação em função do pH para sílica (TEOS) e catalisador ácido (HCl).



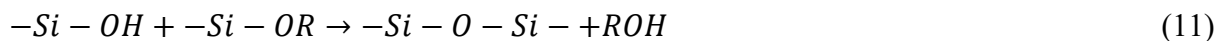
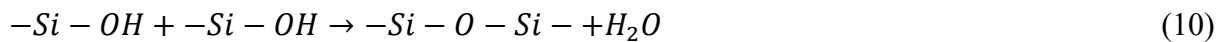
Fonte: adaptado de Mehdi, 2010.

O maior tempo de gelificação é observado por volta do pH = 2,2, que corresponde ao PCZ do sistema. Em valores maiores e menores que o PCZ, uma rápida diminuição do tempo de gelificação é observada. Quando o pH é extremamente baixo, um aumento do tempo é

observado. Isto é devido à dissolução da sílica nestas condições. O PCZ da sílica corresponde, então, à maior estabilidade temporária da fase sol.

3.6.3 Síntese Sol-Gel: condensação

Como já exposto, tão breve a hidrólise tenha início, a reação de condensação começa a ocorrer. Em sínteses de sílica, a condensação forma -Si-O-Si- pela liberação de água ou álcool. A reação de dois grupos -Si-OH resulta em água (Equação (10)) como subproduto, enquanto que a reação de -Si-OH com -Si-OR libera uma molécula de álcool (Equação (11)).

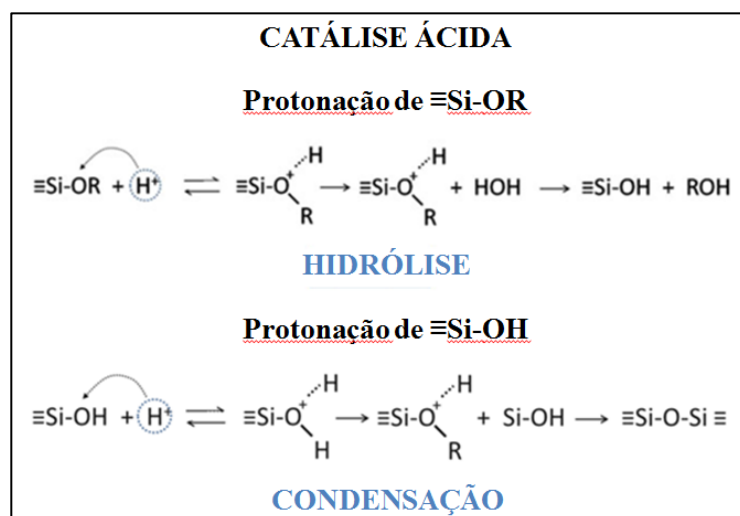


Como somente a água não é suficiente para que a reação se inicie, a utilização de um catalisador é extremamente importante. A escolha do catalisador irá interferir não somente no tempo de gelificação, mas também na estrutura do sol (e, conseqüentemente, do gel) formado e no tempo de transição de sol para gel (POPE e MACKENZIE, 1986).

3.6.4 Hidrólise e Condensação com Catalisador Ácido

Na catálise ácida, os prótons que estão disponíveis na solução irão atrair elétrons disponíveis no oxigênio ligado ao grupo Si - OR. Após esta etapa, a nuvem eletrônica na ligação Si - O será deslocada do silício para o oxigênio, aumentando a carga positiva do silício. Neste momento, o silício torna-se mais eletrofílico e mais reativo com a água na hidrólise ou grupos silanos na condensação. Assim, esta protonação produz outro efeito, que é a mudança em sua reatividade. Os alcóxidos que não reagiram (Si - (OR)₄) hidrolisam mais rápido que os que foram parcialmente hidrolisados (Si(OR)_{4-x}(OH)_x) ou condensados (- Si - O - Si -). Isto é importante, pois o pH muda em função da ocorrência das reações de hidrólise e condensação. Os grupos silanos tornam-se mais ácidos à medida que ocorre a formação de ligações Si-O-Si, refletindo também no PCZ. A Figura 18 mostra uma representação esquemática das reações.

Figura 18– Representação esquemática de síntese utilizando catalisador ácido.

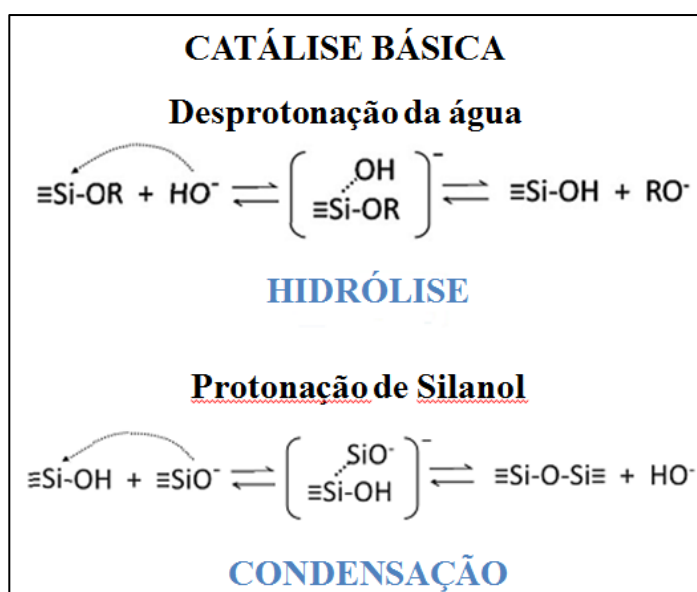


Fonte: adaptado de Innocenzi, 2016.

3.6.5 Hidrólise e Condensação com Catalisador Básico

No caso de uma síntese básica, as reações são promovidas pelos íons hidroxila (OH^-), que são nucleofílicos e fortes o bastante para atacarem diretamente o átomo de silício que, no alcóxido, está carregando a carga positiva. Assim, este se torna o alvo das hidroxilas (OH^-) ou silanóis ($\equiv\text{Si-O}^-$), que irão substituir os grupos -OR (hidrólise) e $\equiv\text{Si-OH}$ (condensação), respectivamente. A Figura 19 mostra a representação esquemática do mecanismo envolvido na síntese utilizando um catalisador básico.

Figura 19 – Representação esquemática de síntese utilizando catalisador básico.



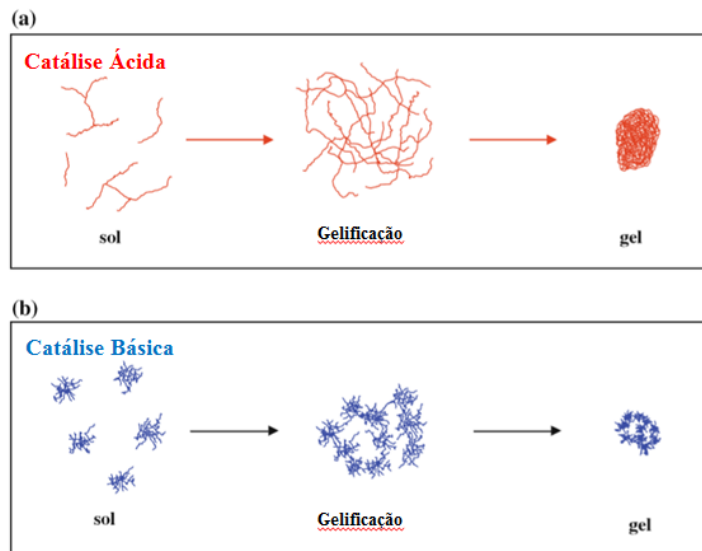
Fonte: adaptado de Innocenzi, 2016.

3.6.6 Propriedades das NPS produzidas por rota sol-gel

Em condições básicas a gelificação ocorre via formação de aglomerados de partículas de sílica que formarão uma cadeia tridimensional. As condições ácidas dão origem, portanto, a um material final que é mais denso em relação à via básica, que forma um material com uma rede mais porosa devido ao espaço livre entre as partículas. Se por um lado isso poderia promover a aglomeração de partículas, por outro é indispensável, uma vez que permite modificar a superfície do SiO_2 para fazê-la compatível com outras fases de interesse (VIVERO-ESCOTO, 2012).

Depois que os primeiros aglomerados de sílica se formam, as partículas crescem pelo mecanismo de Ostwald (1896), o que significa que as partículas maiores, que são menos solúveis, crescem às custas das menores (Figura 20a e b).

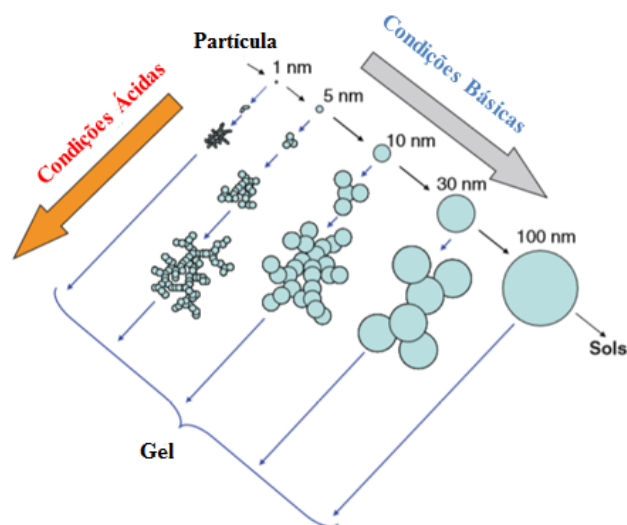
Figura 20 – Formação do gel a partir de um meio ácido (a) e de uma base (b) e respectiva mudança na estrutura do sol para o gel.



Fonte: adaptado de Innocenzi, 2016.

Por este motivo, é importante selecionar o catalisador de acordo com o produto final desejado. A Figura 21 mostra uma representação esquemática da formação das partículas de sílica a partir da variação do pH.

Figura 21– Representação esquemática de formação de sílica gel em função da seleção do catalisador ácido ou básico.



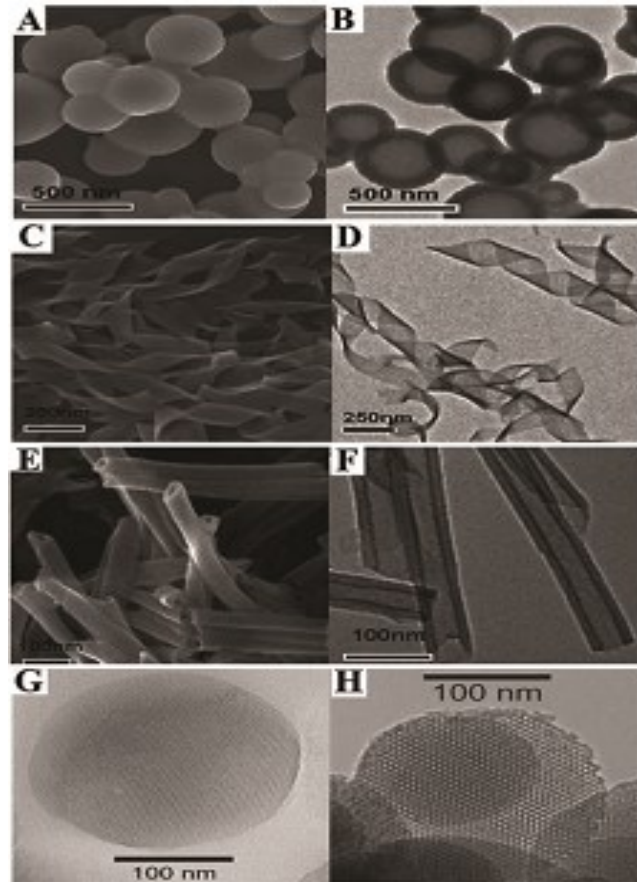
Fonte: adaptado de Iler, 1979.

Estas NPS apresentam propriedades relativamente novas, como aumento da resistência à abrasão, aditivo contra radiação ultravioleta (UV) e biocompatibilidade nunca antes observados. Ao contrário do SiO_2 cristalino, a sílica amorfa pode ser considerada um material seguro, sendo reportada sua utilização na indústria de alimentos e de fármacos sem ocorrência de problemas de saúde (SLOWING et al., 2007; LI et al., 2013; PAIK, 2013; MALLAKPOUR e NAGHDI, 2018).

O procedimento para a preparação de NPS é relativamente simples e barato. A presença de elevada concentração de grupos hidroxila na superfície permite que estas sejam facilmente funcionalizadas com uma grande variedade de moléculas (RAHMAN e PADAVETAN, 2012).

As propriedades das NPS dependem muito de sua morfologia, que pode variar de esferas sólidas e ocas, fitas, tubos, bastões e cubos (Figuras 22a - h). Isto pode ser controlado com parâmetros como o tipo e a quantidade de precursores utilizados na síntese, e suas aplicações podem ser desde produtos para nanocatálise, *drug delivery* e tratamentos de superfície (GAWANDE et al., 2015).

Figura 22 – Imagem de (A) FEG-SEM e (B) TEM para esferas de sílica; (C) FEG-SEM e (D) TEM para nanofitas de sílica; (E) FEG-SEM e (F) TEM para nanotubos de sílica e TEM (G e H) para NPS mesoporosa.



Fonte: adaptado de Slowing et al., 2007; Li et al., 2013.

3.7 REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS

Devido à elevada repelência, a utilização de água como elemento de dispersão é fator limitante. A formação de grandes aglomerados dificulta uma aplicação tecnológica devido à pouca homogeneidade das partículas no meio aquoso, obrigando assim há uma busca por alternativas como a utilização de solventes como acetona, álcoois e hexano, o que, além de onerar o processo, pode ser perigoso devido à flamabilidade e toxicidade do material escolhido.

O revestimento destas partículas mostra-se como alternativa promissora, uma vez que a exposição a condições específicas do ambiente, como alterações no pH ou variações térmicas, permite liberar esta espécie de invólucro após a aplicação, revelando propriedades como a hidrofobicidade, por exemplo.

Este tipo de partícula pode ser composta por um núcleo (também chamado de *core*) feito de algum elemento ou substância envolta com um revestimento ou casca (também

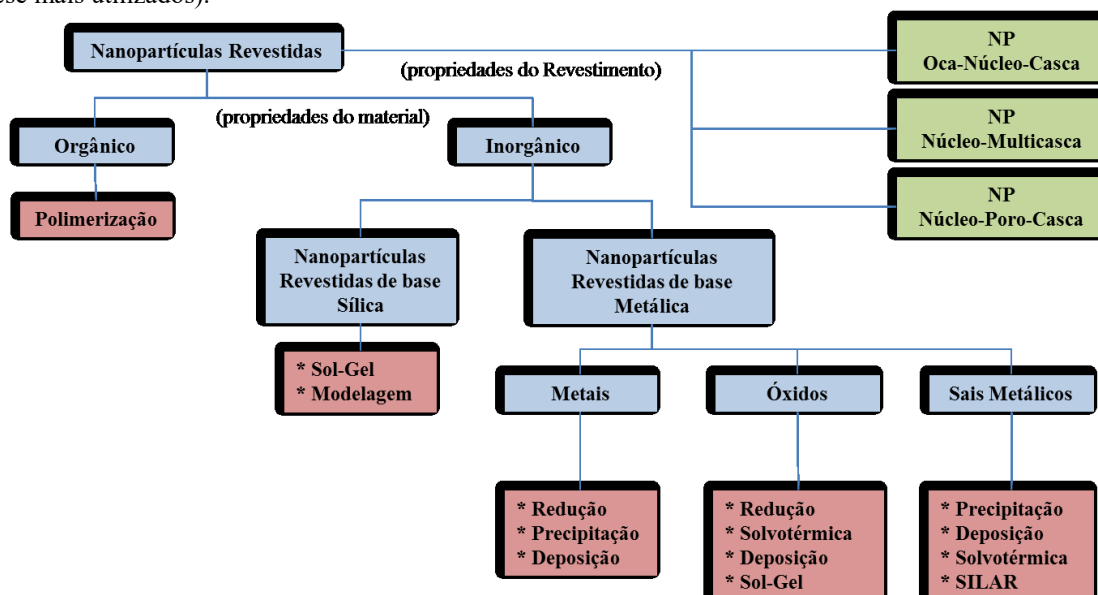
chamada de *shell*) feito por outra substância. Comumente é utilizada a nomenclatura do tipo X@Y, onde X representa o núcleo e Y a casca (GAWANDE et al., 2015).

Para Mallakpour e Naghdi (2018), uma estrutura núcleo-casca típica consiste de um material de núcleo e um material de revestimento, composta por uma ou mais cascas, ambas na mesma escala. Para estes sistemas podem ser utilizadas diferentes nanopartículas, como SiO₂, Al₂O₃ e ZnO (como núcleo inorgânico), e uma casca de material orgânico, geralmente polímeros.

Entre os materiais mais utilizados, o sistema núcleo-revestimento do tipo SiO₂@polímero exibe muitas vantagens no que concerne a sua aplicação. Algumas delas podem ser descritas como aditivo de polímeros, equipamentos elétricos e ópticos, catalisadores, sensores, terapias contra o câncer, revestimento de tecidos e embalagens, entre outras (PAIK, 2013; GAWANDE et al., 2015; MALLAKPOUR e NAGHDI, 2018).

Chaudhuri e Paria (2011) classificam o sistema de nanopartículas revestidas de acordo com os diferentes tipos de síntese, onde são subdivididos em dois grandes grupos: orgânico e inorgânico, baseados em materiais de base carbônica (frequentemente polímeros) e metais, semi-metals e sais metálicos, respectivamente (Figura 23).

Figura 23 – Classificação geral de nanopartículas revestidas baseada no tipo de material (com os métodos de síntese mais utilizados).



Fonte: adaptado de Gawande et al., 2015.

A grande maioria das nanopartículas de sílica utilizadas em sistemas núcleo-casca é produzida via rota sol-gel. Ainda que bastante simples e de boa reprodutibilidade, boa parte das

nanopartículas de SiO₂ ainda é sólida e não porosa. Novas técnicas têm sido empregadas para gerar materiais porosos como, por exemplo, em modificações pós-síntese, incrementando sensivelmente os valores de área superficial. Os poros podem, então, ser modificados com diferentes grupos funcionais, promovendo uma diversidade de propriedades, como aplicações em catálise e sistemas de separação água e óleo, por exemplo. Uma boa alternativa é a utilização de catalisadores básicos durante a realização da síntese (RAHMAN E PADAVETTAN, 2012; GAWANDE et al., 2015).

Liu et al. (2016) prepararam um sistema núcleo-casca de SiO₂@elastômero para ser utilizado como nano-enchimento em matrix epóxi. Este nanocompósito faria uso da rigidez das NPS e a flexibilidade da borracha para melhoramento das propriedades mecânicas do epóxi. A boa compatibilidade entre a casca e a matriz epóxi melhora significativamente as propriedades mecânicas do material.

3.8 ESTADO DA ARTE

A utilização de sistemas SiO₂@PCL como ferramenta de dispersão de partículas hidrofóbicas é relativamente recente. Mesmo assim, existe um grande interesse científico e tecnológico na área, que busca por processos cada vez mais limpos, baratos e de boa aplicabilidade.

Su et al. (2011) prepararam superfícies superhidrofóbicas via rota sol-gel utilizando polimetilhidroxissilano (PMHS) e agente hidrófobo γ -aminopropiltriétoxissilano (KH550), obtendo ângulos de contato de até 157°, com diâmetro médio de partículas de 2 μ m, com uma relação KH550:PMHS 0,25 em massa.

Zhang et al. (2013) propuseram alterações na molhabilidade da superfície com propriedades antirreflexo com a aplicação de NPS obtidas via síntese sol-gel (com tempo de gelificação de 9 dias) de TEOS e PMHS. Os ângulos de contato obtidos após imersão na solução para as superfícies sem e com tratamento foram de 23,4° e 95,8°, respectivamente. O segundo valor refere-se a uma concentração de 0,5% de PMHS em relação ao etanol.

