

RESSALVA

Alertamos para ausência da página 40, não incluída pela autora no arquivo original.

FABIANE RAQUEL OLIVEIRA DOS SANTOS

**HÍBRIDOS SILOXANO-POLÍMERO NO COMPORTAMENTO HIDROFÍLICO DE
DIFERENTES MATERIAIS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Campus de Araraquara, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Sandra Helena Pulcinelli

Co-orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

ARARAQUARA

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

S237h	Santos, Fabiane Raquel Oliveira dos Híbridos siloxano-polímero no comportamento hidrofílico de diferentes materiais / Fabiane Raquel Oliveira dos Santos. - Araraquara : [s.n], 2009 70 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Sandra Helena Pulcinelli Co-orientador: Celso Valentim Santilli 1. Materiais. 2. Sol-gel. 3. Polímeros. 4. Híbridos. I. Título.
-------	---

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

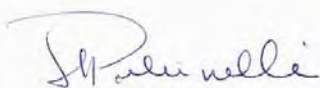
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

FABIANE RAQUEL OLIVEIRA DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 12 de maio de 2009.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Rogéria Rocha Gonçalves
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto



Profª Drª Agnieszka Joanna Pawlicka Maule
Instituto de Química de São Carlos – USP, São Carlos

DADOS CURRICULARES

Fabiane Raquel Oliveira dos Santos

25 anos, casada

Nascido em Anápolis-GO e residente em Araraquara-SP

e-mail: fabsanto@iq.unesp.br

link currículo lattes: <http://lattes.cnpq.br/7196852228860165>

Formação Acadêmica/Titulação

2002 - 2005	Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
-------------	--

Formação complementar

2003 - 2004	Extensão universitária em PET. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil Bolsista do(a): SESu/MEC
-------------	--

Atuação profissional

1. Whitford do Brasil Ltda – WHITFORD

2008 - Atual	Celetista, Analista P&D e Responsável Técnico, Carga horária: 40, Dedicação Exclusiva
2006 - 2008	Celetista, Analista de Pesquisa e Desenvolvimento, Carga horária: 40, Dedicação Exclusiva
2005 - 2006	Estagiária, Carga horária: 40, Regime: Dedicação Exclusiva

Atividades

01/2006 - Atual	Pesquisa e Desenvolvimento Desenvolvimento de novos ou melhoramento dos processos produtivos, Desenvolvimento de métodos de análise de matérias primas, produtos acabado e intermediários, Desenvolvimento de novos produtos: cores, aplicações, etc.
01/2006 - Atual	Serviço Técnico Especializado Atendimento e visitas técnicas ao cliente
07/2005 - 01/2006	Estágio Estágio realizado no Laboratório de Controle de Qualidade e no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento

Projetos de Pesquisa

2004 - 2005	Potencialidade do emprego de Bi como padrão interno na determinação de Pb em leite por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. Financiador: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo-FAPESP
-------------	---

Idiomas

Inglês	Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem
Espanhol	Compreende Razoavelmente , Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Razoavelmente

Produção Bibliográfica

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. SANTOS, F. R. O; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; FILHO, C. A. Híbridos siloxano-polímero: comportamento mecânico e hidrofiliçidade In: 10ºCongresso Internacional de Tintas - ABRAFATI, 2007, São Paulo. **10ºCongresso Internacional de Tintas - ABRAFATI.** , 2007.
 2. SANTOS, F. R. O; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; FILHO, C. A. Siloxane-Polymer Hybrids: Mechanical and Hydrophilic behavior on Glass substrates In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids, 2007, Aracajú-Sergipe. **IV International Symposium on Non-Crystalline Solids.**, 2007.
 3. SANTOS, F. R. O., FRESHI, G. P. G., GOMES NETO, J. A. Avaliação de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, Zr-Ir e W+ Pd(NO₃)₂ na determinação direta de Pb em leite por GFAAS empregando Bi como padrão interno In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas - MG. **Livro de Resumos**, 2005.
-

Participação em eventos

1. **Encontros Técnicos Regionais**, 2006. (Encontro)
A Matemática do Formulador de Tintas.
2. **Encontros Técnicos Regionais**, 2006. (Encontro)
Incerteza da Medição em Calibração e Ensaios.
3. **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2005. (Congresso)
Avaliação de Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂, Zr-Ir e W+ Pd(NO₃)₂ na determinação direta de Pb em leite por GFAAS empregando Bi como padrão interno.

4. **XXIII ENEQUI-Encontro Nacional dos Estudantes de Química**, 2004. (Encontro)
Introdução ao Software ACDLabs/Chemsketch como Extensão Universitária.
 5. **XXXIII Semana da Química**, 2003.
Os fenômenos de superfícies: uma interface entre a química e a biotecnologia.
 6. **XXXIII Semana da Química**, 2003.
Química dos Alimentos.
 7. **XXXIII Semana da Química**, 2003.
Um dia na Universidade - PET.
 8. **Primeiro Curso de Especialização de Inverno, I CEI**, 2002.
Cosmetologia.
 9. **XXXII Semana da Química**, 2002.
Metrologia em Química e ISO-Guia 17025.
-

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Valdevino e Ana Maria,
aos meus irmãos, Fábio e Leilane e ao meu esposo Luiz
Fernando pelo apoio, incentivo, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

À Deus por abençoar e guiar em todos os passos.

Aos meus pais por me darem a educação, a vida e me orientarem em todas as decisões. À toda a minha família pelo carinho e incentivo.

À Profa. Sandra Pulcinelli, pela orientação, por entender as minhas dificuldades e me apoiar mesmo com pequena disponibilidade de tempo. Por me dar tantas oportunidades de crescimento, pelo suporte intelectual e técnico contribuindo para minha formação e para a beleza deste trabalho. Muito Obrigada!!!

Ao Prof. Celso Santilli pela orientação e apoio para que este trabalho fosse concluído. Por todas as dicas e suporte intelectual.

Ao Cláudio pelos ensinamentos, apoio e ajuda na realização dos ensaios. Por toda compreensão. Sem a sua ajuda, este trabalho certamente não teria sido concluído. Obrigada!!!

Ao grupo de Físico-Química de Materiais, Eduardo, Leandro, Vítor e mesmo os que não tive a oportunidade de trabalhar, pelas dicas e discussões contribuindo para o desenvolvimento deste trabalho.

Às minhas queridas amigas Thaisa e Fabíola por me aconselharem nos momentos mais difíceis. Pela amizade de todos estes anos, pelo companheirismo e apoio.

À Whitford do Brasil Ltda pelo apoio e suporte financeiro. Por permitir a participação nas disciplinas e por me facilitar o andamento e conclusão deste trabalho.

À todos os amigos, docentes e funcionários que direta ou indiretamente participaram deste sonho.

RESUMO

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos foram preparados pelo processo sol-gel através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as características mecânicas e hidrofiliidade de filmes híbridos siloxano-poliéter contendo ou não partículas de óxido de titânio antes e após fotocatalise sob irradiação no ultra-violeta. Numa primeira etapa, estudou-se a influência da quantidade de catalisador no tempo de gelatinização dos sois híbridos e a adição de polímero livre nas propriedades mecânicas, de aderência e molhabilidade de filmes híbridos do tipo siloxano-polietileno óxido (siloxano-PEO) com massa molar de 500 e 1900 g.mol⁻¹. Posteriormente, analisou-se a influência da concentração de nanopartículas de titânia adicionada à matriz polimérica nas propriedades mecânicas, de aderência e molhabilidade. Avaliou-se a adesão utilizando-se a norma ASTM-D3359 e a molhabilidade do híbrido através de medidas de ângulo de contato em diferentes substratos recobertos: vidro, alumínio, acrílico e policarbonato. Medidas complementares de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Perfilometria, Ângulo de Contato e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram também efetuadas.

ABSTRACT

The more recent technologies require materials combining properties that are not found in conventional materials. Hybrid materials prepared by sol-gel process from organic and inorganic components constitute one alternative to produce multifunctional materials to be used in a wide range of applications. The main objective of this work was to evaluate the mechanical and hydrophilic characteristics of siloxane-polyether hybrid films containing (or not) titanium oxide particles before and after photocatalysis under ultraviolet irradiation.

In a first step the influence of the catalytic compound amount on the gelation time of hybrid sols and the addition of free polyether on the mechanical adhesion and wet properties of siloxane-polyethylene oxide (siloxane-PEO) hybrid films (polymer molecular weight = 500 and 1900 g.mol⁻¹) were evaluated. In the following, the influence of titanium oxide nanoparticles added to the polymer matrix on the mechanical, adhesion and wetting properties of films was studied. Adhesion was evaluated using the ASTM-D3359 technical norm while wetting was evaluated from contact angle measurements for films supported on glass, aluminum, polyacrylate and polycarbonate substrates. Complementary measurements of Electronic Scanning Microscopy (ESM), profilometry and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were also performed.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 Esquema representativo dos híbridos siloxano-polímero a) classe I e b) classe II.

Figura 1.2 Reações de condensação processadas pelo mecanismo de olação e oxolação.

Figura 1.3 Evolução esquemática da gelatinização com o aumento da fração de microgel.

Figura 1.4 Esquema das etapas envolvidas na formação das camadas delgadas pelo processo de *dip coating*: imersão, emersão, deposição e evaporação.

Figura 1.5 Esquema de formação de radicais na superfície de filmes contendo TiO_2 .

Figura 3.1 Esquema da síntese de preparação do precursor híbrido siloxano-PEO.