Liu et al. (2015) realizaram estudos sobre a molhabilidade de superfície de lâminas de vidro e fibra de vidro utilizando PDMS e deposição de fuligem de vela com posterior calcinação. Eles demonstraram que o ângulo de contato é dependente da temperatura. Até 480 °C o ângulo de contato é de 160°, mostrando boa estabilidade térmica do composto. Após uma

temperatura de 540 °C o ângulo de contato diminui drasticamente, exibindo inclusive valores de superfícies hidrofílicas. Isto não significa necessariamente um resultado negativo, uma vez que mostra a possibilidade de reversibilidade da molhabilidade após um tratamento térmico.

Guo et al., (2015) produziram nanopartículas de sílica via rota sol-gel utilizando TEOS, PMHS e tetrahidrofurano (THF) como precursores com o objetivo de separar óleo da água. De acordo com os autores, mesmo com 100 ciclos de abrasão sobre as esponjas o valor médio do ângulo de contato foi superior a 150°, caracterizando a superhidrofobicidade em relação à água e a efetiva remoção de óleo.

Nos trabalhos realizados por Petcu et al. (2015), os pesquisadores estudaram a molhabilidade do polipropileno (PP) por simples pincelamento de nanopartículas de sílica produzidas por rota sol-gel. Utilizando diferentes precursores, como TEOS, feniltrietoxisilano (FTES), octilmetildimetoxisilano (OMDMS) e dodeciltrietoxisilano (DOTES), foram obtidos ângulos de contato de 110°, 120° e 130°, respectivamente. Para o PP sem recobrimento o ângulo de contato médio foi de 98°.

Sun et al. (2017) utilizaram a técnica sol-gel com TEOS e PMHS para produzir superfícies hidrofóbicas e anti-reflexivas. Imergindo lâminas de vidro na fase sol e secagem a 160 °C por 1 h, os pesquisadores obtiveram um aumento no ângulo de contato (AC) de 28° para 128° e índices de refração de 1,23 e 1,36 para a superfície sem e com tratamento, respectivamente.

Em um dos trabalhos publicados por Zou et al. (2018), propriedades multifuncionais como superhidrofobicidade, elevada transparência, estabilidade térmica, flexibilidade e índice de refração ultra baixo foram estudadas. Utilizando TEOS em síntese sol-gel e n-H-perfluorooctiltrimetilsiloxano (POTS) como co-precursores, os melhores resultados foram obtidos com uma relação de 1:1 de TEOS:POTS, com ângulo de contato de 162° para lâminas de vidro, além de apresentarem excelente durabilidade e ângulo de contato dinâmico menor de 5°.

Lin et al. (2013) prepararam superfícies superhidrofóbicas com ângulo de contato > 160° utilizando TEOS e PMHS como precursores baseados no método sol-gel. Os pesquisadores relataram que a resistência à umidade aumentou com pós-tratamento da superfície com cetiltrimetiletóxissilano (CTMS). Ainda, a superfície passou de superhidrofóbica para superhidrofílica (AC = 0°) após um tratamento térmico a 600 °C.

Bonilla et al. (2014) produziram membranas porosas de PCL revestidas com sílica produzidas por síntese sol-gel de TEOS com o objetivo de acelerar a regeneração óssea. Após

a deposição de hidroxiapatita, o nanocompósito *core-shell* PCL@sílica mostrou maior biocompatibilidade quando comparado ao polímero isolado.

Castro et al. (2018) pesquisaram a aceleração nos mecanismos de regeneração óssea utilizando NPS revestidas com PCL. As NPS foram obtidas via sol-gel utilizando TEOS como precursor e solução de amônia como catalisador. As membranas foram produzidas por técnica de eletrodispersão, dissolvendo a PCL em uma solução de 2,2,2-trifluor etanol (TFE) e dodecil sulfato de sódio (DSS) e então adicionadas as NPS em razão em massa de 25:100, 50:100 e 75:100 de SiO₂:PCL, respectivamente. Os resultados mais promissores no que tange à resistência mecânica foram observados em nanocompósitos com relação 75:100 de SiO₂:PCL.

Zhu et al. (2008) utilizaram uma estrutura *core-shell* de PMMA@SiO₂ como enchimento em matriz de PVC com o objetivo de melhoramento nas propriedades térmicas e mecânicas. Os resultados mostraram uma resistência à tração de 21,4 MPa e 42,9 MPa para o PVC sem e com nanocompósitos, respectivamente.

Utilizando a técnica de eletrofiação, Gao et al. (2018) produziram microesferas e fibras de PMMA com o núcleo oco e a casca porosa que podem ser utilizadas em sistemas de separação água e óleo, obtendo ângulos de contato de até 153° quando aplicadas em superfície de aço inox modificadas com PDMS.

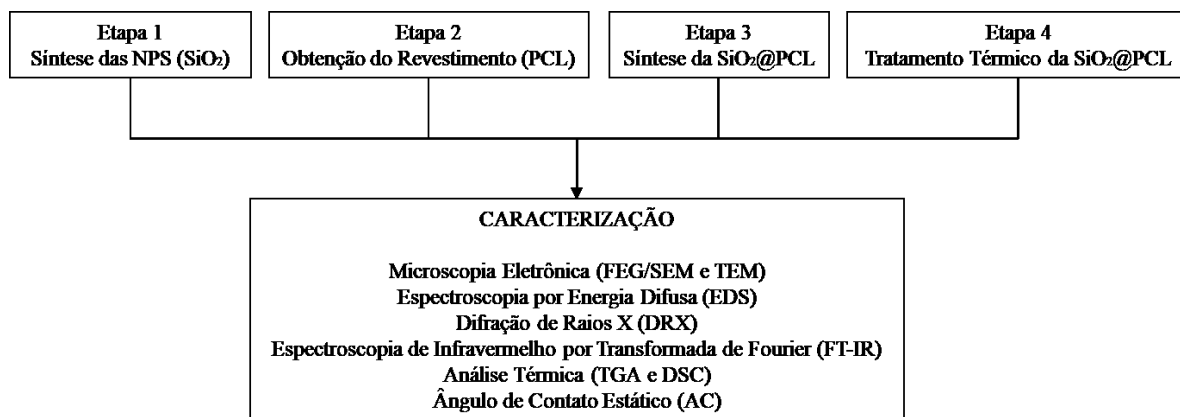
Neste sentido, o presente trabalho procura contribuir realizando um estudo sobre a molhabilidade de partículas hidrofóbicas de sílica revestidas com policaprolactona em meio aquoso. Isto substituiria a utilização de compostos químicos inflamáveis, tóxicos, caros e de difícil obtenção por água. Sob a ótica tecnológica isso é interessante pois a grande maioria das operações unitárias industriais utiliza água nos processos de produção.

Ainda, será realizado um tratamento térmico nas partículas revestidas com o objetivo de revelar a sílica e obter novamente a repelência de água. Isto permitiria que após a aplicação das partículas revestidas sob uma superfície, um tratamento térmico à baixa temperatura atuaria como gatilho para a exposição da sílica e suas propriedades hidrofóbicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção é apresentada a metodologia que foi utilizada no presente trabalho. A Figura 24 mostra um fluxograma das etapas desenvolvidas.

Figura 24 - Fluxograma de organização das atividades realizadas no presente trabalho.



Fonte: o autor (2019).

4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA VIA SOL-GEL

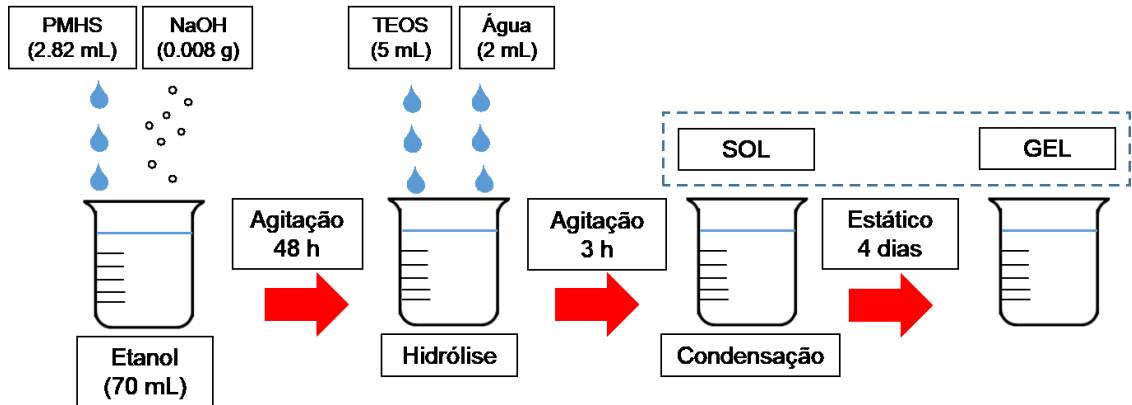
As nanopartículas de sílica (NPS) foram produzidas por rota sol-gel e os reagentes utilizados foram o tetraetilortosilicato (TEOS) com 98% de pureza e da marca Sigma-Aldrich, o polimetilhidrosiloxano (PMHS) com viscosidade de 15-40 mPa·s (20° C) da Sigma-Aldrich, hidróxido de sódio (NaOH) P.A. em pérolas da marca Fmaia e etanol P.A. da marca Dinâmica. O procedimento de síntese seguiu método adaptado de Yang et al. (2006).

Para a preparação das NPS foram gotejados 2,82 mL (2,8056 g) de PMHS em 70 mL de etanol em um béquer e então adicionados 0,008 g de NaOH e mantido em agitação constante à temperatura ambiente por 48 h para que o PMHS possa reagir com parte do etanol. Após este período, foram adicionados 5 mL (4,676 g) de TEOS e 2 mL de água deionizada, permanecendo sob agitação por mais 3 h. Nesta etapa da síntese o pH possui um valor igual a 8,4 o que está de acordo com o reportado por Innocenzi (2016).

Com a formação da fase sol, a solução é deixada sob forma estática em condições ambientes por um período de 4 dias até sua gelificação. O gel resultante é então colocado em estufa em temperatura de 80° C por 24 h para remoção de qualquer solvente remanescente. A

Figura 25 mostra uma representação esquemática da etapa de síntese das nanopartículas de sílica.

Figura 25 – Representação esquemática da síntese das nanopartículas de sílica via rota sol-gel.



Fonte: o autor (2018).

Como etapa final, o agora então xerogel é cominuído com auxílio de bastão e pistilo, lavado com água deionizada por 3 vezes e seco em estufa por 60 °C por 24 h.

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Química Geral da Universidade Comunitária da Região de Chapecó - UNOCHAPECÓ.

4.2 OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO - PCL

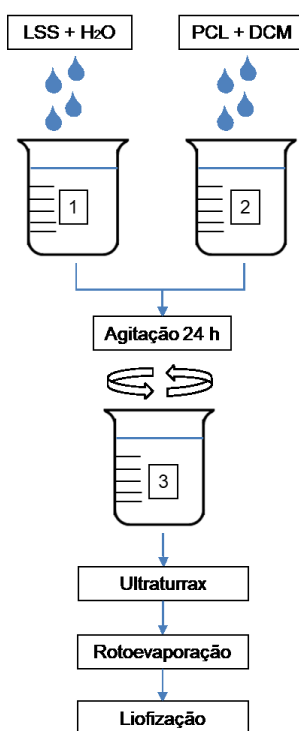
A obtenção do revestimento seguiu metodologia adaptada de Zanetti et al (2018) e foi dividida em uma fase aquosa e uma fase orgânica. Para a fase aquosa, foram adicionados 0,075 g de lauril sulfato de sódio (LSS) da marca Vetec em 20 mL de água destilada e então submetidos à agitação por 5 min para dissolução completa. Para a fase orgânica, adicionou-se 0,3 g de policaprolactona (PCL) da marca Sigma-Aldrich em 10 g de diclorometano (DCM), marca Sigma-Aldrich, em um béquer sob agitação durante 5 min para completa dissolução.

Logo após este procedimento, as duas soluções foram, então, misturadas em um terceiro béquer e mantidas sob agitação constante por 60 min. Após este período, a solução composta pelas fases aquosa e orgânica foi misturada vigorosamente em ultraturrax por 3 min e em seguida permaneceu em agitação em placa magnética por 24 h.

Após esta etapa, foram adicionados 0,1 g de trealose (Vetec) sob leve agitação por 5 min. Segundo Reis et al. (2006), isto auxilia a evitar possíveis alterações na suspensão e promove uma melhora na redispersão. A amostra foi então colocada em evaporador rotativo

(marca Quimis) a 40 °C por 30 min para completa remoção de qualquer solvente remanescente. A amostra foi então resfriada a uma temperatura de -80 °C por 60 min em congelador de temperatura ultra baixa (marca Panasonic, modelo MDF-U33V) e então submetida ao processo de liofização (liofizador marca LIOTOP, modelo L101) por 72 h em temperatura de -52 °C e pressão de 62 µHg. A Figura 26 mostra um fluxograma resumido da etapa da obtenção do revestimento.

Figura 26 – Obtenção do revestimento de policaprolactona.



Fonte: o autor (2019).

Para fins de apresentação dos resultados do presente trabalho, o revestimento foi simplesmente chamado de PCL.

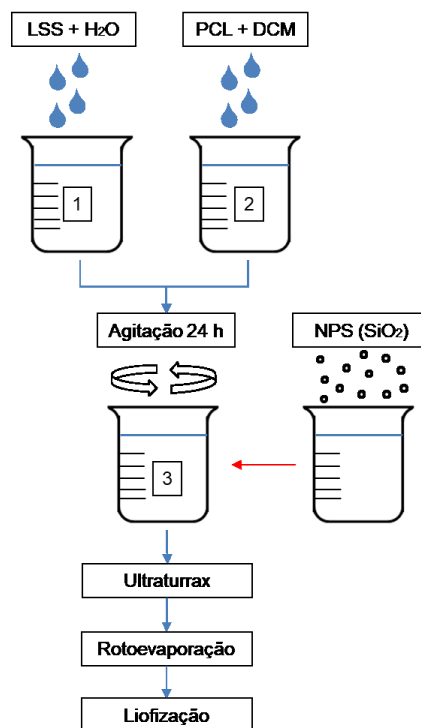
Esta etapa foi realizada no Laboratório de Química Geral da Universidade Comunitária da Região de Chapecó - UNOCHAPECÓ.

4.3 SÍNTESE DE NPS REVESTIDAS COM PCL (SiO₂@PCL)

Para avaliar o efeito da quantidade de NPS em relação à PCL, as razões em massa de 0,75:1, 1.5:1 e 3:1 de SiO₂:PCL foram utilizadas, respectivamente. Estes valores foram obtidos de metodologia adaptada de Liu et al. (2006) e Rashti et al. (2016).

À cada amostra foram adicionados 10 g de acetato de etila (marca Dinâmica) e 3 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) do fabricante Dinâmica com o objetivo de melhorar a dispersão das NPS em fase aquosa. Esta mistura é então mantida em agitação por 5 min e então adicionada na etapa de obtenção do revestimento (item 4.2). Uma representação esquemática do processo está descrita na Figura 27.

Figura 27 – Representação esquemática da procedimento para revestimento das NPS com PCL.



Fonte: o autor (2019).

No presente trabalho estas amostras receberam a nomenclatura de NPS-75, NPS-150 e NPS-300 para as quantidades de 0,75:1, 1,5:1 e 3:1 de SiO₂:PCL, respectivamente.

4.4 TRATAMENTO TÉRMICO DO SiO₂@PCL

Esta etapa possui como objetivo avaliar as propriedades do material após um tratamento térmico de 100 °C durante 60 min. Este incremento de temperatura funciona como um “estímulo térmico”, permitindo que as partículas de sílica sejam expostas, revelando, assim, suas propriedades hidrofóbicas.

Neste procedimento foram utilizadas as amostras revestidas conforme descrito na seção 4.3. Para fins de identificação, após o tratamento térmico foram dadas as nomenclaturas de NPS-75T, NPS-150-T e NPS-300T para as razões em massa de 0,75:1, 1,5:1 e 3:1 de SiO₂:PCL, respectivamente.

4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS

Para avaliação das propriedades físicas e químicas serão empregadas diversas técnicas de caracterização, dentre as quais: Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo (FEG), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Análise de Ângulo de Contato Estático (AC).

4.5.1 Microscopia Eletrônica por Emissão de Campo – FEG/SEM

A técnica de microscopia eletrônica por emissão de campo foi empregada para avaliar a morfologia, a dimensão e a distribuição das partículas. Esta técnica consiste na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com o feixe incidente, resultando em micrografias que permitem identificar os detalhes morfológicos da superfície. Ainda, a análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi realizada com o objetivo de verificar de forma semi-quantitativa a presença dos elementos remanescentes após a realização das sínteses.

As amostras foram depositadas sob a forma de pó em fita de carbono em *stub* de alumínio com posterior recobrimento com ouro. O resultado desta análise permite verificar possível aglomeração de material após a síntese e seu comportamento quando da aplicação do tratamento térmico. O microscópio utilizado neste ensaio é da marca JEOL modelo JSM-6701F *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FEG).

Os ensaios foram realizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis - SC.

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão – TEM

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para avaliar a morfologia e dimensão das nanopartículas, assim como a presença de aglomerados. Associada à técnica difração de elétrons, é possível identificar pontualmente fases amorfas e cristalinas.

A técnica consiste em um feixe de elétrons que é emitido em direção a uma quantidade muito pequena de amostra. Os elétrons transmitidos que interagem com a amostra formam uma imagem em uma tela fluorescente e então é repassada para um dispositivo de captura via computador.

As amostras foram dispersas em um béquer com água destilada e sonicadas por 30 s. Com o auxílio de uma pipeta, uma gota desta solução foi depositada em *grid* 200# e então seco por 24 h antes da realização do ensaio. O equipamento utilizado é da marca JEOL modelo JEM-2100 TEM 200 kV *Transmission Electron Microscope* (TEM).

Os ensaios foram realizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis - SC.

4.5.3 Difração de Raios X – DRX

A técnica de difração de raios X foi empregada para avaliar a presença de fases cristalinas e amorfas das amostras.

Esta técnica está fundamentada na incidência de radiação de raios X em uma amostra e na avaliação dos padrões de interferência gerados entre os feixes de raios X difratados pelas amostras. Pequenas variações na organização das estruturas cristalinas ou na composição química incorrerão em mudanças significativas nos padrões de difração dos raios X.

As amostras foram depositadas no porta amostras do equipamento sob a forma de pó. O difratograma foi obtido no intervalo de 2θ (tetha) de 1,5 à 80,0 com velocidade de varredura de 5°/min. O ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicações Nanotecnológicas na Construção Civil (NanoTec) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis - SC.

4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi empregada com o objetivo de avaliar a presença de grupos funcionais com caráter hidrofóbico e hidrofílico. Ainda, a presença de bandas características para estes grupos permite, juntamente com a medida do ângulo de contato, verificar o possível comportamento de molhabilidade das partículas.

As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) e as análises realizadas em intervalos de número de onda entre 4000 cm^{-1} e 500 cm^{-1} por refletância total atenuada (ATR) e incerteza de medição de $1,6\text{ cm}^{-1}$. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies modelo Cary 600 *Series FTIR Spectrometer*.

Os ensaios foram realizados na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis - SC.

4.5.5 Termogravimetria e Calorimetria Diferencial Exploratória – TGA e DSC

Para a avaliação das propriedades térmicas, como perda de massa, temperatura de transição vítrea e outros eventos térmicos, foram utilizadas técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Estes ensaios permitem conhecer o comportamento do material em função do incremento da temperatura.

A análise de TGA foi feita em analisador termogravimétrico marca Shimadzu, modelo TGA 50, conduzida até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando atmosfera inerte de nitrogênio de alta pureza com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A curva de DSC foi obtida através de calorímetro exploratório diferencial da marca Shimadzu, modelo DSC 50 com ensaio conduzido da temperatura ambiente à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera inerte de nitrogênio de alta pureza com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Polímeros - LPol da Universidade de Caxias do Sul – UCS situada na cidade de Caxias do Sul-RS e na Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina em Florianópolis - SC.

4.5.6 Ângulo de Contato Estático – AC

Com o objetivo de avaliar a molhabilidade das nanopartículas foi realizado ensaio de medida do ângulo de contato estático. O ensaio de AC consiste na deposição de uma pequena gota (2 μ l) de água destilada sob uma superfície. Com o auxílio de um goniômetro marca Ramé-Hart modelo 250, o ângulo de contato foi medido a partir do centro da gota até a interface líquido-vapor.

Foram utilizadas lâminas de vidro de 26 \times 76 mm da marca Precision como suporte para análise do ângulo de contato. As lâminas foram lavadas com água destilada e detergente neutro em lavadora ultrasônica por 5 min. Em seguida, este material de suporte foi enxaguado com água destilada em abundância e então receberam uma nova lavagem com uma solução 0,2 M de HCl. As lâminas foram então enxaguadas novamente com água destilada e secas em estufa à 60 °C por 2 h. Após a etapa de limpeza do suporte, as amostras revestidas (NPS-75, NPS-150 e NPS-300) e a referência (PCL) foram dispersas em água destilada em temperatura ambiente e depositadas sobre as lâminas sob a forma de *spray* até a formação de uma camada uniforme e secagem em temperatura ambiente por 24 h. A mesma metodologia foi adotada para as amostras revestidas que passaram por tratamento térmico (NPS-75T, NPS-150T e NPS-300T), com as lâminas de vidro posteriormente colocadas em estufa à 100 °C por 60 min. Devido ao elevado caráter hidrofóbico da amostra de referência (NPS), esta foi preparada aplicando-se uma fina camada da fase gel sobre a lâmina de vidro com posterior secagem em estufa à 60 °C por 24 h.

O ângulo de contato foi então medido a partir da deposição de até 5 gotas em posições diferentes de cada lâmina. Para cada gota foram realizadas 10 medidas de ângulo de contato em um intervalo de 10 s com o objetivo de avaliar a estabilidade dos valores em função do tempo. O valor do ângulo de contato é a média dos resultados seguidos de seu desvio padrão.

A verificação do ângulo de contato estático foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados da síntese e caracterização física e química das nanopartículas de sílica (NPS), do revestimento (PCL) e das nanopartículas de sílica revestidas antes (NPS-75, NPS-150 e NPS-300) e após o tratamento térmico (NPS-75T, NPS-150T e NPS-300T). A NPS e a PCL são amostras consideradas como referência (branco).

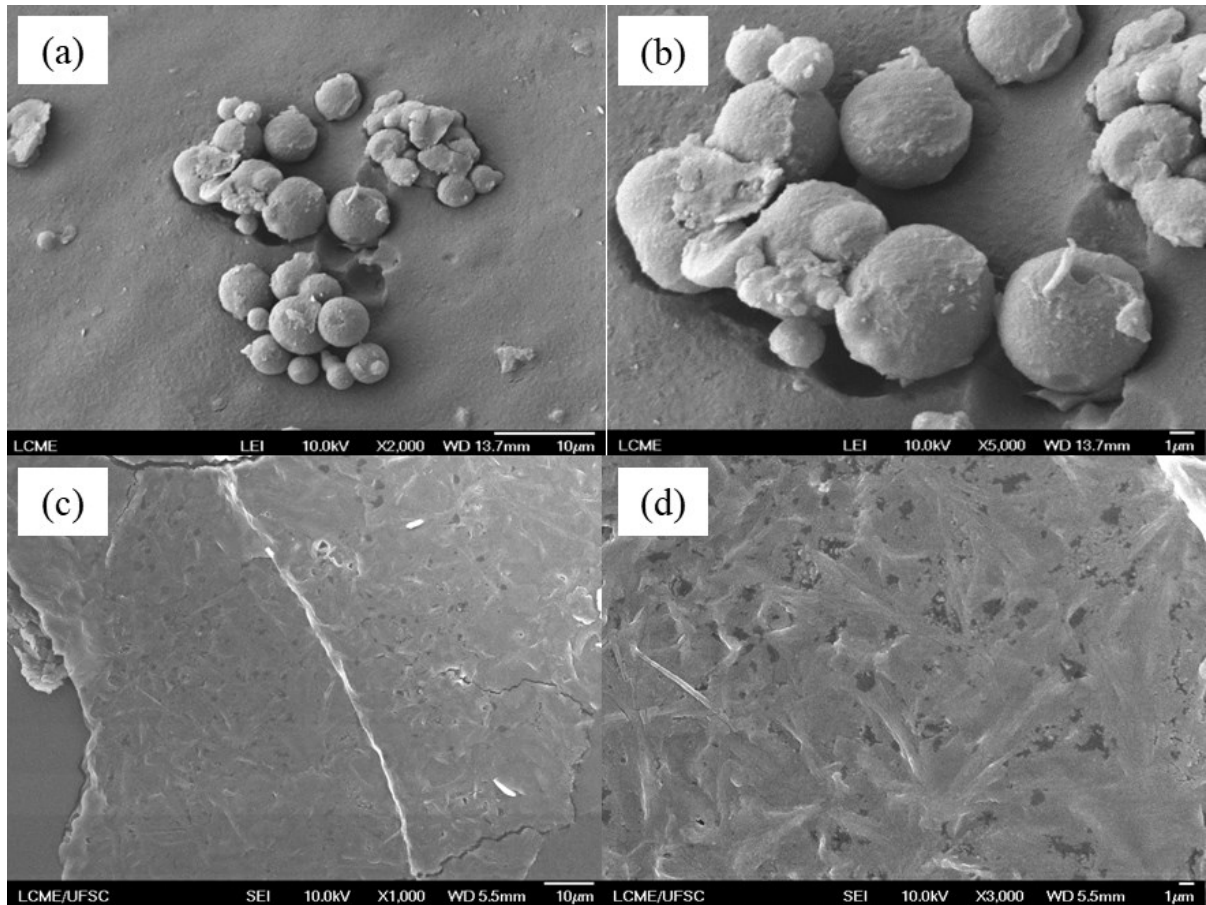
Com o objetivo de valorizar as informações obtidas na parte experimental deste trabalho, nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações em função dos padrões (NPS e PCL), das razões máximas e mínimas entre $\text{SiO}_2@PCL$ (NPS-75 e NPS-300) e de forma comparativa antes e após o tratamento térmico para as NPS-300 e NPS-300T.

Os resultados não apresentados nessa seção estão disponíveis nos apêndices do presente trabalho.

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR EMISSÃO DE CAMPO – FEG/SEM

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo para as NPS revelaram a formação predominante de aglomerados esféricos de sílica, conforme demonstrado nas Figuras 28 (a) e (b). Esta formação é esperada devido ao crescimento das nanopartículas de sílica por rota sol-gel em meio básico conforme reportado por Iler (1979) e Innocenzi (2016), onde as partículas maiores crescem às custas das menores pelo mecanismo de Ostwald. Desta forma, estes aglomerados de dimensões micrométricas da ordem de 5 μm são formados por nanopartículas de sílica, que podem ser observadas por técnica de microscopia de transmissão. As Figuras 28 (c) e (d) mostram as micrografias para a PCL, nas quais observa-se uma boa homogeneidade do material.

Figura 28 – Análises micrográficas obtidas por FEG/SEM para (a) e (b) aglomerados de partículas de sílica e (c) e (d) para a o revestimento das partículas.

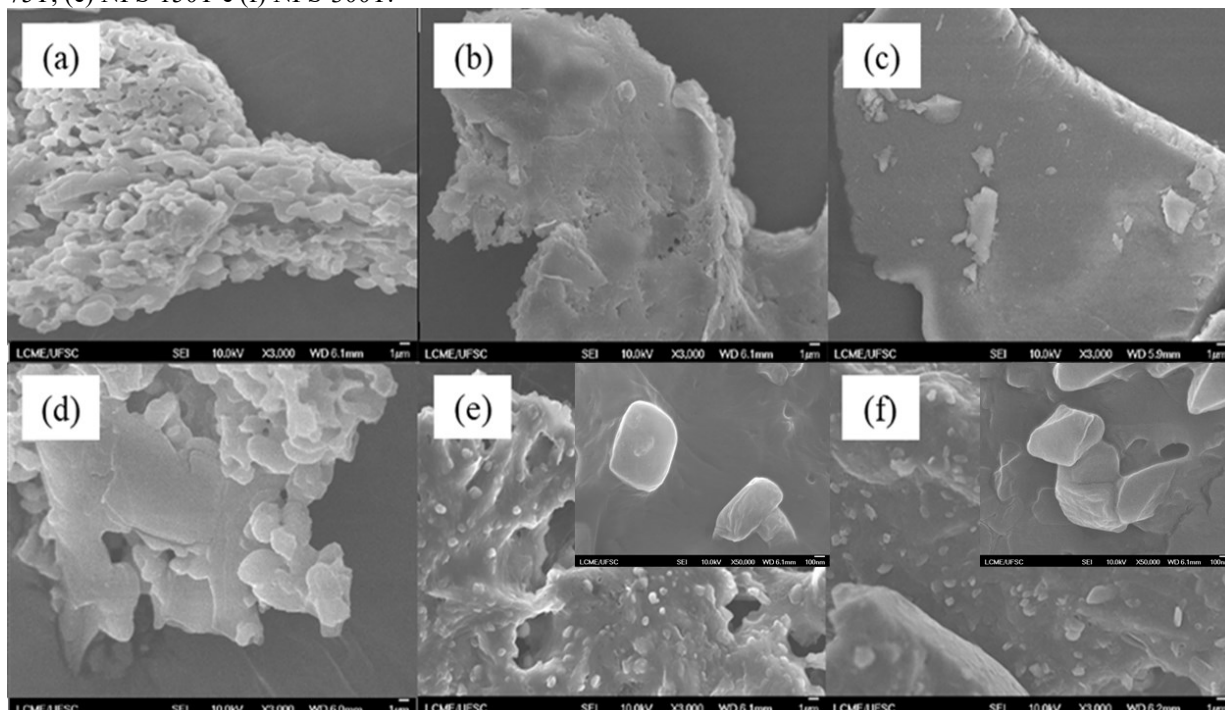


Fonte: o autor (2019).

A Figura 29 mostra as micrografias de FEG/SEM para as amostras (a) NPS-75, (b) NPS-150 e (c) NPS-300. Observa-se que não são encontradas partículas de sílica na superfície da amostra, o que corrobora com a tese de que o revestimento de PCL recobriu as NPS permitindo que estas possam ser dispersas em água.

Contudo, após a realização de tratamento térmico à 100 °C por 60 min, somente as amostras NPS-150T e NPS-300T revelam partículas de sílica (confirmado por EDS) conforme pode ser observado nas Figuras 29 (e) e (f), respectivamente. Os *inserts* mostram a magnificação da imagem, detalhando a morfologia e a dimensão das partículas, com tamanho aproximado de 3 µm de comprimento para estes aglomerados.

Figura 29 - Análises micrográficas obtidas por FEG/SEM para: (a) NPS-75, (b) NPS-150, (c) NPS-300, (d) NPS-75T, (e) NPS-150T e (f) NPS-300T.

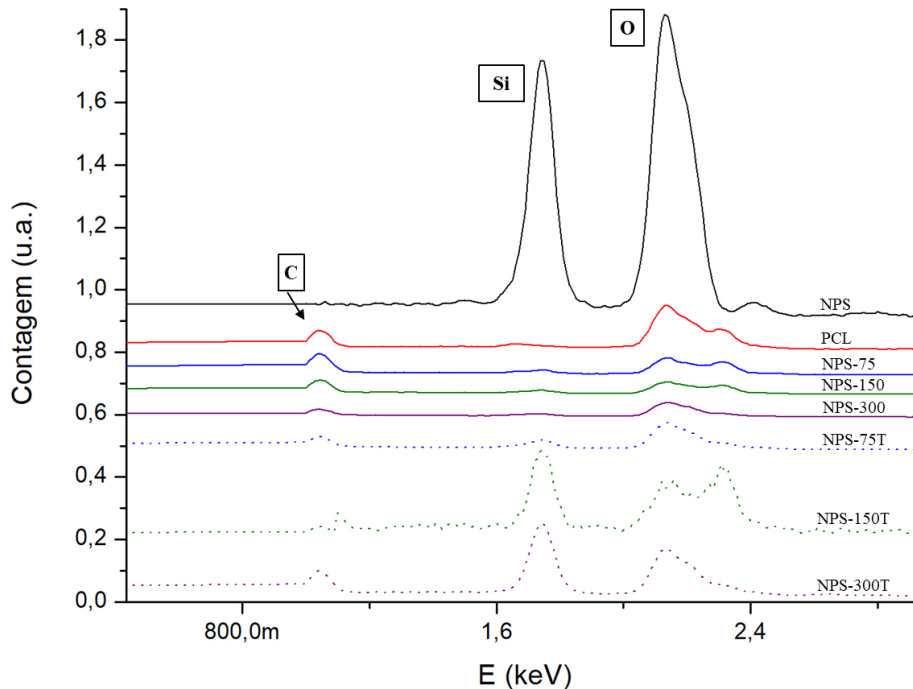


Fonte: o autor (2019).

A amostra NPS-75T (Figura 29 (d)) não revelou as partículas de sílica após tratamento térmico. Isso pode ser explicado devido à baixa quantidade de NPS em relação ao revestimento. Aliada às outras técnicas de caracterização, a microscopia demonstra que apenas elevadas relações de $\text{SiO}_2@\text{PCL}$ permitem a revelação das partículas de sílica após um tratamento térmico.

O resultado das análises de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) é mostrado na Figura 30. Por se tratar de uma técnica semi-quantitativa, foi utilizada com o objetivo de identificar os elementos químicos presentes nas partículas revestidas antes e após o tratamento térmico, corroborando com os resultados micrográficos.

Figura 30 – Espectro de EDS obtido para a NPS, PCL e para as partículas revestidas, antes e após o tratamento térmico.



Fonte: o autor (2019).

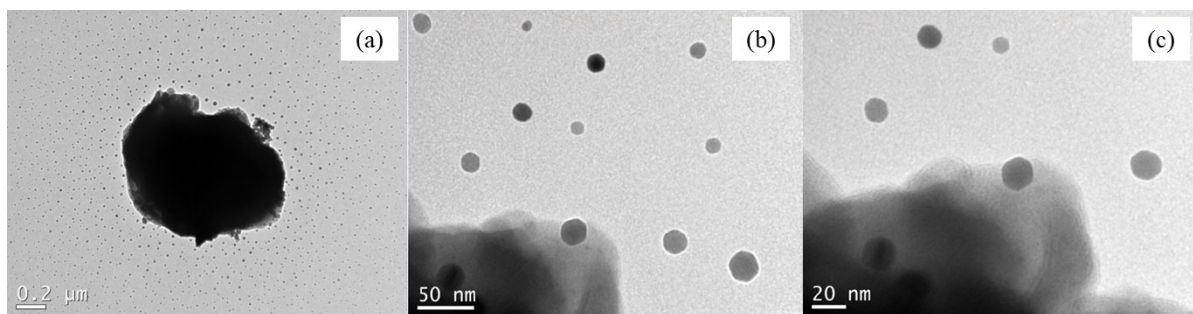
É possível identificar que as amostras revestidas suprimem o pico referente ao silício, que está associado à presença da sílica nas amostras revestidas. Isto é positivo no sentido de melhora da molhabilidade em meio aquoso deste material. Após o tratamento térmico, as amostras NPS-150T e NPS-300T voltam a apresentar um pico referente à sílica, o que é um indicativo de que este tipo de mecanismo de gatilho apresenta bom resultado no sentido de revelar a sílica para estas relações de $\text{SiO}_2@\text{PCL}$. O espectro de EDS da amostra NPS-150T apresenta uma sobreposição de picos para o sinal do SiO_2 e que está de acordo com o espectro da PCL. Isto não ocorre para a amostra NPS-300T, o que significa que após o tratamento esta apresenta maior quantidade de sílica que foi exposta pela ação térmica.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO – TEM

Com a utilização de microscopia eletrônica de transmissão é possível identificar aglomerados de partículas de sílica circundados por nanopartículas hexagonais da ordem de 20 nm. Mesmo que a sílica seja tipicamente amorfa, estas nanopartículas hexagonais são cristalinas

e podem ser detectadas por técnica de difração de elétrons acoplada ao TEM 200 kV. Isto é importante, pois para as partículas revestidas estas nanopartículas cristalinas podem atuar como indicadores de eficiência do tratamento térmico. As Figuras 31 (a) a (c) mostram as imagens obtidas por TEM 200 kV para as NPS.

Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as NPS. Em (a) um aglomerado e em (c) o detalhe da morfologia hexagonal das nanopartículas.

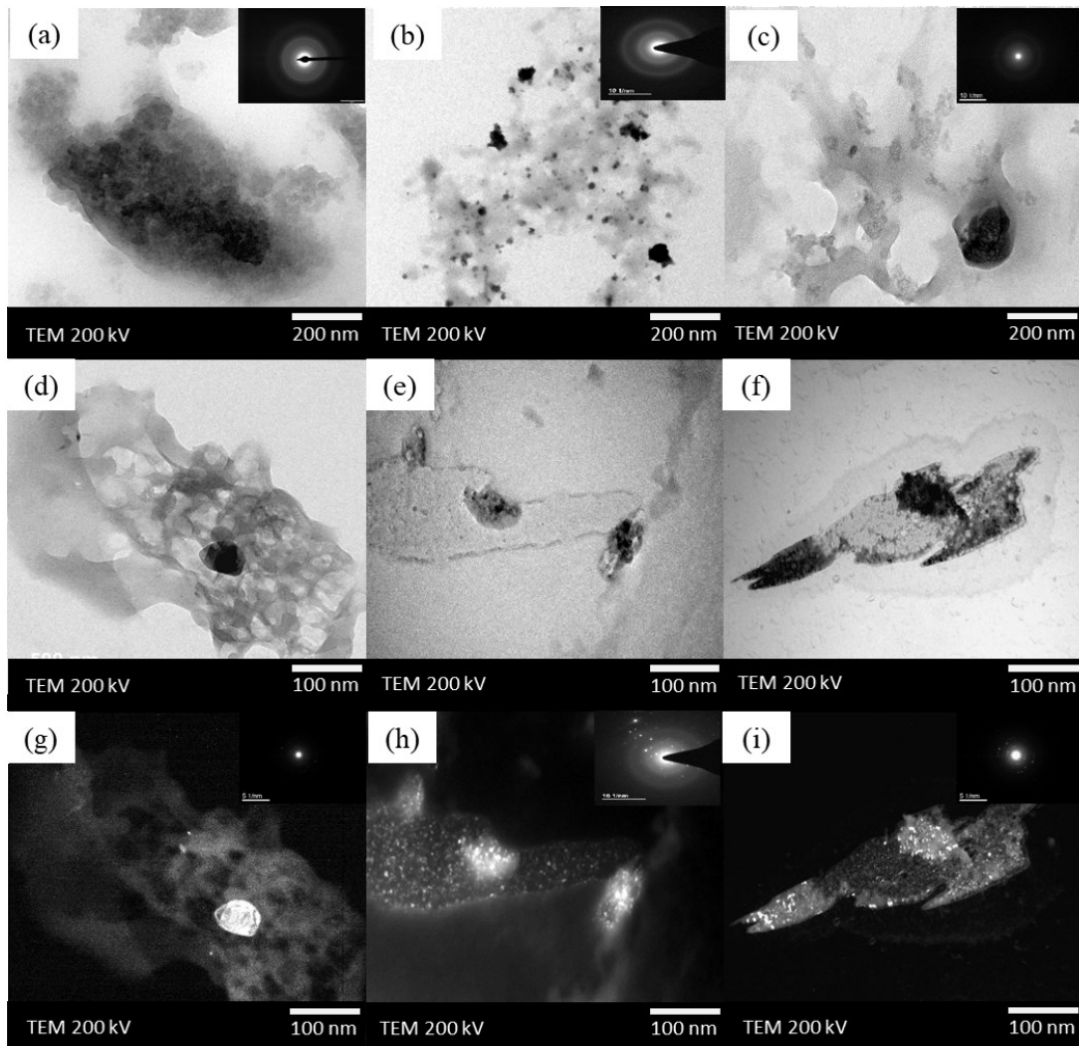


Fonte: o autor (2019).