Figura 3.2 Ângulo de contato segundo a equação de Young: (γ_{LV}) líquido-vapor, (γ_{SL}) sólido-líquido e (γ_{SV}) sólido-vapor.

Figura 3.3 Ilustração dos modelos propostos por Cassie-Baxter e Wenzel.

Figura 4.1 Lâminas de vidro expostas ao vapor de água: (a) extremidade recoberta por filme H1900 em contraste com uma extremidade sem cobertura e (b) extremidade recoberta por filme H1900 em contraste com uma extremidade recoberta por filme H500.

Figura 4.2 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) vidro sem recobrimento; (b) vidro/PEG 2000.

Figura 4.3 Filme híbrido de classe I H2000 sobre o substrato de policarbonato.

Figura 4.4 Imagens das medidas de ângulo de contato obtidas para os filmes híbridos de Classe I: (a) vidro/H600; (b) vidro/H2000; (c) vidro/H4000.

Figura 4.5 Resultado do teste de adesão mostrando que os quadriculados não sofrem alteração após a realização do teste para o filme híbrido H1900-15 em substrato de vidro. As setas foram incluídas para facilitar a visualização.

Figura 4.6 Gráfico de perfilometria para o híbrido siloxano PEO-1900 em substrato de policarbonato.

Figura 4.7 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) vidro/H500-6; (b) vidro; (c) vidro/H1900-15.

Figura 4.8 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) alumínio/H500; (b) alumínio; (c) alumínio/H1900.

Figura 4.9 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) acrílico/H500-6; (b) acrílico; (c) acrílico/H1900-15.

Figura 4.10 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) policarbonato/H500-6; (b) policarbonato; (c) policarbonato/H1900-15.

Figura 4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura obtidas para (a) H1900-15 com aumento de 3500 vezes e (b) H1900-15 com aumento de 5000 vezes.

Figura 4.12 Microscopia Eletrônica de Varredura obtida para (a) H500-6 com aumento de 3500 vezes e (b) H500-6 com aumento de 10000 vezes.

Figura 4.13 Curva de DSC obtida para híbridos preparados a partir de PEO 500 com adição de polímero livre.

Figura 4.14 Curvas de DSC obtidas para híbridos preparados a partir de PEO 1900 com adição de polímero livre. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

Figura 4.15 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) H1900; (b) H1900+1% PEG 2000; (c) H1900+5% PEG 2000 e (c) H1900+10% PEG 2000.

Figura 4.16 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) H500; (b) H500+1% PEG 600; (c) H500+5% PEG 600 e (c) H500+10% PEG 600.

Figura 4.17 Microscopia Eletrônica de Varredura obtida para (a) H1900+1%PEG 2000 com aumento de 15000 vezes; (b) H1900+5%PEG 2000 com aumento de 15000 vezes e (c) H1900+10%PEG 2000 com aumento de 50 vezes.

Figura 4.18 Microscopia Eletrônica de Varredura obtida para (a) H500+1%PEG 600 com aumento de 750 vezes e (b) H500+5%PEG 600 com aumento de 750 vezes.

Figura 4.19 Curvas de DSC obtidas para híbridos preparados a partir de PEO com adição de 0,5 e 5% de TiO_2 .

Figura 4.20 Imagens das medidas de ângulo de contato iniciais para o híbrido siloxano-PEO 1900 sem adição de partículas de TiO_2 : (a) antes da exposição à luz UV; (b) após 15 minutos de exposição e (c) após 60 minutos de exposição à luz UV.

Figura 4.21 Imagens das medidas de ângulo de contato iniciais (antes da exposição) para: (a) H1900+0,5% TiO_2 ; (b) H1900+5% TiO_2 ; (c) H1900+10% TiO_2 .

Figura 4.22 Imagens das medidas de ângulo de contato após exposição de 15 minutos para: (a) H1900+0,5% TiO_2 ; (b) H1900+5% TiO_2 ; (c) H1900+10% TiO_2 .

Figura 4.23 Imagens das medidas de ângulo de contato após exposição de 60 minutos para: (a) H1900+0,5% TiO₂ e (b) H1900+5% TiO₂.

Figura 4.24 Evolução temporal do ângulo de contato após irradiação com UV, para os filmes contendo diferentes concentrações de TiO₂.

Figura 4.25 Microscopia Eletrônica de Varredura obtida para (a) H1900+0,5%TiO₂ com aumento de 200 vezes; (b) H1900+5%TiO₂ com aumento de 100 vezes e (c) H1900+10%TiO₂ com aumento de 100 vezes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Dados dos materiais híbridos obtidos na forma de corpos monolíticos.

Tabela 4.2 Resultados de ensaios e de caracterização de filmes híbridos classe I obtidos utilizando o substrato vidro.

Tabela 4.3. Resultados de ensaios mecânicos e de caracterização de filmes híbridos de classe II depositados sobre substratos de vidro, alumínio, acrílico e policarbonato.

Tabela 4.4. Resultados de ensaios mecânicos e de caracterização de filmes híbridos H500 e H1900 com adição de polímero livre para o substrato vidro.

Tabela 4.5 Transição vítrea obtidas para o híbrido siloxano-POE 1900.

LISTA DE ABREVIATURAS

PEO – Polietileno-óxido

PEG – Polietileno Glicol

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

AC – Ângulo de contato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
1.1 Híbridos Orgânico-Inorgânicos.....	17
1.2 Processo Sol-Gel.....	19
1.3 Transição Sol-Gel.....	21
1.4 Deposição de filmes híbridos.....	22
1.5 Hidrofilicidade e Superhidrofilicidade.....	24
1.6 Propriedade e aplicação do TiO ₂	25
2 OBJETIVOS.....	28
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1 Preparação de híbridos.....	29
3.1.1 Híbridos siloxano-POE Classe I.....	29
3.1.2 Híbridos siloxano-PEO Classe II.....	29
3.1.3 Híbridos siloxano-PEO com adições de polímero livre.....	31
3.1.4 Híbridos siloxano-PEO contendo nanopartículas de Titânio.....	31
3.2 Limpeza dos substratos.....	31
3.3 Deposição de filmes de materiais híbridos por <i>dip coating</i>	32
3.4 Ensaio mecânicos e caracterização dos filmes de híbridos.....	32
3.5 Alguns fundamentos envolvidos nas principais técnicas de caracterização.....	33
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM.....	36
3.7 Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1 Motivação.....	39
4.2 Estabelecimento das condições de preparação dos filmes.....	40
4.3 Filmes híbridos suportados.....	42
4.3.1 Híbridos siloxano-POE classe I.....	42
4.3.2. Híbridos siloxano-POE classe II.....	45
4.3.2.1 Influência da natureza do suporte.....	45
4.3.2.2 Influência da adição de polímero livre à matriz siloxano-POE.....	52
4.3.2.3 Influência da adição de partículas de dióxido de titânio à matriz siloxano-POE.....	58
5 CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS	65

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Híbridos Orgânico-Inorgânicos

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinações de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos [1,2].

Os primeiros híbridos orgânico-inorgânicos relatados por Pope et. al. foram obtidos a partir da impregnação de matrizes porosas de géis de óxidos por moléculas orgânicas de polimetilmetacrilato [3]. Em seguida, testou-se a introdução da fase orgânica durante a transição sol-gel de forma que a matriz gelatinosa de óxido aprisionasse as moléculas orgânicas em seus interstícios. Estes híbridos transparentes apresentavam propriedades mecânicas interessantes mas que sofriam degradação com o passar do tempo. Nesta mesma época, híbridos com ligação química entre as fases orgânica e inorgânica foram preparados por rotas químicas, apresentando maior resistência térmica, mecânica e maior estabilidade química [4].

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos normalmente apresentam propriedades complementares, dando origem a um material único com propriedades diferenciadas daquelas características de cada um dos componentes que lhe deram origem. As propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes: existe um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos domínios correspondentes. Embora tais materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados[1,2,5,6].

Os termos compósitos e híbridos têm sido, inadvertidamente, empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, usualmente combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis ($> 5\%$) [7]. Os híbridos orgânico-inorgânicos são materiais bifásicos, onde há uma interpenetração das fases em escala nanométrica, de forma que a interface orgânica-inorgânica exerce um papel preponderante, e sua natureza é utilizada para definir duas classes de materiais híbridos [1] como esquematizado na Figura 1:

i) Classe I, onde as fases orgânica e inorgânica interagem através de interações de Van der Waals ou eletrostáticas;

ii) Classe II, onde há formação de ligações primárias (covalentes ou iônico-covalentes). Estes materiais, comumente, são preparados a partir de silicatos organicamente modificados (ORMOSILS), também conhecido por CERAMERS (ceramics polymer), podendo ser sintetizados pela incorporação de polímeros orgânicos à rede de sílica gerada *in situ*.

Estudos efetuados ao longo da última década mostraram que uma classe de nanocompósitos particularmente interessante obtida pelo processo sol-gel é a família dos híbridos siloxano-poliéter [8]. Esses materiais siloxano-polietileno óxido (PEO) ou siloxano-polipropileno óxido (PPO) são transparentes, flexíveis e possuem propriedades mecânicas superiores a dos poliéters puros [9]. Quando preparados a partir de precursores adequados, esses híbridos apresentam ligações covalentes entre a fase orgânica e inorgânica (classe II), o que aumenta a homogeneidade e a estabilidade química [8-10]. Esse conjunto de propriedades faz dos híbridos siloxano-poliéters materiais promissores em dispositivos tecnológicos, tais como janelas eletrocromicas, espelhos inteligentes e guias de ondas, entre outros.