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão obtidos para as partículas revestidas mostram uma diferença significativa em sua morfologia quando comparadas antes e após a realização do tratamento térmico. O revestimento por PCL está presente em todo o aglomerado para as três relações de SiO₂@PCL (NPS-75, NPS-150 e NPS-300). Com o tratamento térmico esse revestimento acaba fundindo e revela as partículas de sílica. Porém, isso só ocorre para as NPS-150T e NPS-300T, que possuem as maiores relações SiO₂@PCL.

As Figuras 32 (a) à (c) mostram as NPS-75, NPS-150 e NPS-300, respectivamente, sem a realização do tratamento térmico. Partículas de sílica revestidas podem ser identificadas na Figura 32(c), com dimensão de aproximadamente 200 nm (0,2 μm), o que está de acordo com a amostra de referência (Figura 31(a)). Nos *inserts* destas figuras a técnica de difração de elétrons não identificou a presença de cristalinidade em qualquer ponto das amostras. As micrografias obtidas após a realização do tratamento térmico são mostradas nas Figuras 32 (d) à 32 (f) para as amostras NPS-75T, NPS-150T e NPS-300T, respectivamente. Nesta mesma ordem, as Figuras 32 (g) à (i) mostram os resultados obtidos aplicando a técnica de campo escuro (*dark field*) e de difração de elétrons (nos *inserts*).

Figura 32 - Microscopia eletrônica de transmissão para: (a) NPS-75; (b) NPS-150; (c) NPS-300; (d-g) NPS-75T; (e-h) NPS-150T e (f-i) NPS-300T.



Fonte: o autor (2019).

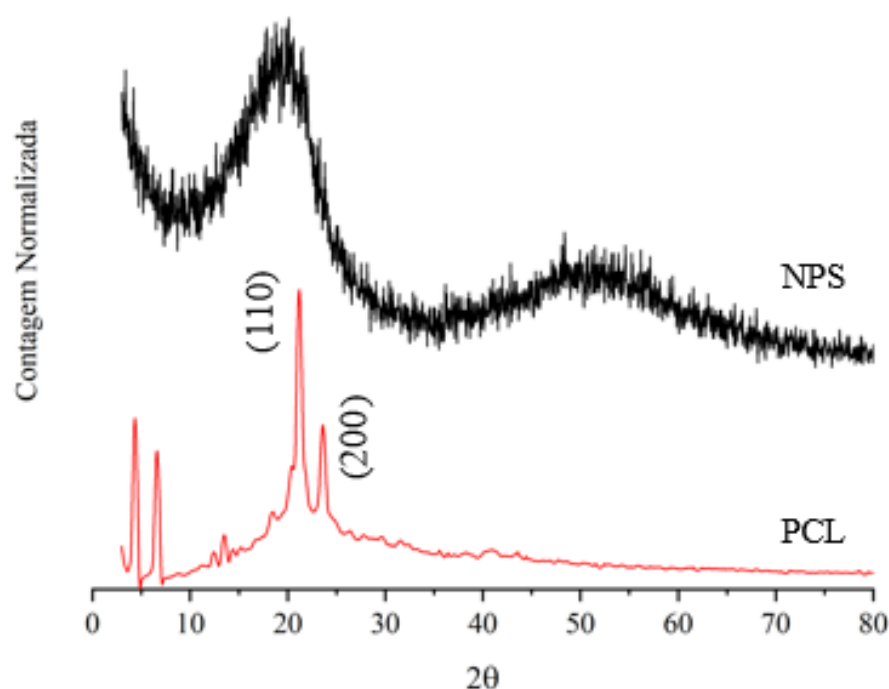
Os resultados obtidos pela técnica de microscopia eletrônica com campo escuro demonstram que após o tratamento térmico é possível identificar partículas nanométricas cristalinas, que estão associadas à presença da sílica, o que está de acordo com a difração de elétrons. Entretanto, somente as amostras NPS-150T e NPS-300T apresentam estas características. Estes resultados associados às outras caracterizações corroboram com o fato de que somente quantidades elevadas de sílica são reveladas após um tratamento térmico.

5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

A Figura 33 mostra os difratogramas para as NPS e para a PCL. O resultado para as NPS é característico para sílica amorfa. A existência de uma região larga em torno de $2\theta = 22^\circ$ (JCPDS 29-0085) está associada à presença das nanopartículas cristalinas (Figura 31(c)). Wang et al. (2012) e Nandanwar et al. (2015) reportaram em seu trabalho a mesma ocorrência desta larga banda para a sílica amorfa.

O difratograma para a PCL revela a presença de um material semi-cristalino com picos em $2\theta = 22,8^\circ$ e $24,2^\circ$, correspondendo aos planos ortorrômnicos (110) e (200), respectivamente. Os resultados estão de acordo com os obtidos por Balu et al. (2011).

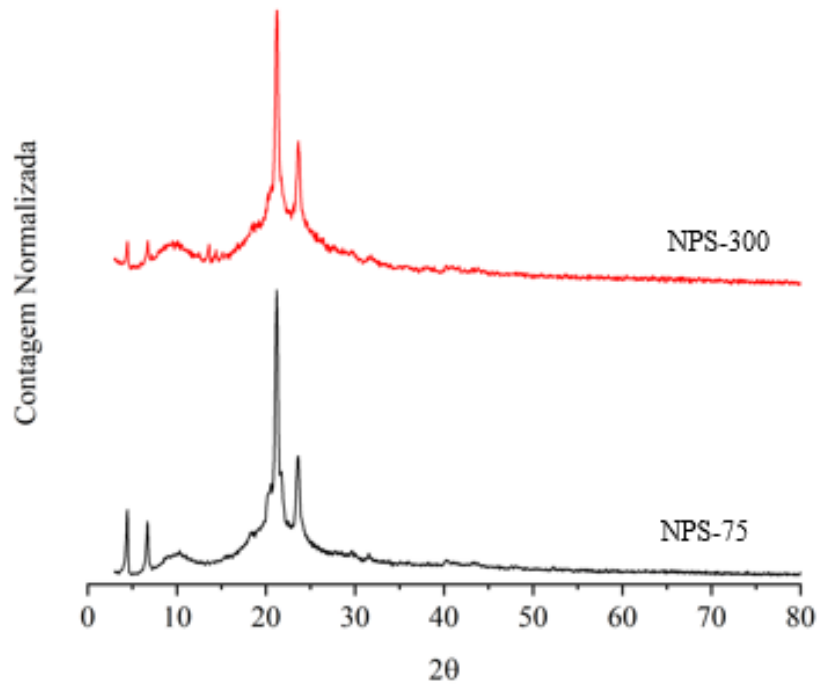
Figura 33 - Difratograma para as NPS e para a PCL.



Fonte: o autor (2019).

Para as partículas revestidas é observado um sensível alargamento dos picos de difração com o aumento da quantidade de sílica (Figura 34). Este resultado é esperado, uma vez que as NPS apresentam um difratograma tipicamente amorfo e mostra que, mesmo aumentando consideravelmente a quantidade de sílica, a PCL ainda está revestindo boa parte desta. No apêndice A e B encontra-se os difratogramas para as NPS-75T e as NPS-150 e NPS-150T, respectivamente.

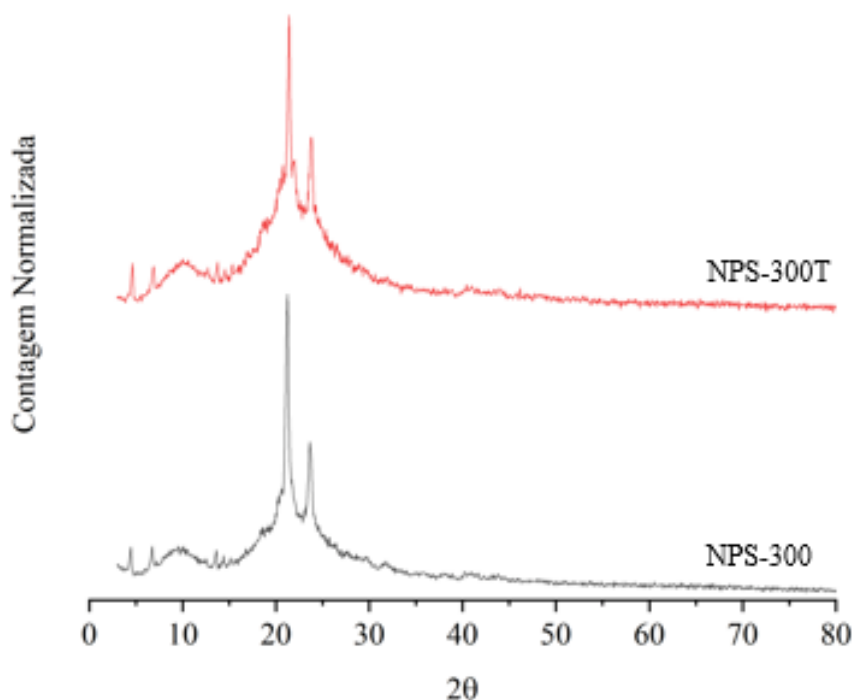
Figura 34 – Difratogramas para as amostras NPS-75 e NPS-300.



Fonte: o autor (2019).

Após a realização de um tratamento térmico (amostra NPS-300T), observa-se uma sensível redução na intensidade e aumento da largura dos picos associados à PCL (22,8° e 24,2°, respectivamente). Isto é um indicativo de que as NPS podem ser reveladas com um tratamento térmico (Figura 35), o que corrobora com as micrografias apresentadas nas Figuras 32 (d) à (i).

Figura 35 – Difratomogramas para as amostras NPS-300 e NPS-300T.



Fonte: o autor (2019).

Com a utilização da equação de Scherrer (SCHERRER, 1918) é possível verificar que há uma sensível redução no tamanho médio de cristalito conforme aumenta-se a relação $\text{SiO}_2@\text{PCL}$, devido principalmente à presença da sílica. Esta redução também é identificada comparando-se as partículas revestidas após a realização do tratamento térmico (Tabela 2).

Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer.

Amostra	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
NPS	4,17
PCL	33,81
NPS-75	32,91
NPS-150	32,15
NPS-300	30,33
NPS-75T	30,12
NPS-150T	30,37
NPS-300T	26,68

Fonte: o autor (2019).

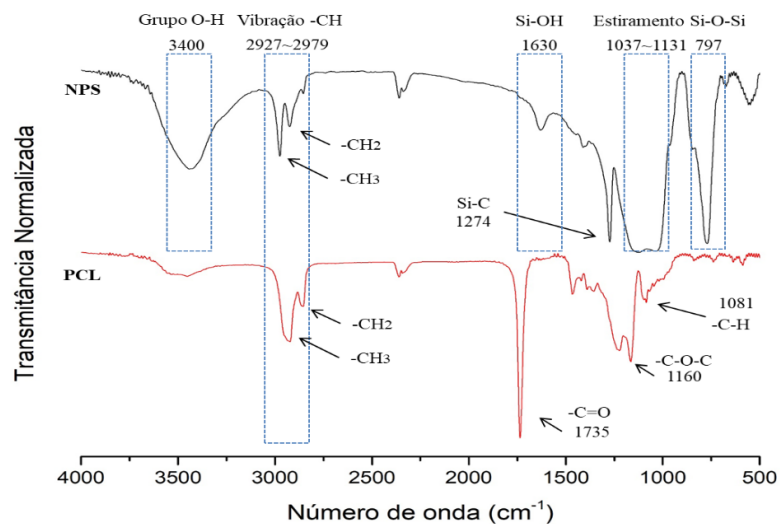
Isto demonstra que ocorre uma diminuição no tamanho médio dos cristalitos à medida que se aumenta a quantidade de sílica e após realização do tratamento térmico, o que está de acordo quando é realizada uma comparação com os padrões NPS e PCL.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

O resultado para a espectroscopia de infravermelho das NPS (Figura 36) exibe forte absorção em 797 cm^{-1} e entre 1037 cm^{-1} e 1131 cm^{-1} e estão associadas ao estiramento dos grupos Si - O - Si. A banda em 1274 cm^{-1} é típica para a ligação covalente Si - C, indicando que o PMHS possui este tipo de ligação com as partículas de sílica. As bandas com valores entre 2927 cm^{-1} e 2979 cm^{-1} correspondem às ligações C - H e estão associadas à hidrofobicidade da sílica. O pico de absorção em 3400 cm^{-1} quando acompanhado do modo vibracional em 1630 cm^{-1} referente ao grupo silanol está associado à molhabilidade do composto. Isso é importante, pois é possível prever o comportamento em termos de repelência de acordo com a intensidade destas bandas. Os resultados estão de acordo com o exposto por Lin et al. (2013), que sintetizou nanopartículas de sílica utilizando TEOS e PMHS como precursores utilizando NaOH como catalisador.

As interações moleculares da PCL são mostradas na Figura 36. Como este material foi utilizado como revestimento da NPS, o principal indicador de sua presença é a vibração típica da carbonila em 1735 cm^{-1} .

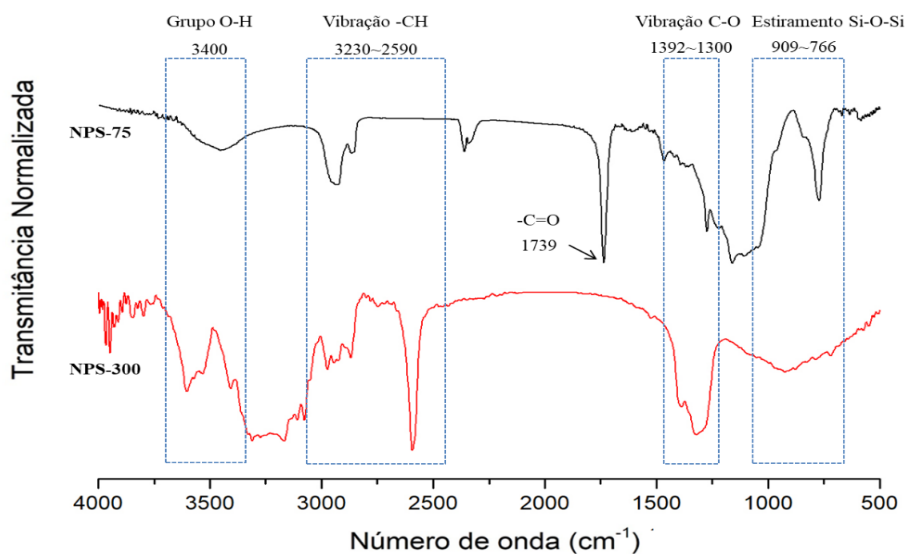
Figura 36 – Espectro de infravermelho para as NPS e a PCL.



Fonte: o autor (2019).

Comparando-se as diferentes concentrações de $\text{SiO}_2@\text{PCL}$, observa-se que para a amostra NPS-75 ocorre supressão das vibrações O - H, CH_2 e CH_3 em 3400 cm^{-1} e entre $2927\text{--}2979\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Ainda, ocorre o aparecimento do grupo carbonila ($\text{C} = \text{O}$) em 1739 cm^{-1} , demonstrando a presença da PCL na amostra, conforme a figura 37.

Figura 37 – Espectro de infravermelho para NPS-75 e NPS-300.

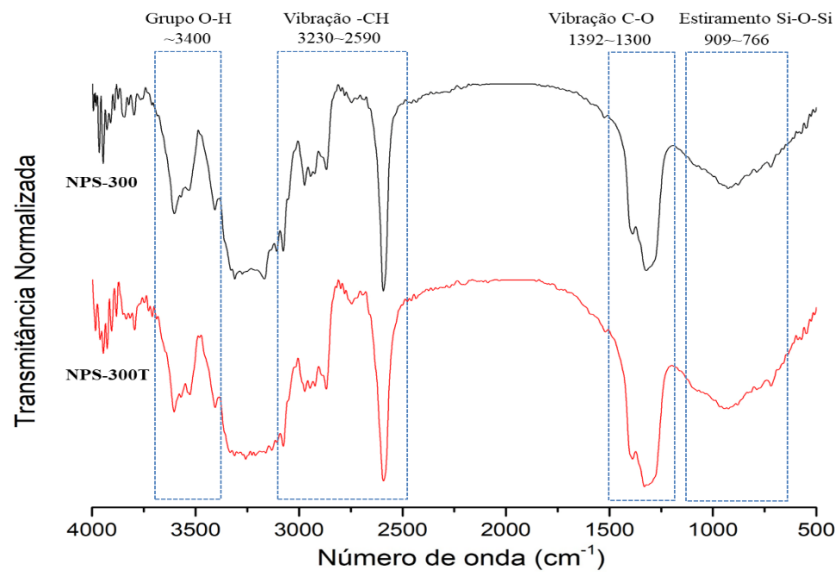


Fonte: o autor (2019).

Por outro lado, aumentando-se a quantidade de sílica (NPS-300), as vibrações dos grupos CH₂ e CH₃ também estão presentes (3230 cm⁻¹ e 2590 cm⁻¹), mas os espectros mostram um alargamento quando comparado com a NPS (Figura 36), o que está associado à mistura entre SiO₂@PCL.

Para os espectros de infravermelho não foram encontradas mudanças significativas após a realização do tratamento térmico, conforme mostrado na Figura 38. Isto demonstra que as vibrações características para a NPS estão sobrepostas pela PCL mesmo após um incremento na temperatura. Os espectros para a NPS-75T e NPS-150 e NPS-150T estão disponíveis no apêndice C e D, respectivamente.

Figura 38 – Espectro de infravermelho para NPS-300 e NPS-300T.



Fonte: o autor (2019).

Na prática, isso significa que os grupos associados à elevada hidrofobicidade da sílica foram suprimidos a ponto de permitir que as partículas revestidas possuam uma melhora em sua molhabilidade em água. Após a realização de um tratamento térmico ocorre um pequeno incremento na repelência de água (aumento do AC) quando comparada com a mesma amostra sem o tratamento térmico, ou seja, para os parâmetros utilizados no presente trabalho não é possível obter os valores de ângulo de contato estático similares à amostra padrão (NPS).