O estudo da nanoestrutura destes híbridos siloxano-poliéter [11-13] mostrou que eles são formados por agregados fractais inorgânicos dispersos na fase orgânica. Nos híbridos de classe I os agregados são formados por nanopartículas de siloxano, a dimensão fractal e o tamanho dos agregados dependem das condições de preparação. Nos híbridos de classe II as nanopartículas de siloxano estão localizadas nas extremidades das cadeias poliméricas que atuam como espaçadores das nanopartículas. Esta estrutura também é dependente da concentração de dopantes que possam ser adicionados aos híbridos; nos híbridos de classe I ocorre um aumento da dimensão fractal e do tamanho dos agregados inorgânicos, causando uma variação nas propriedades elétricas e ópticas dos híbridos. Para os híbridos de classe II, a adição de dopantes favorece a formação de ligações cruzadas causando o enrijecimento das cadeias.

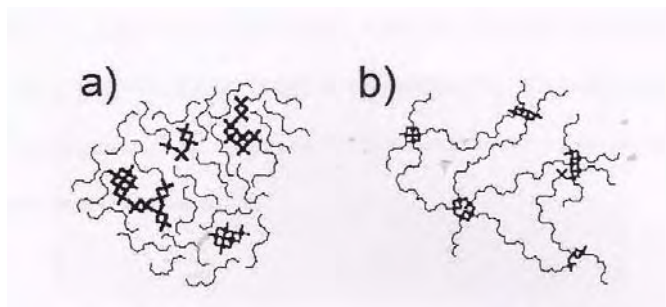


Figura 1.1 Esquema representativo dos híbridos siloxano-polímero a) classe I e b) classe II [1].

Hoje a rota mais usada para a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos é o processo sol-gel [5]. A vantagem deste processo é que ele permite a obtenção de filmes (finos ou espessos), monolitos, fibras e pós a temperatura próxima da ambiente, o que é fundamental já que a fase orgânica presente no híbrido não suporta temperaturas superiores a 200°C [14].

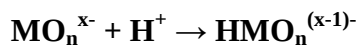
1.2 Processo Sol-Gel

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias e os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde promove-se as reações de polimerização [15].

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares. As reações envolvidas nesse processo podem ser descritas da seguinte maneira:

1 – Hidrólise do precursor, levando a formação de ligações M-OH. A hidroxilação de precursores inorgânicos é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa, resultando em:

- protonação de oxo-íons aniônicos:



- ou deprotonação de aquo-íons catiônicos:



A hidroxilação de alcóxidos é realizada pela adição de água:



2 – Em ambas as rotas, a etapa posterior envolve reações de condensação que podem se processar por olação ou oxolação:

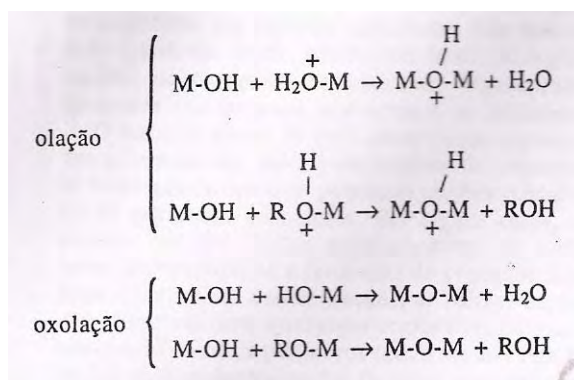


Figura 1.2 Reações de condensação processadas pelo mecanismo de olação e oxolação [15].

A condensação via olação envolve a reação de hidroxio ou aquo íons $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo a labilidade da ligação M-OH₂ determina a cinética de olação, que geralmente é bastante lenta ($K < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo frequentemente, a reação de oxo-hidroxio íons $[(\text{MO}_x(\text{OH}))_{n-x}]^{(n+x-z)}$. Quando a esfera de coordenação não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Neste caso os grupos ligantes não são removidos e a espécie

condensada é formada rapidamente ($K > 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). No caso onde a esfera de coordenação está completamente saturada, pode ocorrer substituição nucleofílica, onde em uma primeira etapa ocorre a adição com formação de pontes OH instáveis, seguida da eliminação do grupo de saída (H_2O) [15].

As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, entretanto a cinética de cada uma delas é influenciada por diferentes fatores, tais como, pH, temperatura, natureza do solvente, etc. Geralmente, a presença de íons H_3O^+ na solução favorece a hidrólise, enquanto que íons OH^- aumentam a velocidade da reação de condensação [16]. Deste modo, a cinética das reações é modificada pelas catálises ácida ou básica, o que determina a forma de crescimento das espécies condensadas. A partir do controle do pH, pode-se obter partículas dispersas em suspensão, redes poliméricas inorgânicas formadoras de gel ou precipitados [5].

1.3 Transição sol-gel

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou um sol transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire caráter elástico; apesar disso, esta transição é bastante diferente da solidificação clássica de um líquido. Na realidade, após a transição a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida [15].

A figura 1.3 ilustra fenomenologicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel. Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol), resultantes da polimerização do monômero (**a**). Dependendo das condições do meio (temperatura e pH, por exemplo) estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (**b** e **c**), denominadas microgel. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total (**d**), situação onde a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como sólido elástico.

O passo inicial para a formação do microgel é a agregação de algumas partículas para formar cadeias curtas. Com o aumento do comprimento da cadeia, pela conexão lateral das partículas, há formação de regiões com cadeias ramificadas. Partículas dispersas livres agregam-se rapidamente a essas estruturas, originando a região de microgel ou fase de gel. O tamanho dessas regiões aumenta continuamente pela incorporação de partículas de sol que

circundam essa fase. Esse processo prossegue até a fase gel ocupar todo o volume do sistema. A partir do ponto de gel (**d**) as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (**e**), culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema (**f**) [15,17].

Este fenômeno (transição sol-gel) pode ser usado para o recobrimento de superfícies, a partir da deposição de um filme líquido na fase sol, que após gelatinização deverá recobrir a superfície do suporte.

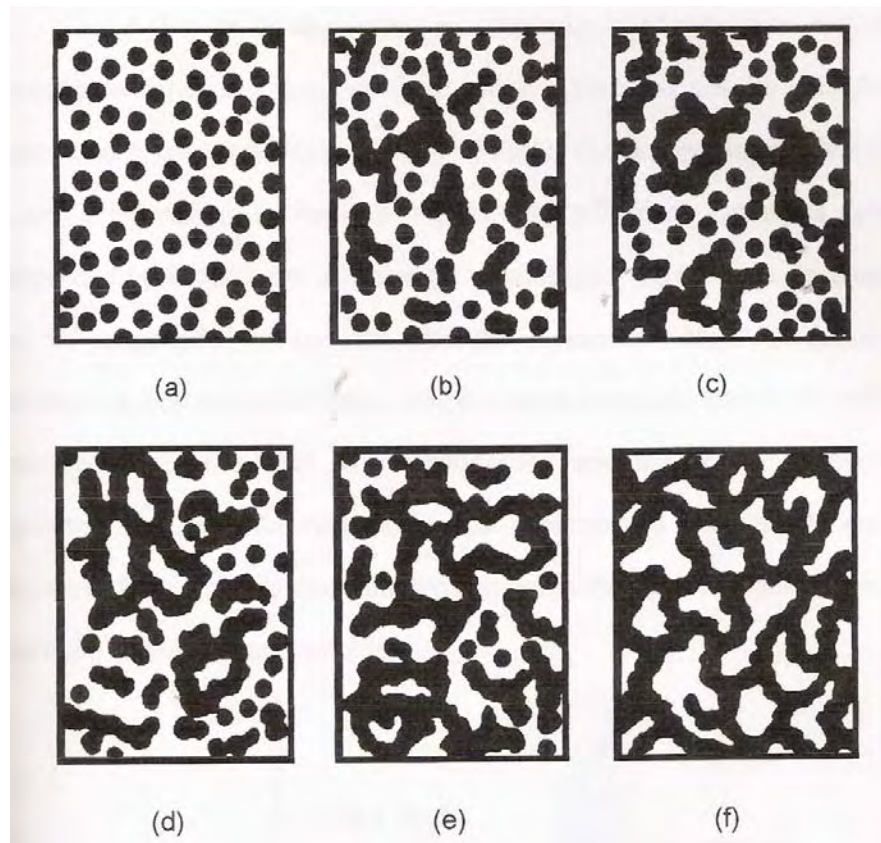


Figura 1.3 Evolução esquemática da gelatinização com o aumento da fração de microgel [15].

1.4 Deposição de filmes híbridos

Dentre os principais métodos de deposição de filmes destacam-se o método de emersão a partir da suspensão coloidal (*dip coating*), que tem sido largamente utilizado pois permite obter depósitos sobre substratos de grandes dimensões e geometria complexa, com controle da espessura.

No processo de *dip coating* o substrato é emerso a partir de uma suspensão coloidal a uma velocidade controlada. Durante o movimento de imersão a suspensão é arrastada com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva primeiramente, à formação de uma camada de gel. Com o prosseguimento da secagem a camada sólida é formada [5].