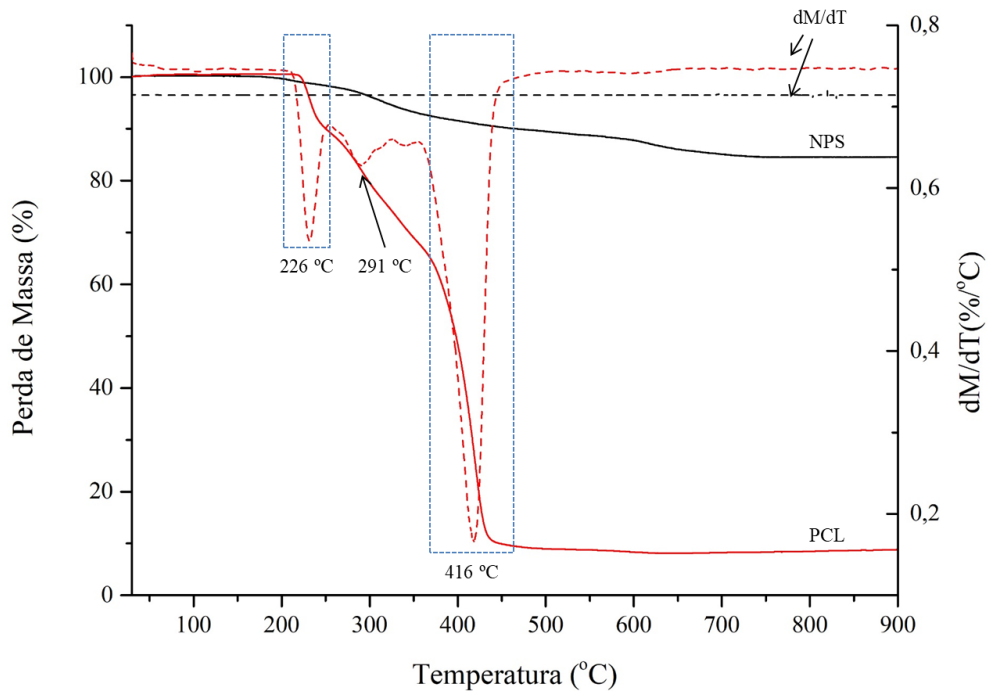
5.5 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS - TGA

A Figura 39 mostra o diagrama de perda de massa em função da temperatura para as NPS e para a PCL. De acordo com os resultados obtidos, ocorre uma perda de massa de 15,43 % para a NPS no intervalo de temperatura compreendido entre 200 °C e 800 °C. Isto está associado principalmente a reações de termo degradação do éster TEOS até uma temperatura de 730 °C.

Para a PCL, são identificados dois eventos térmicos principais. O primeiro ocorrendo em 226 °C com uma perda de massa de 11,31 %, e o segundo em uma temperatura de 416 °C, com uma perda de massa de 57,9 % e estão associados à degradação térmica do polímero. O valor total de perda de massa para a PCL é de 91,26 %. Estes valores mostram a boa estabilidade térmica da partícula de sílica e do revestimento até uma temperatura próxima a 200 °C. Esta

informação demonstra que um tratamento térmico a 100 °C não promove degradação tanto na NPS quanto na PCL, mas devido à sua T_m é o suficiente para que o polímero funda e assim revele as partículas de sílica. Esta parcela de PCL que entrou em fusão também possui partículas de sílica que em tese podem ser reveladas conforme o polímero degrada.

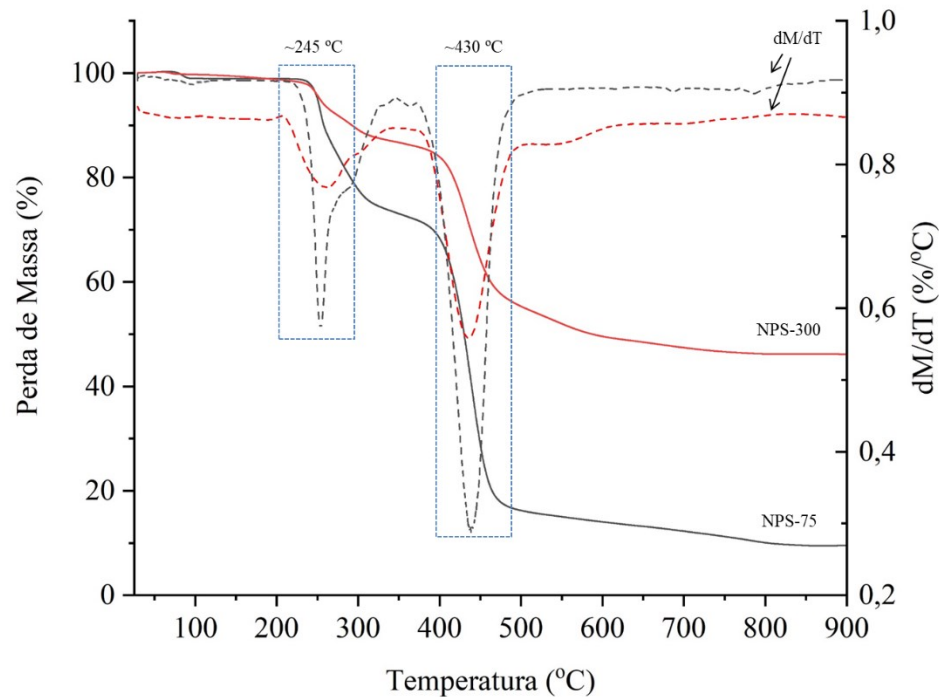
Figura 39 – Termograma de perda de massa para NPS e PCL.



Fonte: o autor (2019).

A análise termogravimétrica para a NPS-75 e NPS-300 mostra uma perda de massa total de 90,5 % e 53,83 %, respectivamente. Isto demonstra que à medida que se aumenta a relação $SiO_2@PCL$, ocorre significativa redução na perda de massa (Figura 40). Para as partículas revestidas observa-se ainda que a primeira decomposição (em torno de 245 °C) é dada em pelo menos duas etapas, pois possui dois picos sobrepostos (ombro) na derivada da curva. Isto está associado principalmente à presença de fases cristalinas na PCL. A perda de massa total para a amostra NPS-150 foi de 63,43 % e seu termograma está disponível no apêndice F.

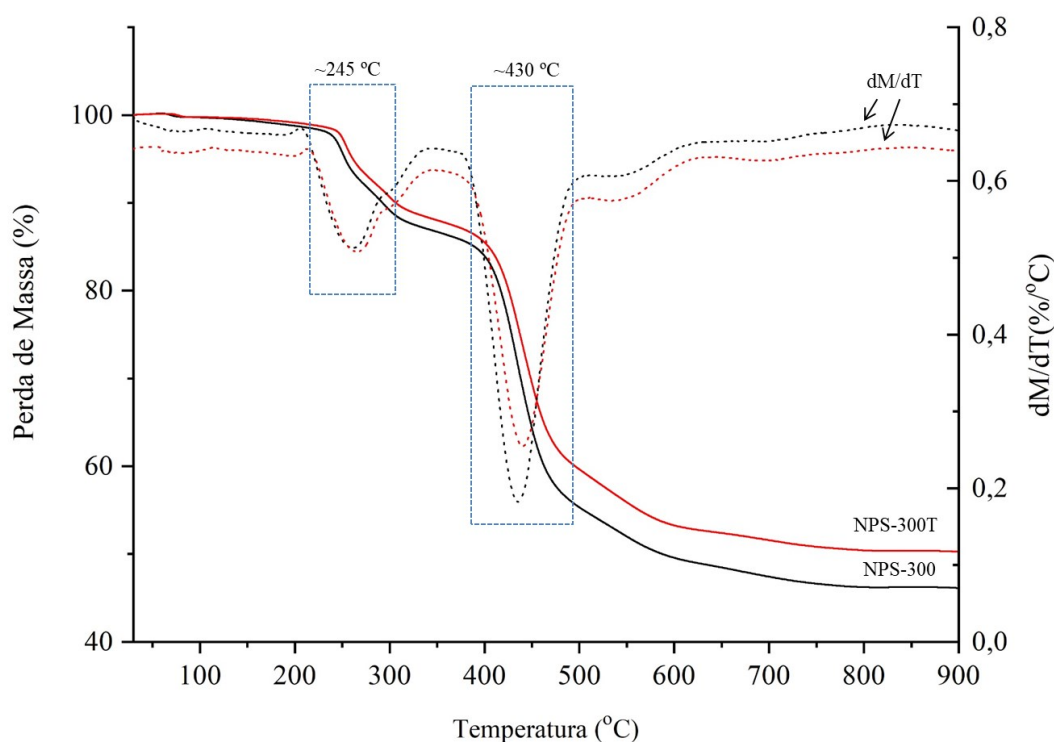
Figura 40 – Termograma de perda de massa para NPS-75 e NPS-300.



Fonte: o autor (2019).

As partículas revestidas NPS-300 e NPS-300T apresentaram perda de massa da ordem de 53,83 % e 49,69 %, respectivamente (Figura 41). Não foram identificadas diferenças significativas nas curvas de TGA e DTG até uma temperatura de 200 °C. Isso significa que a realização de um tratamento térmico com o objetivo de revelar as partículas de sílica não altera as propriedades térmicas do material. Quando comparada com a PCL, observa-se um aumento nas temperaturas dos eventos térmicos principais (245 °C e 430 °C, respectivamente) para as amostras revestidas NPS-75 e NPS-300. Isto demonstra que a sílica tem papel ativo no comportamento térmico do revestimento. A perda de massa total para as amostras NPS-75T (Apêndice E) e NPS-150T (Apêndice F) foi de 80,37 % e 51,42 %, respectivamente.

Figura 41 – Termograma de perda de massa para NPS-300 e NPS-300T.



Fonte: o autor (2019).

Não há perda de massa das partículas revestidas até uma temperatura de 200 °C e os picos apresentados nas caracterizações não sofreram deslocamentos significativos em termos de temperatura de início e término de evento térmico (*onset* e *endset*). Este comportamento se traduz em boa estabilidade térmica do ponto de vista de aplicabilidade industrial deste material.

5.6 ANÁLISE POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

Para as NPS não foram observadas transições de primeira ordem, isto é, eventos térmicos que apresentem variações na entalpia, sejam eles endotérmicos (como fusão ou reações de redução) ou exotérmicos (como cristalização e reações de polimerização).

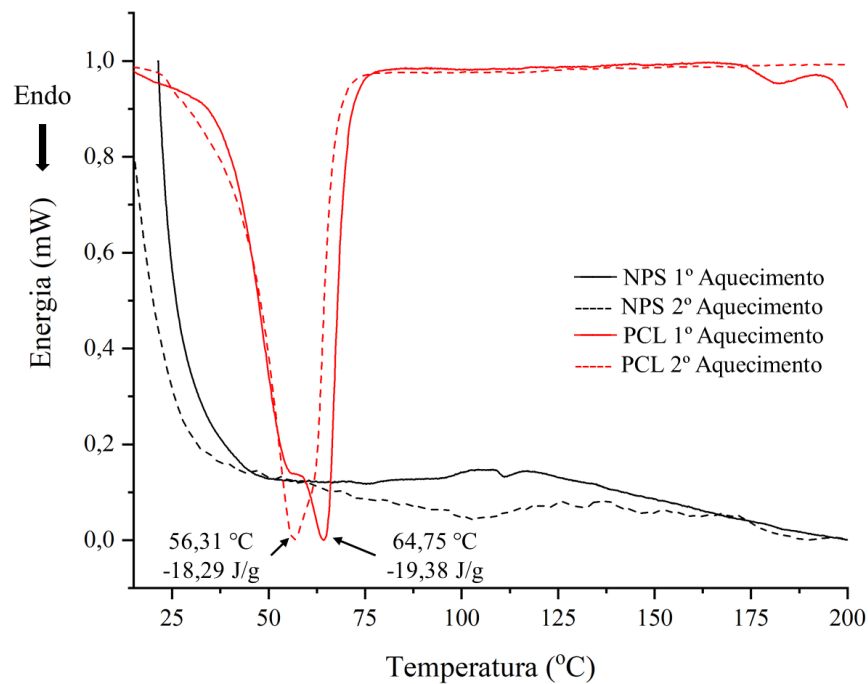
A curva de DSC para a PCL mostra um evento endotérmico principal referente à sua temperatura T_m em 64,75 °C, o que está de acordo com o reportado pela literatura (LABET e THIELMANS, 2009; PAIK, 2013).

Contudo, é observada uma sobreposição (ombro) na curva do primeiro aquecimento no pico referente à T_m e que não é identificável no segundo aquecimento. Esta informação está

relacionada com a fusão em duas etapas do revestimento de PCL e auxilia como indicador de temperatura e energia necessárias para que isto ocorra.

De acordo com Canevarolo et al. (2017), termogramas por DSC para substâncias puras apresentam curvas de fusão linear, enquanto que substâncias impuras podem apresentar concavidades ou ainda um segundo pico que pode estar associado a impurezas eutéticas, fusão do material, perda de massa (pela vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), desorção e reações de redução. Próximo a uma temperatura de 200 °C dá-se início à degradação da PCL, o que está de acordo com a curva TGA. Os resultados de DSC para a NPS e a PCL são mostradas na Figura 42.

Figura 42 – Resultados de calorimetria exploratória diferencial para a NPS e a PCL.

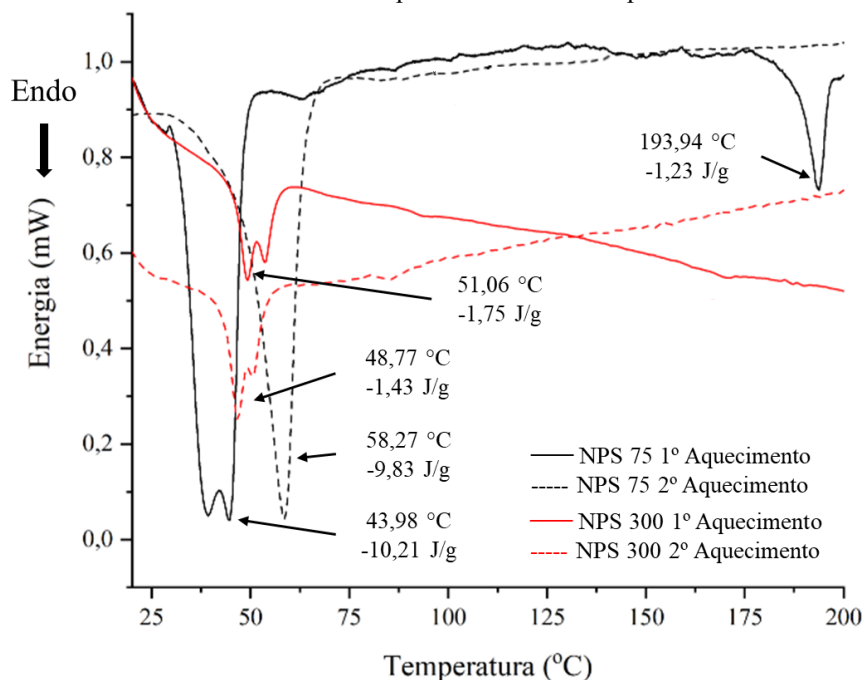


Fonte: o autor (2019).

Quando as partículas de sílica são revestidas pela PCL em diferentes relações de SiO₂@PCL, é observado sensível diminuição nos valores da temperatura de fusão (Figura 43). Para a NPS-75 ocorrem dois picos endotérmicos principais para o primeiro aquecimento nas temperaturas de 43,98 °C e 193,94 °C. Estes valores correspondem à temperatura T_m e início da degradação da PCL, respectivamente. Para o segundo aquecimento a temperatura T_m é ligeiramente maior (58,27 °C) e a fusão ocorre em uma única etapa, o que está associado ao

histórico térmico e à baixa relação $\text{SiO}_2@\text{PCL}$. Estes resultados estão de acordo com os termogramas de TGA e conforme reportado nos trabalhos de Rusu et al. (2006) e Priselac et al. (2017), que descrevem respostas análogas de DSC quando as substâncias em estudo são misturas ou não são puras. O termograma de DSC para a NPS-150 apresenta comportamento semelhante às amostras NPS-75 e NPS-300 e está disponível no apêndice H.

Figura 43 - Resultados de calorimetria exploratória diferencial para a NPS-75 e a NPS-300.



Fonte: o autor (2019).

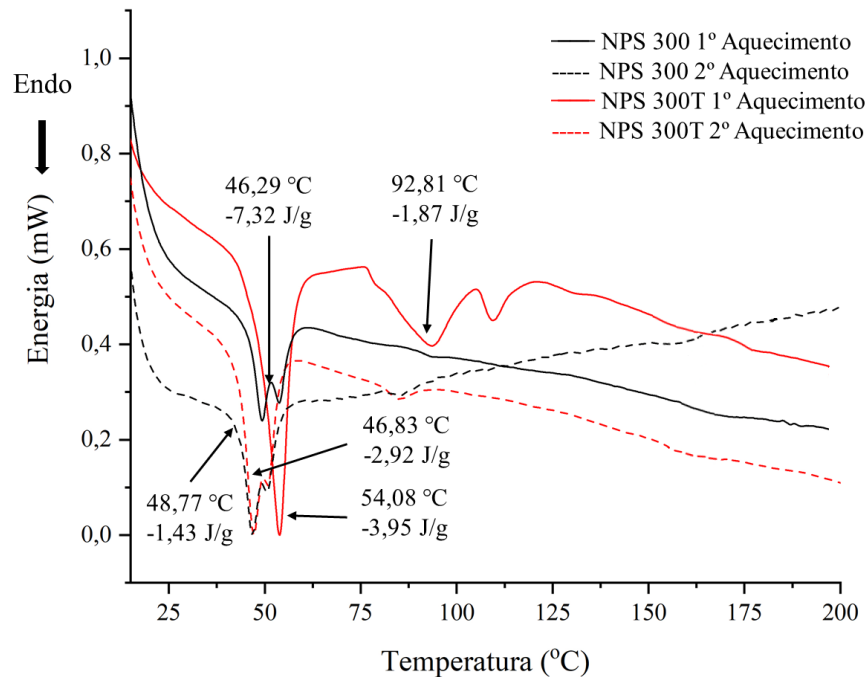
Conforme aumenta-se a relação $\text{SiO}_2@\text{PCL}$, a intensidade do pico associado à temperatura T_m diminui. Esse resultado é esperado uma vez que a quantidade de PCL é menor em relação às partículas de sílica, isto é, a quantidade de energia necessária para fundir as amostras revestidas diminui à medida que se aumenta a quantidade de sílica, que é mais estável termicamente que o revestimento. Além disso, conforme pode ser observado na amostra NPS-300 (Figura 43) é possível identificar uma redução da fusão em duas etapas para o segundo aquecimento. A existência de um pequeno “ombro” no pico da T_m localizado em 48,77 °C pode estar associado à elevada quantidade de sílica presente nesta amostra e que ainda não foi completamente revelada devido à uma ação térmica (neste caso, a própria natureza da análise de DSC).

A alteração da linha base entre o primeiro e segundo aquecimento para a NPS-300 e a NPS-150 (Apêndice H) está associada a relaxação de tensões térmicas da cadeia polimérica.

Isto ocorre somente para as maiores relações $\text{SiO}_2@\text{PCL}$. Um possível mecanismo para descrever este fenômeno pode ser representado em função da maior quantidade de partículas que são revestidas pela PCL. Cada partícula possui certa quantidade de revestimento polimérico e como o ensaio de DSC executa um ciclo de aquecimento-resfriamento-aquecimento, o calor e o resfriamento gerado não é uniforme nestas amostras como ocorre na referência PCL e também na NPS-75 (Figuras 42 e 43, respectivamente).

A Figura 44 mostra as curvas de calorimetria exploratória diferencial para as amostras NPS-300 e NPS-300T, que representam as partículas revestidas antes e após o tratamento térmico para esta relação de $\text{SiO}_2@\text{PCL}$. Os resultados demonstram que não há uma diferença significativa na temperatura de fusão das partículas revestidas após a realização do tratamento térmico, com uma T_m de $46,29\text{ }^\circ\text{C}$ e $54,08\text{ }^\circ\text{C}$ para o primeiro aquecimento e $48,77\text{ }^\circ\text{C}$ e $46,83\text{ }^\circ\text{C}$ no segundo aquecimento, para a NPS-300 e NPS-300T, respectivamente.

Figura 44 - Resultados de calorimetria exploratória diferencial para a NPS-300 e a NPS-300T.



Fonte: o autor (2019).

A ocorrência de um pico em $92,81\text{ }^\circ\text{C}$ no primeiro aquecimento da NPS-300T é resultado do histórico térmico da amostra, referente ao tratamento realizado à $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 60

min. Isto também pode ser observado para as amostras NPS-75T (Apêndice G) e NPS-150T (Apêndice H).

A partir das informações obtidas pela realização de TGA e DSC e de outras técnicas de caracterização é possível comprovar a boa estabilidade física e química das partículas de sílica revestidas antes e após a realização do tratamento térmico.

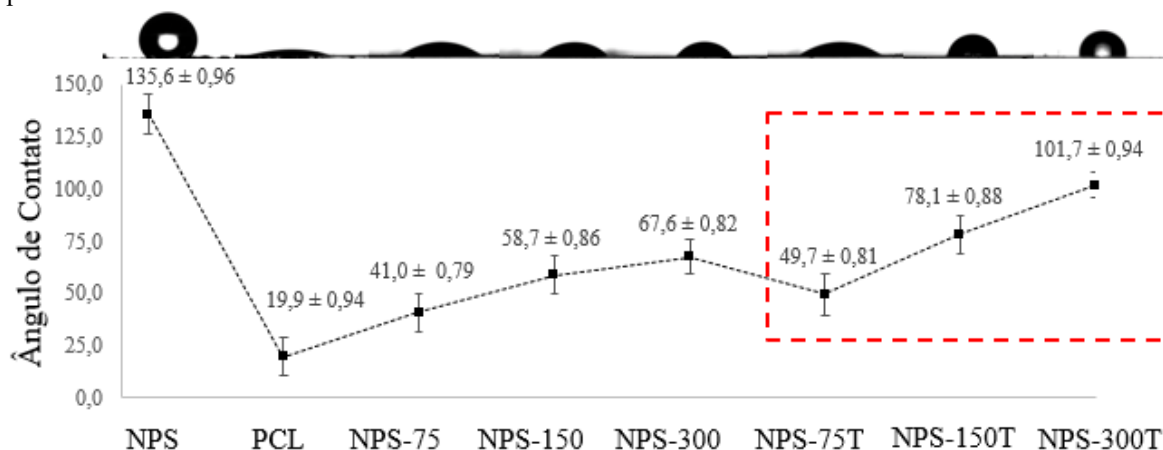
5.7 ÂNGULO DE CONTATO ESTÁTICO – AC

A análise de ângulo de contato estático foi realizada com as partículas depositadas sobre lâmina de vidro conforme descrito na seção de materiais e métodos. A Figura 45 mostra os resultados obtidos para o ângulo de contato estático das amostras NPS, PCL e das partículas revestidas antes e após o tratamento térmico.

Utilizado como referência para a molhabilidade, o valor médio do AC para a NPS foi de $135,6^\circ \pm 0,96$, característico de uma superfície hidrofóbica, comprovando o caráter de elevada repelência das partículas de sílica.

Por outro lado, a PCL apresentou um valor de AC médio de $19,9^\circ \pm 0,94$, que se traduz em boa molhabilidade em meio aquoso quando comparada à sílica isoladamente.

Figura 45 – Resultados para análise de ângulo de contato estático para a NPS, PCL e partículas revestidas antes e após o tratamento térmico.



Fonte: o autor (2019).

Pode-se afirmar que o revestimento das NPS com PCL promove uma redução no valor do ângulo de contato estático, o que se traduz em uma melhor molhabilidade do material em meio aquoso. Isso demonstra que as partículas hidrofóbicas de sílica podem ser dispersas em

água quando revestidas com a PCL. À medida que se aumenta a relação $\text{SiO}_2@\text{PCL}$, o valor do ângulo de contato também aumenta. Entretanto, mesmo relações elevadas de $\text{SiO}_2@\text{PCL}$ como o utilizado na amostra NPS-300 ainda podem ser facilmente dispersos em água por possuírem um pequeno valor de ângulo de contato ($67,6^\circ \pm 0,82$).

Após a realização do tratamento térmico é possível verificar que quantidades reduzidas de sílica (NPS-75T) não são suficientes para alterar a molhabilidade superficial ponto de tornar a superfície tratada repelente à água. Valores intermediários (NPS-150T) apresentam um aumento no valor do ângulo de contato após o tratamento térmico ($78,1^\circ \pm 0,88$), mas ainda assim não caracterizam uma superfície hidrofóbica. As partículas NPS-300T apresentaram valor de ângulo de contato médio de $101,7^\circ \pm 0,94$, o que demonstra o caráter hidrofóbico da superfície devido à elevada relação $\text{SiO}_2@\text{PCL}$ desta amostra.

Aliada às outras caracterizações é possível demonstrar dois pontos importantes: é possível revestir partículas hidrofóbicas de sílica com PCL com o objetivo de promover uma melhora na molhabilidade em meio aquoso e, após um gatilho térmico promover a reversibilidade das propriedades de repelência.

6 CONCLUSÃO

As micrografias de FEG/SEM e TEM comprovam que a matriz polimérica de PCL envolvem as partículas de sílica e estas são reveladas após o tratamento térmico. Isto também está de acordo com os resultados obtidos por EDS, que indicam a presença de silício somente para as amostras NPS-150T e NPS-300T.

A partir dos resultados de DRX observou-se que os difratogramas possuem picos característicos da PCL. Este resultado está em consonância às imagens obtidas por técnica de difração de elétrons via TEM e também com as informações obtidas por DSC. O resultado de DRX demonstrou ainda a formação majoritária de sílica amorfa. Isto é importante pois, conforme descrito na revisão da literatura, esta configuração polimórfica do óxido de silício não apresenta toxicidade elevada.

Os resultados da análise de FTIR para a NPS mostraram bandas características para um composto hidrofóbico. Os espectros de infravermelho para as partículas revestidas revelaram que houve supressão das bandas características da sílica, principalmente pela presença do grupo carbonila típico para a PCL, comprovando o revestimento das partículas. Para as NPS-300T as vibrações características de hidrofobicidade da sílica não são facilmente identificadas, possivelmente devido a sobreposição de bandas.

As análises de TGA identificaram que não ocorre perda de massa significativa para a NPS, para a PCL e para as partículas revestidas até 200 °C, demonstrando boa estabilidade térmica das amostras para a realização do tratamento térmico. Além disso, o DSC revelou uma sobreposição das curvas para os picos da T_m nas partículas revestidas, mostrando que a fusão ocorre em duas etapas, típico para partículas revestidas. Os resultados de DSC não identificaram alterações estruturais nas amostras, o que está de acordo com os difratogramas de DRX.

O resultado para a medida do valor do ângulo de contato estático demonstrou a elevada repelência à água das partículas de sílica sintetizadas por rota sol-gel. Por outro lado, o revestimento de PCL mostrou-se hidrofílico, comprovando seu uso como veículo da NPS em meio aquoso, o que também é válido para as partículas revestidas. Além disso, revela que a utilização de um gatilho térmico promove um incremento nos valores do AC e estes são maiores à medida que se aumenta a relação $\text{SiO}_2@PCL$. Contudo, somente a amostra que possui uma grande quantidade de sílica (NPS-300T) obteve um valor maior que 90° após o tratamento térmico.

Desta forma, isso comprova que o revestimento das partículas hidrofóbicas com a solução de PCL possui resultados positivos no que diz respeito à estas partículas revestidas utilizarem água como veículo para aplicação. Além disso, após a utilização de um gatilho térmico é possível obter novamente uma resposta com caráter hidrofóbico pela superfície.

Em trabalhos futuros, sugere-se:

- estudar a síntese da NPS para obtenção de um padrão superhidrofóbico;
- estudar a molhabilidade das partículas revestidas com diferentes temperaturas de gatilho térmico;
- estudar método de incorporação das partículas revestidas em processo industrial;
- estudar a molhabilidade com outros líquidos;
- avaliar o tipo e a quantidade de precursor na síntese das nanopartículas;
- estudar a variação do ângulo de contato em função da bio-degradação da PCL;
- estudar o efeito do tamanho de partícula e área superficial na molhabilidade.

REFERÊNCIAS

- ABPol. Associação Brasileira de Polímeros. Disponível em: <<http://www.abpol.org.br/index.php>>. Acesso em: 06 ago. 2017.
- ANDERSON, A. J.; DAWES, E.A. Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalcanoates. **Microbiol. Rev.**, v. 45, p. 450-472, 1990.
- AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; LONGO, E.; Enhanced bulk and superficial hydrophobicities of starch-based bionanocomposites by addition of clay. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 449-455, 2013.
- ASLANIDOU, D.; KARAPANAGIOTIS, I.; PANAYIOTOU, C. Superhydrophobic, superoleophobic coatings for the protection of silk textiles. **Progress in Organic Coatings**, v. 97, p. 44-52, 2016.
- BAI, H.; LI, C.; SHI, G. Electrochemical Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Metal and Semiconductor Substrates. **Journal of Adhesion Science and Technology**. Vol. 22, p. 1819-1839. 2012.
- BALU, R.; KUMAR, T.S.; RAMALINGAM, M.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun polycaprolactone/Poly(1,4-butylene adipate-co-polycaprolactam) Blends: Potential Biodegradable Scaffold for Bone Tissue Regeneration. **Journal of Biomaterials and Tissue Engineering**, v.1, p. 30-39, 2011.
- BARTHLOTT, W.; MAIL, M.; BHUSHAN, B.; KOCH, K. Plant Surfaces: Structures and Functions for Biomimetic Applications. **Springer handbooks: Biomimetic and Bioinspired Surfaces**. P. 1265-1305, 2017.
- BLUM, A.; BALAN, S. A.; SCHERINGER, M.; TRIER, X.; GOLDENAM, G.; COUSINS, I. T.; DIAMOND, M.; FLETCHER, T.; HIGGINS, C.; LINDEMAN, A. E.; PEASLEE, G.; DE VOOGT, P.; WANG, Z.; WEBER, R. The Madrid Statement on Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs). *Environmental Health Perspectives*, v. 123, n. 5, 2015.
- BONILLA, C. E. P.; TRUJILLO, S.; DERMIDÖGEN, B.; PERILLA, J. E.; ELCIN, Y. M.; RIBELLES, J. L. G.; New Porous polycaprolactone-silica composites for bone regeneration. **Materials Science and Engineering C**, v. 40, p. 418-426, 2014.
- BRASIL. Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005. Promulga texto da Convenção de Estocolmo. **Ministério do Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/convencao-de-estocolmo>>. Acesso em: 04 jun. 2017.
- BRYDSON, J. A.; **Plastic Materials**, 6th, p. 718, Butterworth-Heinemann Ltd, UK, 1995.
- BUCK, M. E.; SCHWARTZ, S. C.; LYNN, D. M. Superhydrophobic Thin Films Fabricated by Reactive Layer-by-Layer Assembly of Azlactone-Functionalized Polymers. **Chem Mater**. Vol. 22, p. 6319-6327. 2010.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 8^A ed. 2013.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artiber, 3 ed. 2017.

CARDOSO, M. R.; BALOGH, D. T.; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R. Laser microstructuring for fabricating superhydrophobic polymeric surfaces. **Applied Surface Science**. Vol. 257, p. 3281-3284. 2011.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of Porous Surfaces. **Transactions of the Faraday Society**. Vol. 40, p. 546-551. 1944.

CASTRO, A. G. B.; DIBA, M.; KERSTEN, M.; JANSEN, J. A.; VAN DEN BEUCKEN, J. J. P.; YANG, F. Development of a PCL-silica nanoparticles composite membrane for guided bone regeneration. **Materials Science and Engineering**, v. 85, p.154-161, 2018.

CHEN, M.; JIANG, W.; WANG, F.; SHEN, P.; MA, P.; GU, J.; MAO, J.; LI, F. Synthesis of highly hydrophobic floating magnetic polymer nanocomposites for the removal of oils from water surface. **Applied Surface Science**, v. 286, p. 249-256, 2013.

CHEN, Y.; OU, G.; LI, F.; LI, T. A facile hydrothermal process to synthesize Ba₁₂F₁₉Cl₅ with different morphology and their superhydrophobic property. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 175, p. 121-124, 2015.

CLARINVAL, A. M.; Classification and comparison of thermal and mechanical properties of commercialized polymers. **International Congress & Trend Show, The Industrial Applications of Bioplastics**, 3rd, 4th and 5th February, 2002.

DARMANIN, T.; GUITTARD, F.; AMIGONI, S.; DE GUIVENCHY, E. T.; NOBLIN, X.; KOFMAN, R.; CELESTINI, F. Superoleophobic behavior of fluorinated conductive polymer films combining electropolymerization and lithography. **Soft Matter**. Vol. 7, p. 1053-1057. 2011.

DONG, Z-Q.; MA, X-H.; XU, Z-L.; YOU, W-T.; LI, F-B. Superhydrophobic PVDF-PTFE electrospun nanofibrous membranes for desalination by vacuum membrane distillation. **Desalination**, Vol. 347, p. 175-183. 2014.

DUAN, H. Underwater superhydrophobicity: fundamentals and applications. **Procedia IUTAM**, v. 20, p. 128-135, 2017.

DUBOIS, D. T.; JEROME, R. A new poly(ϵ -caprolactone) containing hybrid creamer prepared by the sol-gel process. **Polymer**, v. 37, p. 3983-3987, 1996.

FOREST, J. P. Polymère biodegradable: une première française. **Caoutchoucs and Plastiques**, 791 (déc.), 3, 2000.

FERREIRA, L. M. V. Revestimentos Hidrofóbicos. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. 2013.

GANESH, N.; JAYAKUMAR, R.; KOYAKUTTY, M.; MONY, U.; NAIR, S. V. Embedded silica nanoparticles in poly(caprolactone) nanofibrous scaffolds enhanced osteogenic potential for bone tissue engineering. **Tissue Engineering Part A**, v. 18, p. 1867-1881, 2012.

GAO, D.; JIA, M. Preparation of hierarchical porous Zn-salt particles and their superhydrophobic performance. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 89-97, 2015.

GAO, J.; SONG, X.; HUANG, X.; WANG, L.; LI, B.; XUE, H. Facile preparation of polymer microspheres and fibers with a hollow core and porous shell for oil adsorption and oil/water separation. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 394-404, 2018.

GAO, L.; GAN, W.; XIAO, S.; ZHAN, X.; LI, J. A robust superhydrophobic antibacterial Ag-TiO₂ composite film immobilized on a wood substrate for photodegradation of phenol under visible-light illumination. **Ceramics International**, v. 42, p. 2170-2179, 2016.

GAWANDE, M. B.; GOSWAMI, A.; ASEFA, T.; GUO, H.; BIRADAR, A. V.; PENG, D-L.; ZBORIL, R.; VARMA, R. S. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 7431-7920, 2015.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v.48, p. 1-29, 2000.

GRAHAM, T. On the properties of silic acid and other analogous colloidal substances. **The Royal Society of London**, v. 13, p. 335-341, 1864.

GUGLIUZZA, A.; DRIOLI, E. A review on membrane engineering for innovation in wearable fabrics and protective textiles. **Journal of Membrane Science**, v. 446, p. 350-375, 2013.

GUNATILLAKE, P. A.; ADHIKARI, R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. **European Cells and Materials**, v. 5, p. 1-16, 2003.

GUO, P.; ZHAI, S.; XIAO, Z.; AN, Q. One-step fabrication of highly stable, superhydrophobic composites from controllable and low-cost PMHS/TEOS sols for efficient oil cleanup. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 446, p. 155-162, 2015.

GURAV, J. L.; JUNG, I-K.; PARK, H-H.; KANG, E. S.; NADARGI, D. Y. Silica aerogel: synthesis and applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, 11 pages, 2010.

HAN, Z.; FU, J.; WANG, Z.; WANG, Y.; LI, B.; MU, Z.; ZHANG, J.; NIU, S. Long-term durability of superhydrophobic properties of butterfly wing scales after continuous contact with water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 518, p. 139-144, 2017.

HIGASHIYAMA, Y.; YANASE, S.; SUGIMOTO, T. DC corona discharge from water droplets on a hydrophobic surface. **Journal of Electrostatics**, v. 55, p. 351-360, 2002.

HOFMANN, T.; SCHNEIDER, S.; WOLTERBEEK, A.; SANDT, H. VAN DE.; LANDSIEDEL, R.; RAVENZWAAY, B. VAN. Prenatal toxicity of synthetic amorphous silica nanomaterial in rats. **Reproductive Toxicology**, v. 56, p. 141-146, 2015.

HOLTZINGER, C.; NIPARTE, B.; WÄCHTER, S.; BERTHOMÉ, G.; RIASSETTO, D.; LANGLET, M. Superhydrophobic TiO₂ coatings formed through a non-fluorinated wet chemistry route. **Surface Science**, v. 617, p. 141-148, 2013.

HU, X.; LIU, S.; ZHOU, G.; HUANG, Y.; JING, X. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. **Journal of Controlled Release**. Vol. 185, p. 12-21. 2014.

HUANG, Y.; SARKAR, D. K.; CHEN, X-G. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy Via electrodeposition of Copper Followed by Electrochemical Modification. **Nano-micro Letters**. Vol. 3, p. 160-165, 2011.

HUANG, X.; YUAN, Y.; LIU, S.; WANG, W.; HONG, R. One-step sol-gel preparation antireflective SiO₂ coating on poly(methyl methacrylate) substrate. **Materials Letters**, v. *in press, corrected proof*, 2017.

HUANG, Y.; ZHENG, H.; BALL, I.; LUO, Z. Advances in sol-gel technology. **Ceramic Industry**, December, p. 17-20, 2001.

HURST, S. M.; FARSHCHIAN, B.; CHOI, J.; KIM, J.; PARK, S. A universally applicable method for fabrication superhydrophobic polymer surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 407, p. 85-90, 2012.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica**. Wiley, New York, 1979.

INNOCENZI, P. **The Sol to Gel Transition**. SpringerBriefs in Materials, 2016.

JAYRAM, N. D.; SONIA, S.; POONGODI, S.; KUMAR, P. S.; MASUDA, Y.; MANGALARAJ, D.; PONPANDIAN, N.; VISWANATHAN, C. Superhydrophobic Ag decorated ZnO nanostructured thin film as effective surface enhanced Raman scattering substrates. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 969-977, 2015.

JIA, P. Y.; LIU, X. M.; YU, M.; FANG, J.; LIN, J. Sol-Gel synthesis and characterization of SiO₂@CaWO₄, SiO₂@CaWO₄:Eu³⁺/Tb³⁺ core-shell structured spherical particles. **Nanotechnology**, v. 17, p. 734-742, 2006.

JIN, C.; LI, J.; HAN, S.; WANG, J.; SUN, Q. A durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion-resistant coating with rose-like ZnO nanoflowers on a bamboo surface. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 322-327, 2014.

JOUBERT, M.; DELAITE, C.; LAMI, E. B.; DUMAS, P. Synthesis of poly(ϵ -caprolactone)-silica nanocomposites: from hairy colloids to core-shell nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, v. 29, p. 1601-1609, 2005.

JOULA, M. H.; FARBOD, M. Synthesis of uniform and size-controllable carbon nanospheres by a simple hydrothermal method and fabrication of carbon nanosphere super-hydrophobic surface. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 535-540, 2015.

JUNG, M.; KIM, T.; KIM, H.; SHIN, R.; LEE, J.; LEE, J.; LEE, J.; KANG, S. Design and fabrication of a large-area superhydrophobic metal surface with anti-icing properties engineered using a top-down approach. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 920-926, 2015.

KANG, S.; YU, J. Hydrophobic organic compounds from hydrothermal liquefaction of bacterial biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 74, p. 92-95, 2015.

KARIMI, L.; YAZDANSHENAS, M. E.; KHAJAVI, R.; RASHIDI, A.; MIRJALILI, M. Optimizing the photocatalytic properties and the synergistic effects of grapheme and nano titanium dioxide immobilized on cotton fabric. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 665-673, 2015.

KIM, H-K.; CHO, Y-S. Fabrication of a superhydrophobic surface via spraying with polystyrene and multi-walled carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 465, p. 77-86, 2015.

KIM, K-D.; SEO, H. O.; SIM, C. W.; JEONG, M-G.; KIM, Y. D. Preparation of highly stable superhydrophobic TiO₂ surfaces with completely suppressed photocatalytic activity. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 596-600, 2013.