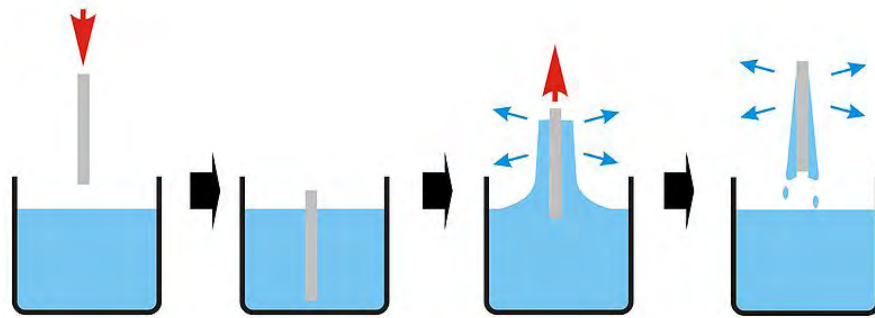


Figura 1.4 Esquema das etapas envolvidas na formação das camadas delgadas pelo processo de *dip coating*: imersão, emersão, deposição e evaporação [18].

Devido ao movimento de emersão e à tensão superficial, a suspensão é arrastada com o substrato. Inicia-se, então a evaporação do solvente e o filme adquire uma forma arredondada que interliga o menisco e a camada seca de tal modo que as etapas de emersão, deposição e evaporação ocorrem simultaneamente. Quando a velocidade de secagem da camada é menor que a velocidade de emersão, a deposição ocorre em regime estacionário e a espessura da camada depositada é determinada pela competição entre seis forças de origem distintas, ou seja:

- 1- força de atrito viscoso entre o líquido e o substrato em movimento;
- 2- força gravitacional;
- 3- força resultante da tensão superficial devido ao menisco côncavo;
- 4- força de inércia das camadas de líquido na região do depósito;
- 5- tensão interfacial;
- 6- força de adesão.

1.5 Hidrofilicidade e Superhidrofilicidade

Uma superfície pode atrair ou repelir as gotas de um líquido, no caso particular em que o líquido é a água, a superfície é denominada hidrofílica ou hidrofóbica, respectivamente. As aplicações para esta propriedade das superfícies, também conhecida por Efeito Lótus, são muitas, e às vezes aparentemente contraditórias [19]. Por exemplo, uma superfície hidrofílica espalha a água formando um filme líquido, podendo favorecer a limpeza da superfície por arraste das partículas de pó; por outro lado uma superfície hidrofóbica pode desempenhar o mesmo papel, se as gotículas formadas encapsularem e arrastarem as partículas de poeira da superfície. Esta é a situação das aplicações de superfícies auto-limpantes. O mesmo vale para as aquelas conhecidas como anti-embaçantes. Um método interessante [20,21] de avaliar as propriedades hidrofílicas de filmes é através da medida de ângulo de contato (θ) entre a interface água/ar e sólido que está relacionada com a tensão superficial entre a superfície sólida, a gota d'água e o ar circundante. Esta relação é descrita através da equação de Young que será detalhada no Capítulo 3.

O Polietileno Glicol (PEG) é um dos materiais hidrofílicos mais extensamente estudado e usado para diversas aplicações. O polietileno-óxido (PEO) é um polímero constituído pela unidade monomérica ($O-CH_2-CH_2$), e diferencia-se do polietilenoglicol (PEG) pela ausência dos grupos terminais $-OH$ característicos dos álcoois. Entretanto, quando a cadeia polimérica é grande (acima de 1000 g mol^{-1}) a proporção de grupos terminais torna-se negligenciável frente ao tamanho da cadeia polimérica, de maneira que a literatura cita indiscriminadamente o termo PEO. Entre os primeiros trabalhos relacionados com o uso do PEG e/ou PEO como material hidrofílico destaca-se o de Merrill et al [18], que mostrou que a adsorção de PEO na superfície de vidros impede a adsorção de moléculas de proteínas. Desde então, muitas formas de modificação de superfície pela molécula de PEG foram estudadas a fim de conferir à superfície resistência à adsorção de proteínas e promover a biocompatibilidade da superfície [21]. Os métodos de modificação de superfície usados incluem a ligação covalente através do silano, do acrilato e do tiol, a adsorção, e as ligações iônica e de hidrogênio [22,23].

Polímeros hidrofílicos e especialmente suas formas polimerizadas são uma classe de materiais que apresentam um grande potencial em diversos campos de aplicação, incluindo as áreas biológica e médica. Entretanto, a habilidade de construir polímeros hidrofílicos com

propriedades específicas é dificultada pela necessidade de controlar a massa molecular, a configuração molecular e a cinética de polimerização [24].

Por outro lado, filmes finos de dióxido de titânio apresentam elevada transmitância na região do infravermelho visível e próxima, além de uma forte atividade fotocatalítica. Outra propriedade interessante destes filmes é a superhidrofilicidade foto-induzida [24]. Quando a superfície do filme contendo dióxido de titânio é irradiada com luz UV, oxigênio ativo é gerado na superfície do filme devido a uma reação foto-redox, e conseqüentemente, surgem vacâncias de oxigênio no TiO_2 , que torna a superfície favorável à adsorção e dissociação da água, fazendo com que a superfície do filme de TiO_2 torne-se superhidrofílica. A presença da superhidrofilicidade fotoinduzida e fotocatalisada torna os filmes de TiO_2 úteis em muitas áreas, tais como materiais de auto-limpeza (self-cleaning), purificação da água e do ar poluído, vidros anti-embaçantes (anti-fogging) entre outros [24-28].

1.6 Propriedade e aplicação do TiO_2

O TiO_2 pode cristalizar-se em diferentes estruturas cristalinas, sendo o rutilo a fase mais estável do ponto de vista termodinâmico. Em temperaturas próximas a ambiente existe somente uma pequena diferença de energia livre entre o rutilo e as fases metaestáveis anatásio e broquite. A fase anatásio, embora seja metaestável, apresenta melhor desempenho em muitas aplicações, como catalisadores e fotocatalisadores [27]. Devido às suas propriedades físico-químicas que combinam dureza, inércia química e atividade optoeletrônica, a titânia cristalina é um material extremamente atrativo para uma grande variedade de aplicações que exigem alta área superficial, alta porosidade e alta pureza [28].

As condições de síntese como composição, pH, temperatura, velocidade de cristalização e natureza do precursor podem determinar o tipo de estrutura cristalina formada [29]. Em solução os íons Ti^{4+} são solvatados por seis moléculas de água assumindo a coordenação mais estável que é a octaédrica. A coordenação octaédrica com o oxigênio está igualmente presente nas três fases cristalinas: rutilo, anatásio e broquite. Assim sendo, geralmente assume-se que tanto a fase anatásio quanto rutilo podem crescer a partir da condensação de espécies octaédricas do tipo TiO_6 presente em solução; a mudança de uma fase cristalina para outra se deve a forma de ligação entre os octaedros [30]. Os octaedros TiO_6 são ligados pelas arestas e vértices no rutilo e pelas arestas na anatásio. O tipo de fase cristalina de titânia preparada por rotas químicas é fortemente influenciada pelo poder

complexante dos ânions presentes na solução, pelo pH e pela temperatura. Em meio aquoso o rutilo é formado em meio ácido (pH abaixo de 2,0) em alta temperatura ($T \sim 100^{\circ}\text{C}$), enquanto a fase anatásio é obtida em condições menos ácidas (pH acima de 3,0) e temperatura inferiores a 70°C . O processo sol-gel foi utilizado em nosso grupo [31] para preparar materiais a base de titânio na forma de pós redispersáveis utilizados no presente estudo.

As aplicações de dióxido de titânio coloidal ou na forma de filmes finos são numerosas, incluindo dispositivos fotovoltaicos, eletrocromicos, eletroluminescentes e como catalisadores. Cada aplicação depende da microestrutura do filme obtido e principalmente da densidade, porosidade e área de superfície. Filmes densos são muito importantes para aplicações em ótica, eletrônica e em biomateriais. As aplicações óticas dos filmes de rutilo estão associadas à excelente transparência na região do visível, alto índice de refração e estabilidade química, o que potencializa seu uso em filtros de interferência dielétrica, espelhos multicamadas e revestimentos anti-reflexivos, entre outros [32]. As aplicações em eletrônica estão associadas a elevada constante dielétrica e alta resistividade ($p \sim 10^{13} \Omega\text{cm}$), o que tem sido explorado na fabricação de capacitores multicamadas e em dispositivos fotoeletrônicos. Além disso, o rutilo é um material bio-compatível muito usado como filme em vários tipos de próteses [33] e como barreira de proteção contra a corrosão, onde é necessário obter um filme completamente denso [32]. Outra aplicação importante dos óxidos de titânio é como revestimento de laser de estado sólido [34] ou moduladores. Para isso é necessária uma camada anti-refletiva que evite o dano catastrófico do espelho óptico pelo calor [35].

No caso de aplicação em biomateriais destacamos o trabalho de Zhu e colaboradores [34] que depositaram filmes finos de TiO_2 em próteses de Ti metálico usado como implante ósseo. Os filmes crescidos por oxidação anódica apresentaram bons resultados com relação a cito-toxicidade, crescimento e morfologia de células, porém, os microporos presentes em algumas regiões causam problema de rejeição do implante ósseo. A obtenção de filmes completamente densos de titânia poderia minimizar este tipo de problema [31].

Outra aplicação promissora citada no item 1.4 é como camada anti-embaçante, onde as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 causam o aumento do número de grupos hidroxila da superfície irradiada no ultravioleta. Isso resulta em uma superfície super-hidrofílica, que impede a formação de gotas de água e favorece a formação de uma camada líquida contínua. Este fenômeno melhora a visibilidade de espelhos expostos a chuva e a ambientes com elevada umidade relativa, como mostrado na Figura 1.7.

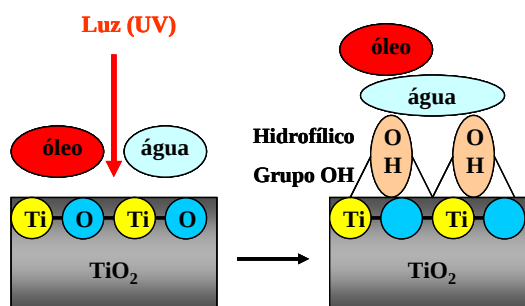


Figura 1.5 Esquema de formação de radicais na superfície de filmes contendo TiO_2 [35].

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo analisar as características mecânicas e hidrofiliicidade de híbridos siloxano-poliéter contendo ou não nanopartículas de óxido de titânio antes e após fotocatalise sob irradiação no ultra-violeta. Numa primeira etapa estudou-se a influência da natureza, do tamanho e da quantidade de catalisador nas propriedades mecânicas, de aderência e molhabilidade de híbridos do tipo siloxano-polietileno óxido (siloxano-PEO) com massa molar variando entre 500 e 1900 g.mol⁻¹. Avaliou-se a adesão e a molhabilidade do híbrido em diferentes substratos. O comportamento térmico foi estudado a partir da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação de híbridos

3.1.1 Híbridos siloxano-PEO Classe I

Os híbridos de classe I foram preparados a partir de 12,5 mL de tetraetil-ortosilicato (TEOS) da Aldrich, 6,3 mL de água segundo a relação $\frac{[H_2O]}{[Si]} = 4$ para controle da hidrólise, e 2,5 mL de ácido clorídrico concentrado (catálise ácida). Esta mistura foi submetida à ultrasonicação por 5 minutos, adicionou-se 50% em massa de PEO fundido ($T=60^\circ\text{C}$) com massas moleculares de 600, 2000 e 4000 g.mol^{-1} e homogenizou-se por 2 minutos no ultrasom com frequência de 30 KHz.

3.1.2 Híbridos siloxano-PEO Classe II

A síntese do precursor (Figura 3.1) utilizado na preparação de híbridos de classe II envolve a mistura de quantidades estequiométricas (razão molar de 1:2) da polieteramina O,O'-bis(2-aminopropil)-poli(etileno óxido) (Fluka) e do alcóxido de silício modificado 3-(isocianatopropil)-triétoxisilano (Aldrich) efetuada em uma solução de tetrahidrofurano e mantida em refluxo sob agitação por 24 horas a 80°C . Em seguida o tetrahidrofurano é evaporado sob vácuo em um evaporador rotativo Büchi Waterbath. B-480, obtendo-se o precursor de material híbrido [10]. Neste estudo de preparação de filmes duas polieteteraminas diferentes foram utilizadas, uma com $\sim 500 \text{ g.mol}^{-1}$ ($n=8$) e outra com $\sim 1900 \text{ g.mol}^{-1}$ ($n=40$) de massa molar da fração orgânica, resultando em materiais rotulados P-H500 e P-H1900, respectivamente.

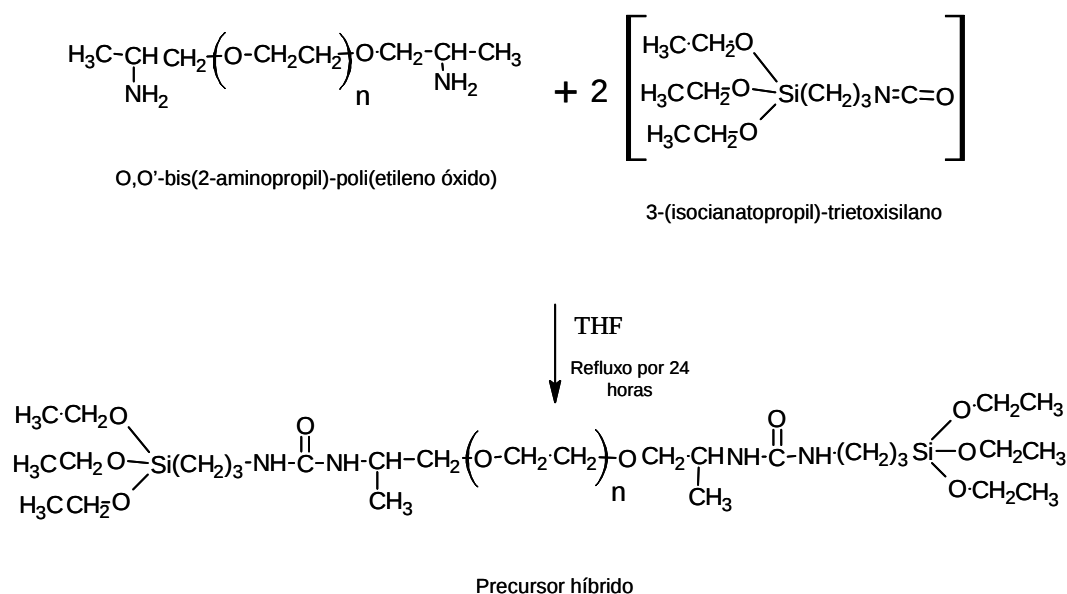


Figura 3.1 Esquema da síntese de preparação do precursor híbrido siloxano-PEO.

As condições típicas de preparação dos corpos híbridos envolve a adição de 50µL de água deionizada (Milli-Q) a 1,5 mL de etanol (Quemis); esta solução é transferida para 0,75 g de precursor híbrido (P-H500 ou P-H1900) sob agitação. Por último é adicionado 18 µL de uma solução de HCl 1,37 mol.L⁻¹ empregado como catalisador hidrolítico. O material final (H500 ou H1900) é transferido para um porta-amostras de PVC e após a gelatinização (caracterizada pelo aumento abrupto da viscosidade) o conjunto é colocado em um dessecador por uma semana para eliminação de substâncias voláteis. Finalmente, o híbrido é submetido à secagem a vácuo no dessecador. Foi avaliado o tempo para gelatinização dos materiais híbridos em função da quantidade de catalisador ácido (HCl) de modo a permitir a preparação do sol com tempo de gelatinização suficientemente longo para viabilizar as deposições de filmes por *dip coating* sem uma grande variação da viscosidade. Os materiais híbridos obtidos dessas formulações foram rotulados H500-X ou H1900-X, onde X indica o volume em µL de solução de HCl.

3.1.3 Híbridos siloxano-PEO de classe II com adições de polímero livre

Adicionou-se 1%, 5% e 10% de PEO livre à matriz híbrida siloxano-PEO. Neste ensaio, fundiu-se a 60°C os teores acima mencionados de PEO 600 (Fluka) e adicionou-se à matriz híbrida siloxano-PEO 500 e manteve-se sob agitação magnética por 5 minutos. O mesmo foi realizado para a matriz siloxano-PEO 1900 adicionando os teores de PEO 2000 (Fluka). Os filmes foram depositados por *dip coating* e caracterizados por medidas de ângulo de contato e MEV.

3.1.4 Híbridos siloxano-PEO contendo nanopartículas de Titânio

As nanopartículas de titânio foram preparadas de acordo com a metodologia estudada e desenvolvida no Grupo de Físico-Química de Materiais–IQ–Unesp[31]. Utilizou-se a razão do complexante $\text{Acac/Ti}=0,5$, pois estudos realizados previamente indicaram que esta é a proporção com maior potencialidade hidrofílica. Inicialmente, 9,2 mL de tetraisopropóxido de titânio (Aldrich) foi adicionado lentamente a uma solução de 1,55 mL de acetilacetona, acacH (Aldrich) em 47 mL de isopropanol, sob atmosfera inerte de N_2 , utilizando uma câmara seca (Plas Labs). A mistura foi agitada com uma barra magnética por 15 minutos a temperatura ambiente. A hidrólise foi feita pela adição de uma solução contendo 2,2 mL de água Milli-Q e 1,27g do ácido para-toluenosulfônico, PTSH (Vetec). A solução foi envelhecida em estufa durante 18 horas a 60°C, em erlenmeyer fechado, obtendo-se um sol transparente e estável. Para a obtenção do pó, o sol foi seco em estufa a 110°C por 24 horas.

Adicionou-se 0,5%, 5% e 10% em massa de nanopartículas de titânio à solução híbrida siloxano-PEO 1900 e a mistura foi agitada com uma barra magnética por 15 minutos a temperatura ambiente. Preparou-se filmes por *dip coating* e sua caracterização foi feita a partir de medidas de ângulo de contato e MEV antes e após a irradiação por UV.

3.2 Limpeza dos substratos

As lâminas de vidro, alumínio, acrílico e policarbonato foram inicialmente colocadas em uma solução de detergente 10% (EXTRAM MA 02 NEUTRO da MERK), por no mínimo 24 horas, e em seguida foram lavadas com água destilada em abundância e finalmente com

etanol. Após este procedimento as lâminas foram levadas a uma estufa à 100°C, para secagem por aproximadamente 5 minutos.

3.3 Deposição de filmes de materiais híbridos por *dip coating*

A velocidade de deposição dos filmes (10 ou 20 mm/min) pelo processo de *dip coating* foi controlada por um elevador microprocessado Microquímica MQCTL2000-MP. A aplicação foi realizada três vezes e em cada intervalo submeteu-se os substratos ao aquecimento por 10 minutos a 50°C. Lâminas de vidro (Corning 2947) de 25×75 mm, lâminas de alumínio com aproximadamente 25×75 mm (Q-Panel 3003H14), lâminas de acrílico e policarbonato com aproximadamente 25x75 mm, gentilmente doadas pela VICK Comércio de Plásticos e Isolantes Ltda foram utilizadas como substrato. Escolheu-se um sol híbrido de cada tipo, H500-X e H1900-X, com tempo para gelatinização maior que 2 horas para ser empregado no processo de deposição dos filmes. Após a deposição os substratos foram colocados em estufa a 50 °C por uma noite.