KINDLEIN JR, W.; FLORES, A. B. H.; STOLZ, C. M.; ALVES, A. K.. Biônica e design de superfície: influência da textura na molhabilidade de superfícies naturais e artificiais. **P&D Design**. 2012.

KONCAR, V. Introduction to smart textiles and their applications. **Smart Textiles and their Applications**, v. in **Woodhead Publishing Series in Textiles**, p. 1-8, 2016.

KOTA, A. K.; CHOI, W.; TUTEJA, A. Superomniphobic surfaces: Design and durability. **MRS Bulletin**. Vol. 38, N° 5, p. 384-385. 2013.

KREDER, M. J.; ALVARENGA, J.; KIM, P.; AIZENBERG, J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? **Nature Reviews Materials**, v.1, Artigo 15003, 2016.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of Polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 3484-3504, 2009.

LAU, C.; ANITOLE, K.; HODES, C.; LAI, D.; PFAHLES-HUTCHENS, A.; SEED, J. Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. **Toxicological Sciences**, v. 99, p. 366-394, 2007.

LAI, Y.; LIN, C.; WANG, H.; HUANG, J.; ZHUANG, H.; SUN, L. Superhydrophilic-superhydrophobic micropattern on TiO₂ nanotube films by photocatalytic lithography. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 387-391, 2008.

LATTHE, S. S.; GURAV, A. B.; MARUTI, C. S.; VHATKAR, R. S. Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: a review. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**. Vol. 2. p. 76-94. 2012.

LEE, H. J. Improving superhydrophobic textile materials. **Funcional Textiles for Improved Performance, Protection and Health. A Volume in Woodhead Publishing Series in Textiles**, v. 15, p. 339-359, 2011.

LI, D-M.; CHEN, Y-C.; ZHANG, C.; SONG, S.; ZHENG, Y-S. Different morphologies of silica synthesized using organic templates from the same class of chiral compounds. **Journal of Materials Chemistry B**, v.1, p.1622-1627, 2013.

LI, J.; JING, Z.; YANG, Y.; WANG, Q.; LEI, Z. From Cassie state to Gecko state: a facile hydrothermal process for the fabrication of superhydrophobic surfaces with controlled sliding angles on zinc substrates. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 973-978, 2014.

LI, Y.; ZHANG, Z.; ZHU, X.; MEN, X.; GE, B.; ZHOU, X. Fabrication of a superhydrophobic coating with high adhesive effect to substrates and tunable wettability. **Applied Surface Science**, v. 328, p. 475-481, 2015.

LIN, J.; CHEN, H.; FEI, T.; LIU, C.; ZHANG, J. Highly transparent and thermally stable superhydrophobic coatings from the deposition of silica aerogels. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 776-786, 2013.

LIU, B. e LANGE, F.F. Novel Method of Producing a Superhydrophobic Surface on Si. **Langmuir**. Vol. 26, p. 3637–3640. 2010.

LIU, L-D.; LIN, C-S.; TIKEKAR, M.; CHEN, P-H. Superhydrophobic transparent films from silica powder: comparison of fabrication methods. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 6224-6229, 2011.

LIU, M.; QING, Y.; WU, Y.; LIANG, J.; LUO, S. Facile fabrication of superhydrophobic surfaces on wood substrates via one-step hydrothermal process. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 332-338, 2015.

LIU, S.; FAN, X.; HE, C. Improve the fracture toughness of epoxy with nanosilica-rubber core-shell nanoparticles. **Composites Science and Technology**, v. 125, p. 132-140, 2016.

LIU, X.; XU, Y.; BEN, K.; CHEN, Z.; WANG, Y.; GUAN, Z. Transparent, durable and thermally stable PDMS-derived superhydrophobic surfaces. **Applied Surface Science**, v. 339, p. 94-101, 2015.

LONG, C. J.; SCHUMACHER, J. F.; BRENNAN, A. B. Potencial for Tunable Static and dynamic contact angles anisotropy on gradient microscale patterned topographies. **Langmuir**. Vol. 25, 12982-9. 2009.

MALLAKPOUR, S.; NAGHDI, M. Polymer/SiO₂ Nanocomposites: Production and Applications. **Progress in Materials Science**, v. 97, p. 409-447, 2018.

MARTIN, S.; BHUSHAN, B. Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly(dimethylsiloxane) (PDMS) surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 488, p. 118-126, 2017.

MARTIN, S.; BROWN, P. S.; BHUSHAN, B. Fabrication techniques for bioinspired, mechanically-durable, superliquiphobic surfaces for water, oil and surfactant repellency. **Advances in Colloid and Interface Surface**, v. 241, p. 1-23, 2017.

MATHISEN, T.; ALBERTSSON, A-C. Hydrolytic degradation of melt extruded fibers from β -propiolactone. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 39, p. 591-601, 1990.

MEHDI, A. Self-assembly of layered functionalized hybrid materials: a good opportunity for extractive chemistry. **Journal of Mater Chemistry**, v. 20, p.9281-9286, 2010.

MORTAZAVI, V.; KHONSARI, M. M. On the degradation of superhydrophobic surfaces: a review. **Wear**, v. 372-373, p. 145-157, 2017.

MUZENSKI, S.; FLORES-VIVIAN, I.; SOBOLEV, K.; Hydrophobic engineered cementitious composites for highway. **Cement & Concrete Composites**, v. 57, p. 68-74, 2015.

NANDANWAR, R.; SINGH, P.; HAQUE, F.Z. Synthesis and Characterization os SiO₂ nanoparticles by sol-gel process and its degradation of methylene blue. **American Chemical Science Journal**, v. 5, p. 1-10, 2015.

NETO, A. B. S. **Desenvolvimento de um sistema de laje mista de concreto com perfis pultrudados de materiais compostos avançados**. Florianópolis: Editora UFSC, 2006.

NISHIMOTO, S.; KUBO, A.; NOHARA, K.; ZHANG, X.; TANEICHI, N.; OKUI, T.; LIU, Z.; NAKATA, K.; SAKAI, H.; MURAKAMI, T.; ABE, M.; KOMINE, T.; FUJISHIMA, A. TiO₂-based superhydrophobic-superhydrophilic patterns: Fabrication via na ink-jet technique and application in offset printing. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 6221-6225, 2009.

OBERLI, L.; CARUSO, D.; FABRETTO, M.; MURPHY, P.J.; EVANS, D. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**. Vol. 210, p. 47-57, 2014.

O MERCADO para reciclagem. **CEMPRE**. Compromisso Empresarial para a Reciclagem. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/8/pet>>. Acesso em 06 ago. 2017.

PAIK, P. Recent advancement in functional core-shell nanoparticles of polymers: synthesis, physical properties and applications in medical biotechnology. **Journal of Nanoparticles Research**, 2013.

PARK, E. J.; YOON, H. S.; KIM, D. H.; KIM, Y. H.; KIM, Y. D. Preparation of self-cleaning surfaces with a dual functionality of superhydrophobic and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**. Vol. 319, p. 367-371. 2014.

PARK, S. H.; LEE, S. M.; LIM, H. S.; HAN, J. T.; LEE, D. R.; SHIN, H. S.; JEONG, Y.; KIM, J.; CHO, J. H. Robust Superhydrophobic Mats based on Electrospun Crystalline Nanofibers Combined with a Silane Precursor. **Applied Material Interfaces**. Vol. 2 (3), p. 658-662. 2010.

PATANKAR, NA. Mimicking the lotus effect: influence of double roughness structures and slender pillars. **Langmuir**, v. 20 (19), p. 8209-8213, 2004.

PENNISI, C. P.; ZACHAR, V.; GUREVICH, L.; PATRICIU, A.; STRUIJK, J. J. The influence of surface properties of plasma-etched polydimethylsiloxane (PDMS) on cell growth and morphology. **Conf Proc IEEE Eng Med Biol Soc**. 3804-7. 2010.

PETCU, C.; NISTOR, C. L.; PURCAR, V.; CINTEZĂ, L. O.; SPĂTARU, C-I.; GHIUREA, M.; IANCHIȘ, R.; ANASTASESCU, M.; STOICA, M. Facile preparation in two steps of highly hydrophobic coatings on polypropylene surface. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 359-367, 2015.

POPE, E.J.A.; MACKENZIE, J. D. Sol-gel processing of silica (II): the role of the catalyst. **Journal of non-crystalline Solid**, v. 87, p. 185-198, 1986.

PRISELAC, D.; TOMAŠEKOVIĆ, T.; POLJAČEK, M. S.; CIGULA, T. LESKOVAC, M. Thermal, surface and mechanical properties of PCL/PLA composites with coconut fibres as an alternative material to photopolymer printing plates. **Technical Journal**, v. 11, p. 111-116, 2017.

QIANG, S.; CHEN, K.; YIN, Y.; WANG, C. Robust UV-cured superhydrophobic cotton fabric surfaces with self-healing ability. **Materials and Design**, v. 116, p. 395-402, 2017.

QING, Y.; YANG, C.; HU, C.; ZHENG, Y.; LIU, C. A facile method to prepare superhydrophobic fluorinated polysiloxane/ZnO nanocomposite coatings with corrosion resistance. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 48-54, 2015.

QING, Y.; YANG, C.; YU, N.; SHANG, Y.; SUN, Y.; WANG, L.; LIU, C. Superhydrophobic TiO₂/polyvinylidene fluoride composite surface with reversible wettability switching and corrosion resistance. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 37-44, 2016.

QU, Q.; SI, Y.; XUAN, H.; ZHANG, K.; CHEN, X.; DING, Y.; FENG, S.; YU, H-Q. Synthesis of core-shell silica spheres with tunable pore diameters for HPLC. **Materials Letters**, v. 211, p. 40-42, 2018.

RAHMAN, I.; PADAVETTAN, V. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification and applications in silica-polymer nanocomposites – a review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, art. 8, 15 p., 2012.

RAMEZANI, M.; VAEZI, M. R.; KAZEMZADEH, A. The influence of the hydrophobic agent, catalyst, solvent and water content on the wetting properties of silica films prepared by one-step sol-gel method. **Applied Surface Science**, v. 326, p. 99-106, 2015.

RASHTI, A.; YAHYAEI, H.; FIROOZI, S.; RAMEZANI, S.; RAHIMINEJAD, A.; KARIMI, R.; FARZANEH, K.; MOHSENI, M.; GHANBARI, H. Development of novel biocompatible hybrid nanocomposites based on polyurethane-silica prepared by sol-gel process. **Materials Science and Engineering C**, v.69, p. 1248-1255, 2016.

REIS, M. O. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos produzidos a partir de miniemulsão acrílica aquosa contendo nanopartículas de prata**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2011.

REIS, C. P.; NEUFELD, R. J.; RIBEIRO, A. J.; VEIGA, F. Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles. **Nanomedicine: nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 2, p. 8-21, 2006.

RUSU, M.; URSU, M.; RUSU, D. Poly (vinyl chloride) and Poly (ϵ -caprolactone) blends for medical use. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 19, p. 173-190, 2006.

SCHERRER, P. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, 26 Sept., p. 98-100, 1918.

SERAJI, M. M.; SAMERI, G.; DAVARPANAH, J.; BAHRAMIAN, A. R. The effect of high temperature sol-gel polymerization parameters on the microstructure and properties of hydrophobic phenol-formaldehyde/silica hybrid aerogels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 493, p. 103-110, 2017.

SEYFI, J.; HEJAZI, I.; JAFARI, S-H.; KHONAKDAR, H.A.; SADEGHI, G.M.M.; CALVIMONTES, A.; SIMON, F. On the combined use of nanoparticles and a proper solvent/non-solvent system in preparation of superhydrophobic polymer coatings. **Polymer**, v. 56, p. 358-367, 2015.

SHIRTCLIFFE, N. J.; McHALE, G.; NEWTON, M. I. The superhydrophobic of polymer surface: recent developments. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 49, p. 1203-1217, 2011.

SINGH, L. P.; AGARWAL, S. K.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHARMA, U.; AHALAWAT, S. Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials. **Nanomater**, v. 1, p. 44-51, 2011.

SLOWING, I.I.; TREWYN, B. G.; GIRI, S.; LIN, V.Y. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 1225-1236, 2007.

SMITH, R. **Biodegradable polymers for industrial applications**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2005.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.

SU, C.; XU, Y.; GONG, F.; WANG, F.; LI, C. The abrasion resistance of a superhydrophobic surface comprised of polyurethane elastomer. **Soft Matter**. Vol. 6, p. 6068-6071. 2010.

- SU, D.; HUANG, C.; HU, Y.; JIANG, Q.; ZHANG, L.; ZHU, Y. Preparation of superhydrophobic surface with a novel sol-gel system. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 928-934, 2011.
- SUN, Y.; LIN, H.; HU, X.; CHEN, C.; XIE, X.; YANG, W.; ZHANG, X. Refractive-tunable and hydrophobic antireflective coatings by PMHS-modification assisted sol-gel method. **Materials Letters**, v. 186, p. 123-126, 2017.
- SYAFIQ, A.; PANDEY, A. K.; ADZMAN, N. N.; RAHIM, N. A.; Advances in approaches and methods for self-cleaning of solar photovoltaic panels. **Solar Energy**, v. 162, p. 597-619, 2018.
- TAM, J.; JIAO, Z.; LAU, J. C. F.; ERB, U. Wear stability of superhydrophobic nano Ni-PTFE electrodeposits. **Wear**, v. 374-375, p. 1-4, 2017.
- TAURINO, R.; FABBRI, E.; POSPIECH, D.; SYNYSKA, A.; MESSORI, M. Preparation of scratch resistant superhydrophobic hybrid coatings by sol-gel process. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 1635-1641, 2014.
- TEMNIKOV, M. N.; KONONEVICH, Y. N.; MESHKOV, I. B.; BUZIN, M. I.; VASIL'EV, V. G.; NIKIFOROVA, G. G.; MUZAFAROV, A. M. Simple and fast method for producing flexible superhydrophobic aerogels by direct formation of thiol-ene networks in scCO₂. **Polymer**, v. 138, p. 255-266, 2018.
- TOKIWA, Y.; JERERAT, A.; Biodegradation of poly(L-lactide). **Biotechnol Lett**, v. 26, p. 771-777, 2004.
- TOKIWA, Y.; SUZUKI, T. Microbial degradation of polyesters. Part III. Purification and uosome properties of polyethylene adipate-degrading enzyme produced by *Penicillium* sp. Strain 14-3'. **Agric Biol Chem**, v. 41, p. 265-274, 1977b.
- TOKIWA, Y.; SUZUKI, T.; TAKEDA, K.; Two types of lipases in hydrolysis of polyester. **Agric Biol Chem**, v. 52, p. 1937-1943, 1988.
- TOKIWA, Y.; SUZUKI, T. Hydrolysis of polyesters by lipases. **Nature**, v. 270, p. 76-78, 1977a.
- VERPLANK, N.; COFFINER, Y.; THOMY, V.; BOUKHERROUB, R. Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces. **Nano Research**. Vol. 2, p. 577-596, 2007.
- Vivero-Escoto J. **Silica Nanoparticles: Preparation, Properties, and Uses**. Nova Science Publishers; 288 p., 2012.
- WANG, F.; ZHAO, K.; CHENG, J.; ZHANG, J. Conciliating Surface Superhydrophobicities and Mechanical Strength of Porous Silicon Films. **Applied Surface Science**. Vol. 257, p. 2752-2755. 2011.

WANG, S.; WANG, C.; LIU, C.; ZHANG, M.; MA, H.; LI, J. Fabrication of superhydrophobic spherical-like α -FeOOH films on the wood surface by a hydrothermal method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 403, p. 29-34, 2012.

WANG, T.; GE, H.; ZHANG, K.; A novel core-shell silica@graphene straticulate structured antistatic anticorrosion composite coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 745, p. 705-715, 2018.

WANG, Y.; LI, B.; LIU, T.; XU, C.; GE, Z. Controllable fabrication of superhydrophobic TiO₂ coating with improved transparency and thermostability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 441, p. 298-305, 2014.

WANG, Y.; PENG, X.; SHI, J.; TANG, X.; JIANG, J.; LIU, W. Highly selective fluorescent chemosensor for Zn²⁺ derived from inorganic-organic hybrid magnetic core/shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles. **Nanoscale Research Letter**, v. 7, 2012.

WENZEL, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. **Industrial & Engineering Chemistry**. Vol. 28, N° 8, p. 988-994. 1936.

WERMUTH, L.; KOLB, M.; MERTENS, T.; STROBL, T.; RAPS, D. Superhydrophobic surfaces based on self-organized TiO₂-nanotubes. **Progress in Organic Coatings**, v. 87, p. 242-249, 2015.

WU, L.; ZHANG, J.; LI, B.; FAN, L.; LI, L.; WANG, A. Facile preparation of super durable superhydrophobic materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 432, p. 31-42, 2014.

WU, Y.; ZHOU, Z.; TUO, Y.; WANG, K.; HUANG, M.; HUANG, Y.; SHEN, S. A transparent CNTs/TiO₂ composite film with superhydrophobic and photocatalytic functions self-assembled by liquid-phase deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149, p. 522-529, 2015.

XU, B.; DING, J.; FENG, L.; DING, Y.; GE, F.; CAI, Z. Self-cleaning cotton fabrics via combination of photocatalytic TiO₂ and superhydrophobic SiO₂. **Surface & Coatings Technology**, v. 262, p. 70-76, 2015.

XU, J.; LIU, Y.; DU, W.; LEI, W.; SI, X.; ZHOU, T.; LIN, J.; PENG, L. Superhydrophobic silica antireflective coatings with high transmittance via one-step sol-gel process. **Thin Solid Films**, v. 631, p. 193-199, 2017.

XUE, C-H.; LI, M.; GUO, X-J.; LI, X.; AN, Q-F.; JIA, S-T. Fabrication of superhydrophobic textiles with high water pressure resistance. **Surfaces & Coatings Technology**, v. 310, p. 134-142, 2017.

XUE, C-H.; YIN, W.; ZHANG, P.; ZHANG, J.; JI, P-T.; JIA, S-T. UV-durable superhydrophobic textiles with UV-shielding properties by introduction of ZnO/SiO₂ core/shell nanorods on PET fibers and hydrophobization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 427, p. 7-12, 2013.

YAN, Y.Y.; GAO, N.; BARTHLOTT, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, p. 80-105, 2011.

YANG, D.; LI, J.; XU, Y.; WU, D.; SUN, Y.; ZHU, H.; DENG, F. Direct formation of hydrophobic silica-based micro/mesoporous hybrids from polymethylhydrosiloxane and tetraethoxysilane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, p. 180-186, 2006.

YIN, S.; DONGXIAO, W.; JI, Y.; SHUMEI, L.; TONGCHUN, K.; BIN, Z. Fabrication and surface characterization of biomimic superhydrophobic copper surface by solution-immersion and self-assembly. **Applied Surface Science**. vol. 257, p. 8481-8485, 2011.

YILGOR, I.; BILGIN, S.; ISIK, M.; YILGOR, E. Facile preparation of superhydrophobic polymer surfaces. **Polymer**, v. 53, p. 1180-1188, 2012.

YUAN, Y.; YAN, G.; LIU, S.; LU, X.; HONG, R. Hydrophobic, ultra-low refractive index films prepared by sol-gel process. **Materials Letters**, v. 184, p. 305-307, 2016.

ZANETTI, M.; MAZON, L. R.; DE MENESES, A. C.; SILVA, L. L.; DE ARAÚJO, P. H. H.; FIORI, M. A.; DE OLIVEIRA, D. Encapsulation of geranyl cinnamate in polycaprolactone nanoparticles. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, v. 97, p. 198-207, 2018.

ZANOTTO, E. D. **Crystals in Glass: a hidden beauty**. John Wiley & Sons, 136 p. 2013.

ZHAI, L.; CEBECI, F. Ç.; COHEN, R. E.; RUBNER, M. F. Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers. **Nano Letters**. Vol. 4, p. 1349-1353. 2004.

ZHANG, G.; WANG, D.; GU, Z-Z.; MÖHWALD, H. Fabrication of superhydrophobic surfaces from binary colloidal assembly. **Langmuir**, v. 21, p. 9143-9148, 2005.

ZHANG, M.; PANG, J.; BAO, W.; ZHANG, W.; GAO, H.; WANG, C.; SHI, C.; LI, J. Antimicrobial cotton textiles with robust superhydrophobicity via plasma for oily water separation. **Applied Surface Science**, v. 41, p. 16-23, 2017.

ZHANG, M.; YANG, H.; LIU, Y.; SUN, X.; ZHANG, D.; XUE, D. Hydrophobic precipitation of carbonaceous spheres from fructose by a hydrothermal process. **Carbon**, v. 50, p. 2155-2161, 2012.

ZHANG, P; F.Y. Lv. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. **Energy**, v. 82, p. 1068-1087, 2015.

ZHANG, X.; GUO, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, P. Self-cleaning superhydrophobic surface based on titanium dioxide nanowires combined with polydimethylsiloxane. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 319-323, 2013.

ZHANG, X.; MO, J.; SI, Y.; GUO, Z. How does substrate roughness affect the service life of a superhydrophobic coating? **Applied Surface Science**, v. 441, p. 491-499, 2018.

ZHANG, X.; XIA, B.; DING, B.; ZHANG, Y.; LUO, J.; JIANG, B. Ultra-fast surface hydrophobic modification of sol-gel silica antireflective coating with enhanced abrasion-resistance. **Materials Letters**, v. 104, p. 31-33, 2013.

ZHAO, J.; LI, Z.; ZHANG, M.; MENG, A. Super-hydrophobic surfaces of SiO₂-coated SiC nanowires: fabrication, mechanism and ultraviolet-durable super-hydrophobicity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 444, p. 33-37, 2015.

ZHENG, J.; SONG, J.; JIANG, Q.; LIAN, J. Superhydrophobic behavior and optical properties of ZnO film fabricated by hydrothermal method. **Journal of Materials Science Technology**, v. 28 (2), p. 103-108, 2012.

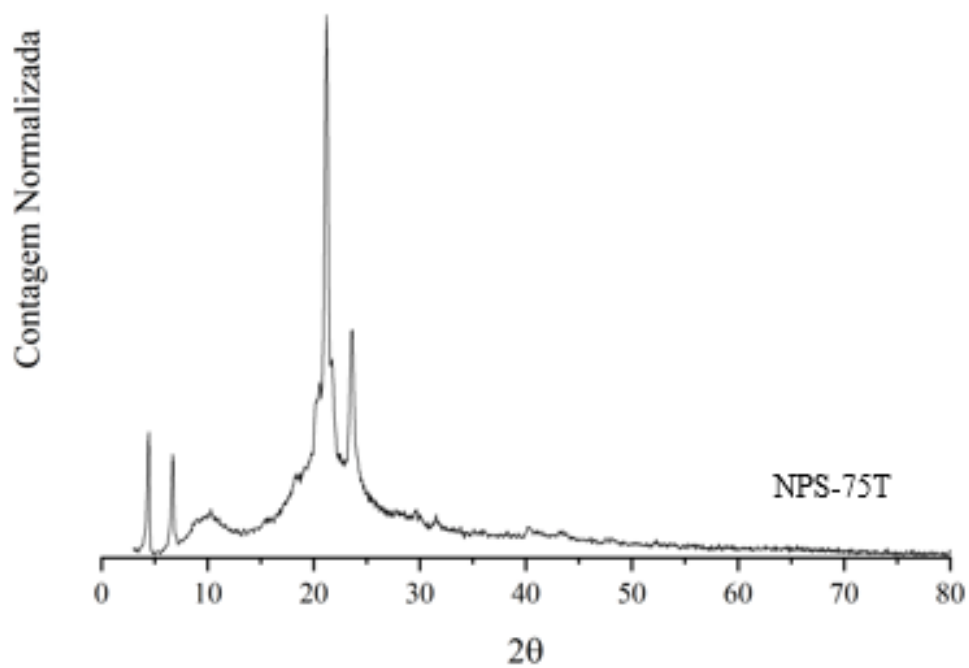
ZHENG, S.; LI, C.; FU, Q.; HU, W.; XIANG, T.; WANG, Q.; DU, M.; LIU, X.; CHEN, Z. Development of stable superhydrophobic coatings on aluminum surface for corrosion-resistant, self-cleaning and anti-icing applications. **Materials and Design**, v. 93, p. 261-270, 2016.

ZHI, J-H.; ZHANG, L-Z.; YAN, Y.; ZHU, J. Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: the role of surface modification technologies. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 286-296, 2017.

ZHU, A.; SHI, Z.; CAI, A.; ZHAO, F.; LIAO, T. Synthesis of core-shell PMMA-SiO₂ nanoparticles with suspension-dispersion-polymerization in an aqueous system and its effect on mechanical properties of PVC composites. **Polymer Testing**, v. 27, p. 540-547, 2008.

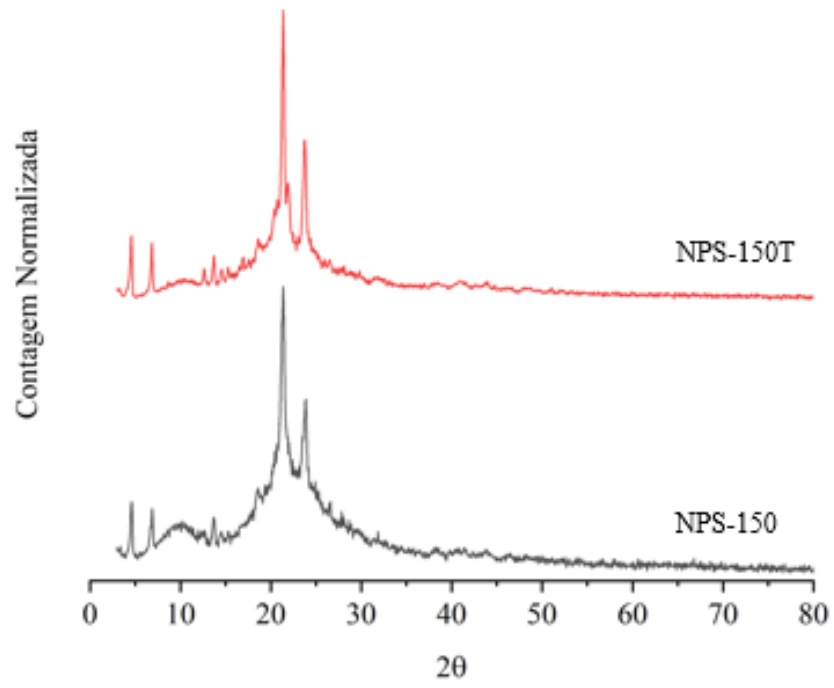
ZOU, X.; TAO, C.; YANG, K.; YANG, F.; LV, H.; YAN, L.; YAN, H.; LI, Y.; XIE, Y.; YUAN, X.; ZHANG, L. Rational design and fabrication of highly transparent, flexible and thermally stable superhydrophobic coatings from raspberry-like hollow silica nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 440, p. 700-711, 2018.

APÊNDICE A - Difratoograma para NPS-75T.



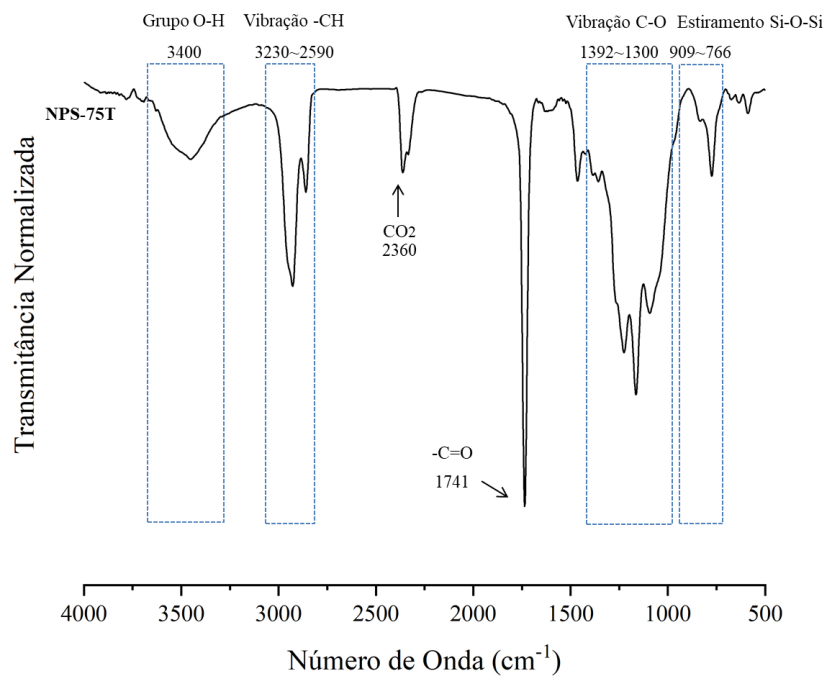
Fonte: o autor (2019).

APÊNDICE B - Difratoograma para NPS-150 e NPS-150T.



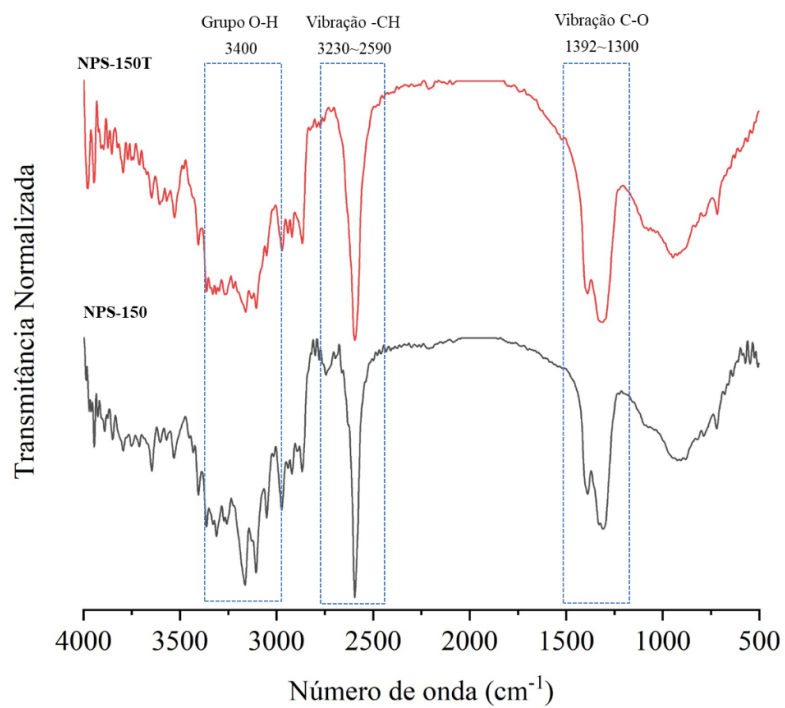
Fonte: o autor (2019).

APÊNDICE C - Espectro de infravermelho para NPS-75T.



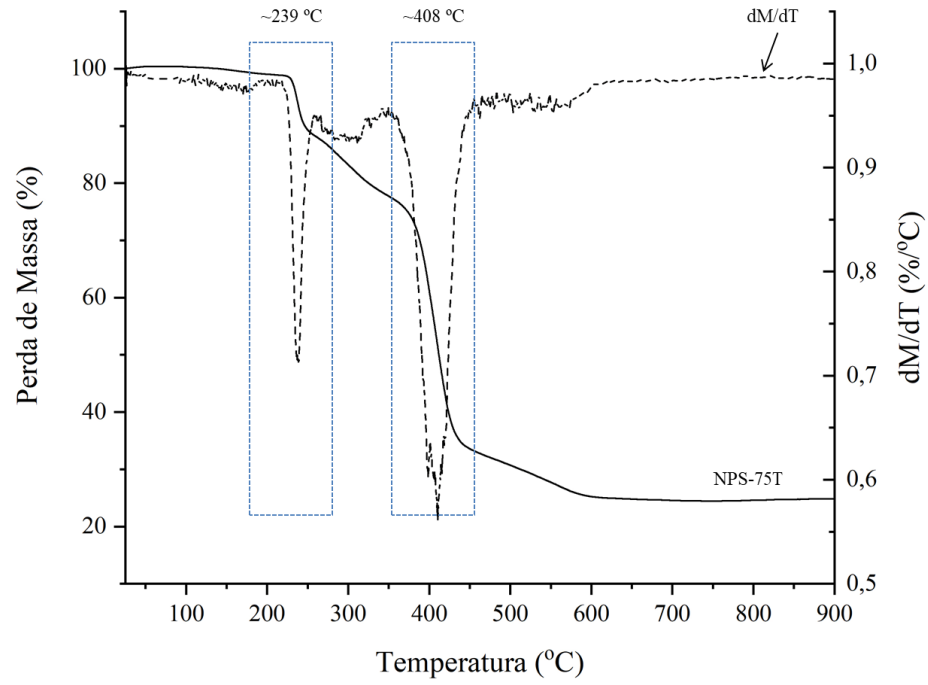
Fonte: o autor (2019).

APÊNDICE D - Espectro de infravermelho para NPS-150 e NPS-150T.



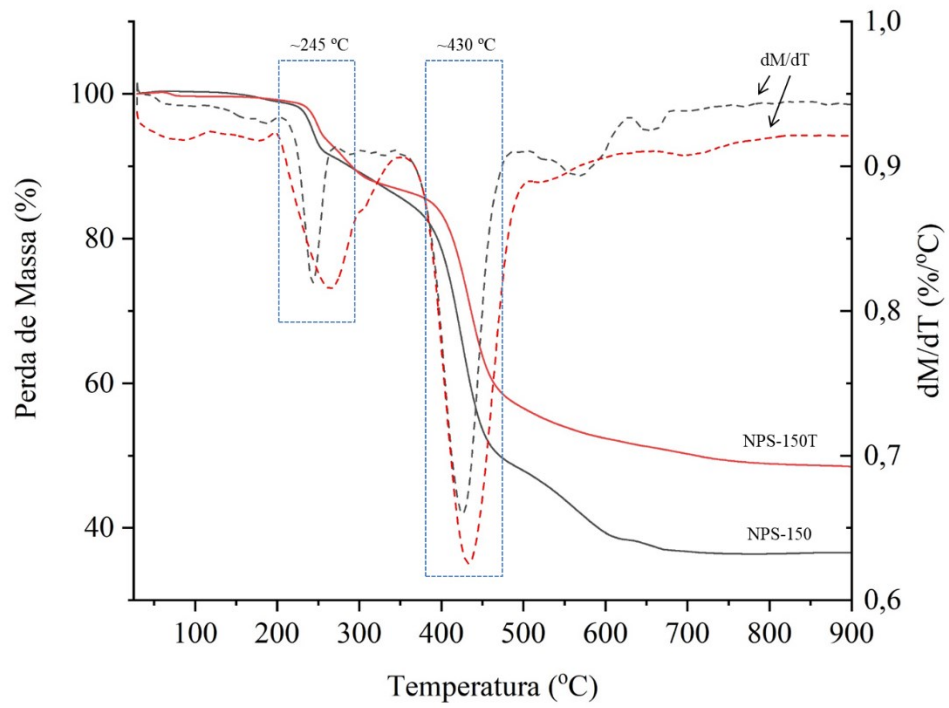
Fonte: o autor (2019).

APÊNDICE E - Termograma de perda de massa para NPS-75T.



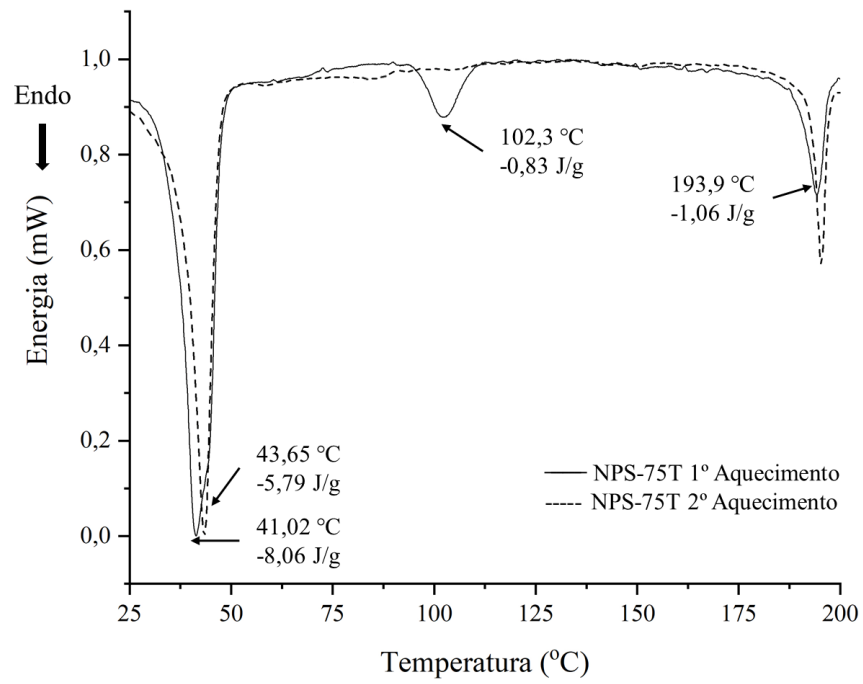
Fonte: o autor (2019).

APÊNDICE F - Termograma de perda de massa para NPS-150 e NPS-150T.



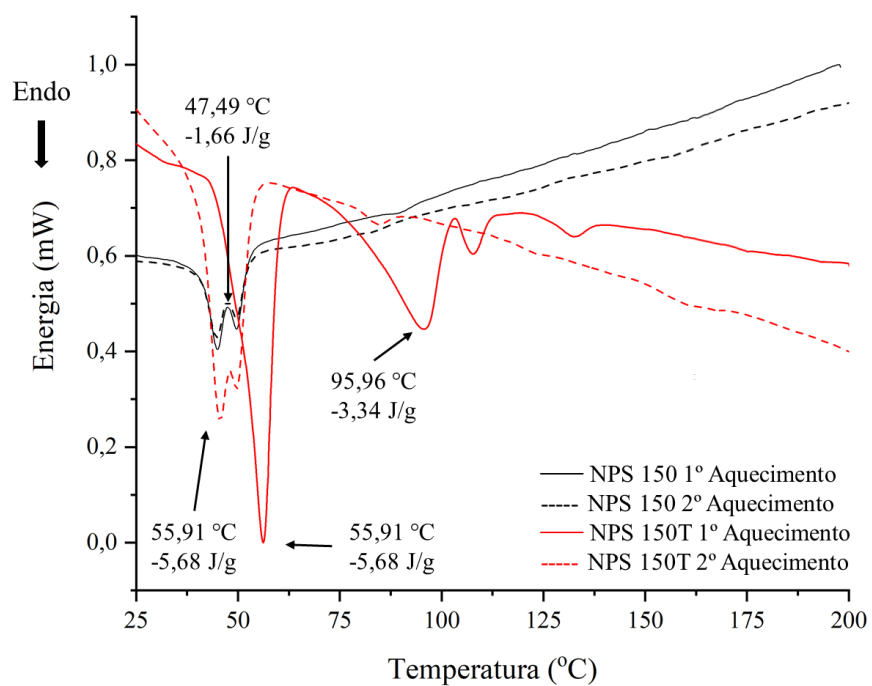
Fonte: o autor (2019).

APÊNDICE G - Calorimetria exploratória diferencial para a NPS-75T.



Fonte: o autor (2019).

APÊNDICE H - Calorimetria exploratória diferencial para as NPS-150 e NPS-150T.



Fonte: o autor (2019).