3.4 Ensaios mecânicos e caracterização dos filmes de híbridos

As características dos filmes foram avaliadas pelas seguintes análises:

1) Molhabilidade: utilizou-se o aparelho OCA 15+ (Dataphysics) com software SCA 20.2.0 para observar o formato de gotas de água depositadas sobre o filme e medir o ângulo de contato.

2) Espessura: foi empregado um perfilômetro Form Talysurf Series 2 (Taylor-Hobson) para medir a espessura do filme próximo da interface ar-vidro-filme (altura do degrau).

3) Lubricidade: por tato humano [36];

4) *Double rub testing*: As pontas dos dedos são esfregadas com moderada pressão e de maneira cíclica sobre a superfície do filme imersa em água Este ensaio é uma adaptação do teste padrão usado na indústria de tintas para avaliar a resistência a solvente [36];

5) Conservação (durabilidade): imersão do substrato em água por 24 horas seguido de fricção do filme com os dedos [36];

6) Adesão ao substrato por fita adesiva: Com auxílio de um estilete foram feitas ranhuras transversais no filme de modo a produzir um padrão quadriculado. Aplicou-se com moderada pressão um segmento apropriado da fita filamentosa 880 Scotch (3M) sobre a

região quadriculada deixando uma extremidade da fita fora do substrato para ser arrancada por puxamento. Este procedimento de aplicação-puxão da fita adesiva é repetido em 3 direções da mesma região de teste. Em cada aplicação-puxão a fita utilizada é descartada e substituída por outra sem uso. No final verifica-se visualmente se algum quadriculado foi arrancado pela fita adesiva. Este teste é uma adaptação do método B da norma ASTM-D3359 “Standard Methods for Measuring Adhesion by Tape Test”.

7) A microestrutura Eletrônica de Varredura (MEV) dos filmes foi analisada por microscopia Eletrônica de Varredura usando-se um microscópio JEOL - JSM, modelo T-330 A, acoplado a um analisador de energia dispersiva e a uma câmara fotográfica.

8) A técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foi utilizada para estudar a transição vítrea (T_g) das amostras usando-se um equipamento TA (DSC) modelo Q100, entre um intervalo de temperatura de -90°C a 350°C com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob a atmosfera de nitrogênio com ciclos de aquecimento-resfriamento.

9) Utilizou-se lâmpada fluorescente germicida 8W da Polamp ($\lambda=254\text{nm}$) para a irradiação dos filmes.

3.5 Alguns fundamentos envolvidos nas principais técnicas de caracterização

A molhabilidade é um processo fundamental na interação de líquidos com interfaces sólido-gás descrevendo a maneira pela qual o líquido entra em contato com a superfície sólida. Em diversas situações do cotidiano este fenômeno pode ser exemplificado: tintas de parede, impressão de textos e no transporte de fluidos por tubulações (água, óleo, sangue entre outros) além de ser a base de muitos procedimentos de limpeza. Contudo, em algumas situações, é desejável diminuir ou aumentar a molhabilidade devido a, por exemplo, adesão de gotículas de água nos vidros do carro que diminuem a visão e deixa resíduos após evaporação. A molhabilidade também é importante em diversos processos biológicos como a germinação de sementes ou microorganismos como fungos, reprodução de bactérias e é essencial na absorção de água pelos solos. Em certas condições, microorganismos podem se proliferar resultando na formação de grandes populações chamadas bio-filmes. Tais filmes induzem o aparecimento de defeitos em materiais e suas excreções ácidas provocam prejuízos às construções e aos materiais. Assim, não é de surpreender que a base dos processos de molhabilidade tenha despertado o interesse científico por muitas décadas [37].

Uma gota sobre uma superfície sólida “molha” a superfície com certo grau. A molhabilidade de uma superfície é caracterizada pelo ângulo de contato (θ) entre a interface água/vapor e sólido. Valores de ângulo de contato elevados descrevem superfícies hidrofóbicas na qual a gota em contato com a superfície tem formato esférico. Assim, o real contato da gota com a superfície é muito baixo comparado com superfícies molháveis que apresentam baixos ângulos de contato espalhando a água por toda a superfície [37,38].

O ângulo de contato está relacionado com a tensão superficial (forças moleculares) do líquido, da superfície sólida e do ar circundante. O comportamento do líquido é diferente quando aplicado à superfícies lisas ou estruturadas. O ângulo de contato dado pela equação de Young é um ângulo de equilíbrio estático (Figura 3.2). A tensão interfacial líquido-vapor (γ_{LV}), sólido-líquido (γ_{SL}) e sólido-vapor (γ_{SV}) determina o ângulo de contato segundo a equação de Young:

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

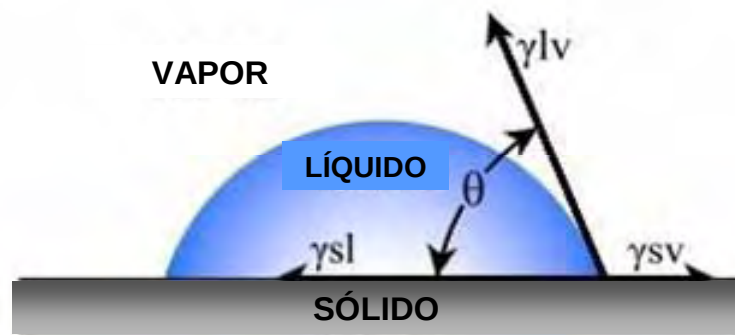


Figura 3.2 Ângulo de contato segundo a equação de Young: (γ_{LV}) líquido-vapor, (γ_{SL}) sólido-líquido e (γ_{SV}) sólido-vapor [39].

A equação de Young refere-se ao ângulo de contato ideal, o que significa ângulo de contato de uma superfície idealmente lisa, rígida, quimicamente homogênea, insolúvel e inerte. Superfícies biológicas e outras superfícies de interesse tecnológico estão longe destas aproximações teóricas uma vez que muitas são rugosas, quimicamente heterogêneas, parcialmente solúveis e reativas. A base para o estudo da molhabilidade em superfícies rugosas e heterogêneas foi estabelecido anos atrás por Wenzel e Cassie & Baxter [37-40]. Estes dois modelos teóricos, cujas principais diferenças estão esquematizadas na figura 3.2,

foram propostos para descrever as inter-relações entre a molhabilidade e a rugosidade das superfícies. Para uma superfície homogênea e com rugosidade muito menor que uma gota de água, a equação de Wenzel pode ser aplicada:

$$\cos \theta_w = r_f \cos \theta_Y \quad (\text{eq. 2})$$

onde θ_w é o ângulo de Wenzel, r_f é a rugosidade media definida como a média entre a área superficial real e a projetada ($r_f = 1$ para superfícies lisas e >1 para superfícies rugosas) e θ_Y é o ângulo de Young. É importante ressaltar que a equação de Wenzel assume que o líquido penetra completamente as ranhuras da superfície (molhabilidade homogênea). Assim o parâmetro que controla o ângulo de contato nesta superfície é a rugosidade de modo que a equação de Wenzel expressa de maneira geral a molhabilidade induzida pela rugosidade. Isto significa que uma superfície hidrofílica lisa se torna mais hidrofílica e vice-versa com o aumento da rugosidade [37,38].

Em uma superfície rugosa nas quais gotas de água não conseguem mover-se completamente pelas ranhuras da superfície, pode existir ar entre a água e a superfície sólida reduzindo a área de contato entre o líquido e a superfície. Para estes casos, um regime de molhabilidade heterogênea (elevada rugosidade da superfície) foi descrito por Cassie & Baxter[36-38] através da equação:

$$\cos \tilde{\theta} = -1 + \varphi_s (1 + \cos \theta) \quad (\text{eq.3})$$

onde φ_s é a fração da superfície que entrará em contato com a gota de água introduzida no lugar do fator de rugosidade r_f e $\tilde{\theta}$ é o ângulo de contato de Cassie-Baxter.

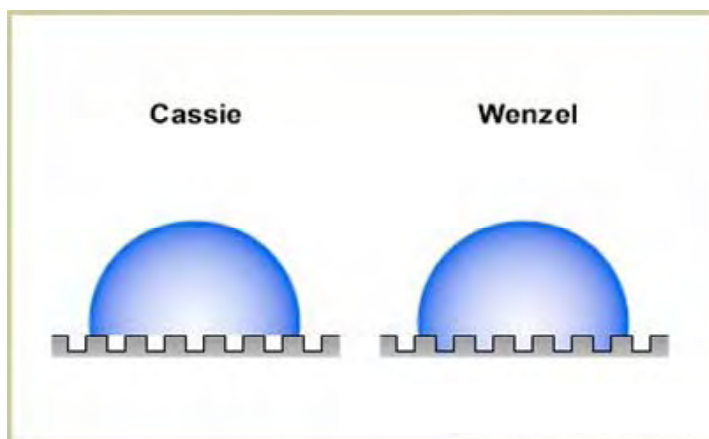


Figura 3.3 Ilustração dos modelos propostos por Cassie-Baxter e Wenzel [39].

A força motriz para a molhabilidade destes substratos pode ser caracterizada pelo coeficiente de espalhabilidade (S) que representa a diferença entre a energia superficial do substrato seco (S_d) e do molhado (S_w): $S = S_d - S_w$, portanto, para um substrato completamente molhado a energia superficial do substrato molhado ($\gamma_{SL} + \gamma_{LV}$) é menor que a energia superficial do substrato seco (γ_{SV}), $S > 0$. Substituindo os valores de energia por ângulo de contato (eq. 1), o coeficiente de espalhabilidade pode ser expresso como [20]:

$$S = \gamma_{LV} [\cos \theta - 1] \quad (\text{eq. 4})$$

Sendo assim, a medida de ângulo de contato fornece o principal parâmetro utilizado na caracterização da molhabilidade de superfícies. As superfícies são classificadas em duas principais categorias: superfícies hidrofílicas cujo ângulo de contato é menor que 90° e hidrofóbicas cujo ângulo de contato é $>90^\circ$. Superfícies superhidrofílicas apresentam ângulo de contato $<20^\circ$ e superhidrofóbicas apresentam ângulo de contato $>150^\circ$.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite obter informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras analisadas. Esta é uma técnica que fornece informações da textura, topografia e de superfície de pós ou de filmes [41].

O microscópio eletrônico de varredura consiste basicamente de uma coluna óptica eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com diferentes valores de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um Lastro geometricamente similar.

A microscopia eletrônica de varredura - MEV possibilita a observação e registro de imagens bidimensionais de uma amostra a ser examinada, quando a amostra é irradiada com a emissão de um feixe fino de elétrons primários. Superfícies muito finas são atravessadas pelo feixe de elétrons e a imagem formada é composta pelo sinal (elétrons secundários) emitido pela superfície fina da amostra e pela superfície do suporte onde ela foi fixada. Por outro lado, uma voltagem aceleradora alta demais permite que o feixe de elétrons primário penetre profundamente, abaixo da superfície, aumentando a zona de excitação primária em profundidade e diâmetro. Isso resulta em uma perda de detalhes estruturais da superfície observada, dada ao aumento na geração adicional de sinais. A voltagem aceleradora, portanto, é um dos fatores de grande importância para a resolução em MEV. Além disso, salienta-se o fato de que alta voltagem aceleradora pode ser danosa para amostras delicadas, pois pode promover seu aquecimento. Uma consequência comum, nesse caso, é o aparecimento de rachaduras na superfície da amostra [42].

3.7 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma das técnicas analíticas mais eficientes utilizadas para caracterização das propriedades físicas dos polímeros. Permite determinar a capacidade calorífica no estado sólido e líquido, a temperatura de transição de fase e a entalpia e entropia envolvidas nestas mudanças. É uma técnica termoanalítica na qual mede-se a temperatura e o fluxo de calor associado às transições dos materiais em função da temperatura e do tempo [43].

O DSC pode fornecer informações sobre caracterização e medidas específicas tais como: transição vítrea (T_g), temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor

específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outros. A vantagem da DSC é que a variação de entalpia que ocorre nas transformações da amostra durante o aquecimento pode ser medida quantitativamente. As curvas DSC são afetadas pelas condições de obtenção. Fatores, como razão de aquecimento, atmosfera, fluxo de gás, granulometria da amostra, e outros, influenciam no aspecto da curva [44,45].

Em uma curva típica de DSC o pico representado no sentido vertical crescente indica um aumento de entalpia, correspondendo a um evento endotérmico, enquanto a outra curva de sentido oposto, um pico exotérmico. A mudança da linha de base significa uma mudança de fase, especialmente, a transição vítrea do material (T_g). Esta temperatura de transição pode ser definida como a faixa de temperatura que, durante o aquecimento, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade (inicialmente as extremidades da cadeia movimentam-se, seguidas do movimento de segmentos maiores que pode causar variações conformacionais na cadeia, até que as cadeias orientem-se umas em relação às outras)[46].

É preciso lembrar que o polímero apresenta regiões mais amorfas que outras. Quando um polímero está abaixo da temperatura de transição vítrea, as cadeias poliméricas estão praticamente imobilizadas. Se energia térmica suficiente for fornecida ao sistema para permitir o movimento das cadeias, uma transição de estado vítreo para emborrachado (em inglês, *rubber-like*) pode acontecer em determinadas regiões do polímero. Esta transição é importante, pois influencia o comportamento do polímero fazendo com que ocorram mudanças dramáticas nas propriedades físicas como dureza e elasticidade. A transição de vítreo para emborrachado é função do movimento molecular e não estrutural. No estado emborrachado ou fundido as cadeias estão em movimento rápido, porém, se a temperatura diminui, o movimento diminui progressivamente. Como a transição vítreo-emborrachado não depende da estrutura do polímero, a temperatura na qual a T_g é observada depende da natureza química da cadeia polimérica [47].

4 FILMES HÍBRIDOS SILOXANO-POLIETILENO ÓXIDO

4.1 Motivação

O estudo do comportamento hidrofílico de filmes siloxano-PEO é motivado pela aplicabilidade destes filmes nas diversas áreas da química tecnológica. Inicialmente, uma avaliação visual dos resultados preliminares em superfícies recobertas pode indicar a potencialidade do estudo proposto. A Figura 4.1 mostra as fotografias das lâminas de vidro com e sem recobrimento expostas ao vapor de água. A superfície recoberta com um filme híbrido preparado com polímero de elevada massa molecular é isenta de gotículas d'água mostrando um comportamento anti-embaçante e que também pode ser usado para obter uma superfície auto-limpante. Quéré [48] mostra-se relutante com o uso do termo auto-limpante, já que na realidade estas superfícies apenas utilizam-se do benefício de que a água espalha-se rapidamente uma vez que também secam rapidamente. Este comportamento contrasta com a superfície do vidro sem recobrimento e com a superfície recoberta com o híbrido de baixo peso molecular.

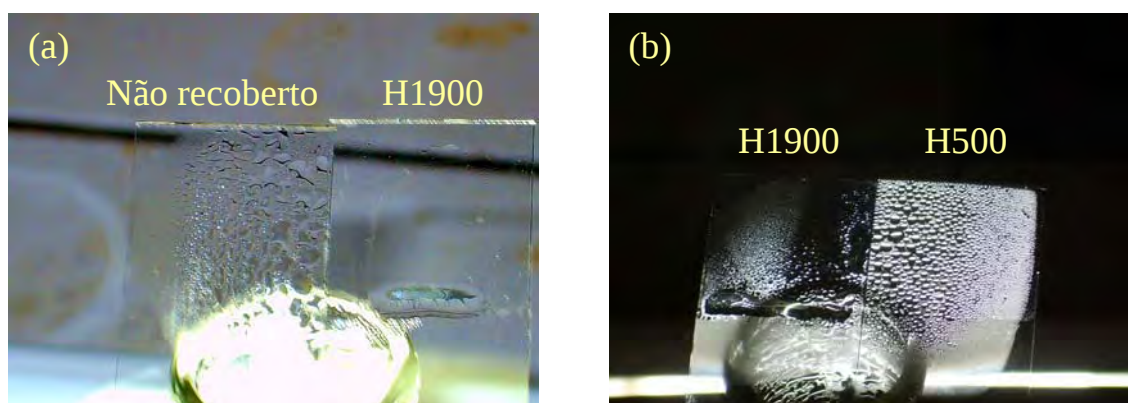


Figura 4.1 Lâminas de vidro expostas ao vapor de água: (a) extremidade recoberta por filme H1900 em contraste com uma extremidade sem cobertura e (b) extremidade recoberta por filme H1900 em contraste com uma extremidade recoberta por filme H500.

Com o objetivo de verificar o comportamento hidrofílico do polímero polietilenoglicol, observou-se o formato das gotas de água depositadas nestas superfícies. Substratos de vidro foram recobertos com filme de PEG 2000 e a Figura 4.2 mostra o ângulo

solvente para tornar a mistura miscível facilitando a ocorrência das reações de hidrólise. A escolha do co-solvente é uma tarefa importante uma vez que a utilização de um álcool diferente do álcool gerado pela hidrólise do precursor pode levar a trans-esterificação e afetar toda reação de hidrólise e condensação [5]. Assim, o efeito dos diferentes parâmetros de síntese no tempo de gelatinização dos sois preparados neste estudo foi avaliado e está resumido na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Dados dos materiais híbridos obtidos na forma de corpos monolíticos.

Amostra	[H₂O]/[Si] *	[HCl]/[Si]	Tempo para gelatinização
H500-3,6	2,17	0,0036	>10 dias
H500-6	2,26	0,0060	2 horas
H500-9	2,38	0,0090	40 minutos
H500-18	2,74	0,0180	20 minutos
H1900-12	5,70	0,027	>10 dias
H1900-15	5,97	0,034	2 horas
H1900-18	6,24	0,041	50 minutos
H500-2X Diluída	2,74	0,0180	4 horas
H500-4X Diluída	2,74	0,0180	23 horas
H500-8X Diluída	2,74	0,0180	>10 dias
H1900-2X Diluída	6,24	0,041	2 horas
H1900-4X Diluída	6,24	0,041	13 horas
H1900-8X Diluída	6,24	0,041	>10 dias

* Inclui a água da solução de HCl.

Analisando os resultados da Tabela 4.1, observa-se que o tempo de gelatinização dos dois materiais híbridos preparados com polímeros de elevado e baixo peso molecular (H1900 e H500) aumenta com a diminuição da quantidade de catalisador HCl uma vez que a reação de polimerização é proporcional a concentração dos íons H⁺. Observou-se que o híbrido H500 precisa de uma quantidade de HCl 50% menor em comparação com o H1900 para um tempo de gelatinização aproximadamente igual, devido ao menor efeito estérico causado pela menor massa molecular deste híbrido [5].

O efeito da diluição com etanol no tempo de gelatinização dos híbridos foi avaliado. As amostras de H500 e H1900 foram diluídas 2, 4 e 8 vezes e os resultados estão agrupados na tabela 4.1. Observou-se que o tempo de gelatinização do híbrido aumenta em função do aumento da diluição uma vez que a solução torna-se muito diluída dificultando as reações de

hidrólise e condensação. Os filmes preparados com as soluções diluídas foram aplicados em substratos de vidro por *dip coating*. Estes filmes apresentaram valores de espessura inferiores a 0,2 µm sendo que em alguns casos não foi possível mensurar a espessura por perfilometria.

O comportamento dos géis durante a secagem convencional efetuada em porta-amostras de PVC também é função do tempo de gelatinização. O gel tende a manter a adesão nas paredes do porta-amostras nas gelatinizações lentas, formando um filme espesso na região de contato, enquanto nas gelatinizações mais rápidas os corpos monolíticos se desprendem das paredes. Foi observado que este comportamento é mais acentuado para os híbridos H1900 visto que as amostras H1900-15, H1900-12 e H500-3,6 ficaram aderidas e moldadas no fundo do porta-amostras, enquanto as demais amostras se desprendem durante a secagem. Os sois H1900-15 e H500-6 foram utilizados para recobrir os diferentes substratos e avaliar as características hidrofílicas pois apresentaram tempo de gelatinização suficiente para o preparo dos filmes.

4.3 Filmes híbridos suportados

O recobrimento de superfícies através da aplicação de filmes proporciona proteção, cor e propriedades especiais para o qual foi formulado. O bom desempenho do filme, no entanto, está intimamente relacionado com a adesão do filme ao substrato proposto. A adesão é basicamente composta de forças moleculares de atração entre materiais diferentes. A intensidade da força de atração é determinada pela energia superficial do material. Quanto maior a energia superficial, maior será a atração molecular e quanto menor a energia superficial mais fraca será a atração molecular. Atração molecular forte resulta em aumento do contato interfacial entre filme e substrato. Em outras palavras, sobre uma superfície de alta energia o filme pode fluir e molhar a superfície, assegurando um maior contato entre as moléculas para que elas possam interagir e desenvolver as forças de adesão.

4.3.1 Híbridos siloxano-PEO classe I

Os filmes híbridos siloxano-PEO de classe I foram preparados a partir dos sois precursores H600, H2000 e H4000 sobre substratos de vidro, alumínio, acrílico e policarbonato. Os filmes híbridos, no entanto, mostraram-se frágeis. Os resultados apresentados na tabela 4.2 referem-se apenas aos filmes suportados sobre o substrato de vidro

devido à dificuldade de obter filmes aderidos sobre os outros tipos de substrato. Nos ensaios de conservação observou-se que após 24h de imersão em água, os filmes apresentaram falta de adesão e baixa resistência ao *double rub test*. A fragilidade dos filmes siloxano-PEO classe I pode ser atribuída à formação de um sistema polifásico existindo regiões ricas em material inorgânico e outras ricas em material orgânico. A Figura 4.3 ilustra os resultados obtidos para um substrato de policarbonato, onde se observa a formação de bolhas e a elevada heterogeneidade dos filmes obtidos.

Tabela 4.2 Resultados de ensaios e de caracterização de filmes híbridos classe I obtidos utilizando o substrato vidro.

Testes aplicados aos filmes	Híbrido de Classe I		
	H600	H2000	H4000
Ângulo de contato (°)	44,5±0,1°	49,2±0,1°	46,2±0,1°
Espessura(μm)*	0,9	4,2	2,8
Lubricidade em água (percepção do tato)	plástico	plástico	plástico
Double rub testing (aprovado se não há desgaste com 100 <i>rubs</i> em água)	reprovado	reprovado	reprovado
Conservação (aprovado se mantém a resistência após 24h em água)	reprovado	reprovado	reprovado
Adesão (aprovado se nenhum quadriculado do filme é arrancado)	reprovado	reprovado	reprovado

Ângulo de contato sobre substrato de vidro não recoberto = 26,8 ± 0,2°

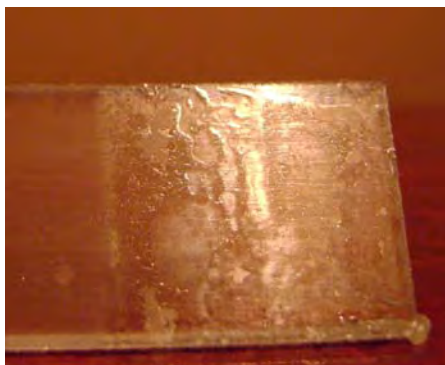


Figura 4.3 Filme híbrido de classe I H2000 sobre o substrato de policarbonato.

Observa-se que o aumento da massa molecular na preparação destes híbridos não ligados não exerce influência nas propriedades mecânicas e hidrofílicas dos filmes. Note que a hidrofilicidade não sofre alterações significativas independentemente da massa molar do polímero no híbrido (ângulo de contato próximo a 50°). A Figura 4.4 mostra as imagens obtidas para análise de ângulo de contato dos filmes híbridos de classe I.

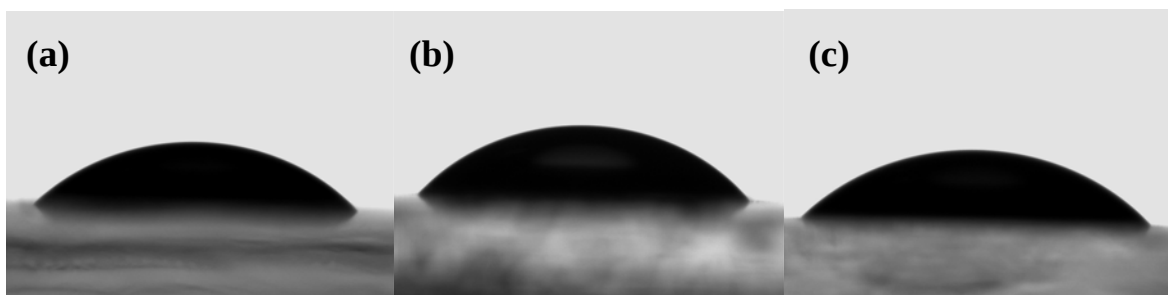


Figura 4.4 Imagens das medidas de ângulo de contato obtidas para os filmes híbridos de Classe I: (a) vidro/H600; (b) vidro/H2000; (c) vidro/H4000.

A baixa hidrofilicidade e a falta de adesão apresentada pelos filmes dificultam a utilização dos híbridos de classe I na preparação de filmes superhidrofílicos, não se constituindo em uma alternativa adequada para o desenvolvimento deste estudo.

4.3.2 Híbridos siloxano-PEO de classe II

4.3.2.1 Influência da natureza do suporte

A Tabela 4.3 agrupa os resultados dos ensaios mecânicos e de caracterização dos filmes híbridos de classe II H500-6 e H1900-15 depositados por *dip coating* nas superfícies de lâminas de vidro, alumínio, acrílico e policarbonato. Os resultados são apresentados e discutidos em seguida.

Tabela 4.3. Resultados de ensaios mecânicos e de caracterização de filmes híbridos de classe II depositados sobre substratos de vidro, alumínio, acrílico e policarbonato.

Observação: (-) significa ausência de medida.

Testes aplicados aos filmes	Híbrido e Substrato							
	H500-6				H1900-15			
	Vidro	Alumínio	Acrílico	Policarbonato	Vidro	Alumínio	Acrílico	Policarbonato
Ângulo de contato (°)	44,0±1,0°	31,1±0,3°	49,2 ±0,3°	51,0± 0,3°	21,8±0,4°	9,5±2,5°	32,7±0,3°	48,1± 0,4°
Espessura (µm) V _e = 10mm/min V _e = 20mm/min	0,4	-	-	-	0,5	-	-	-
	0,7	-	-	-	0,9	-	-	-
Lubrificação em água (percepção do tato)	plástico	plástico	plástico	plástico	liso	liso	liso	liso
Double rub testing (aprovado se não há desgaste com 100 rubs em água)	aprovado	reprovado	reprovado	reprovado	aprovado	reprovado	reprovado	reprovado
Conservação (aprovado se mantém a resistência após 24h em água)	aprovado	reprovado	reprovado	reprovado	aprovado	reprovado	reprovado	reprovado
Adesão (aprovado se nenhum quadrículado do filme é arrancado)	aprovado	reprovado	reprovado	reprovado	aprovado	reprovado	reprovado	reprovado

Quando imerso em água, o filme da amostra H1900-15 é liso ao tato se comparado com os substratos e ao filme da amostra H500-6, que é plástico ou “emborrachado” ao tato. Os filmes aplicados em vidro permanecem íntegros e lisos após a imersão em água por 24 horas. A boa adesão do filme a estes substratos já era esperada pois, como dito anteriormente, a adesão é promovida pela presença dos grupos siloxanos e pelos átomos de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio presentes na estrutura híbrida dos filmes. Já para os filmes aplicados em substratos de alumínio, o filme não apresenta adesão devido à baixa energia superficial do substrato de alumínio. O *double rub testing* mostrou que os filmes aplicados nos substratos de vidro apresentaram boa resistência ao desgaste, entretanto, nos substratos de alumínio observou-se desgaste durante a realização dos testes, confirmando a baixa adesão e resistência do filme nestes substratos. Notou-se que é necessária uma tensão bem menor para arrancar a fita da região dos quadriculados do filme H1900-15 do que do filme H500-6 indicando maior adesão nos híbridos preparados com polímero de elevada massa molecular.

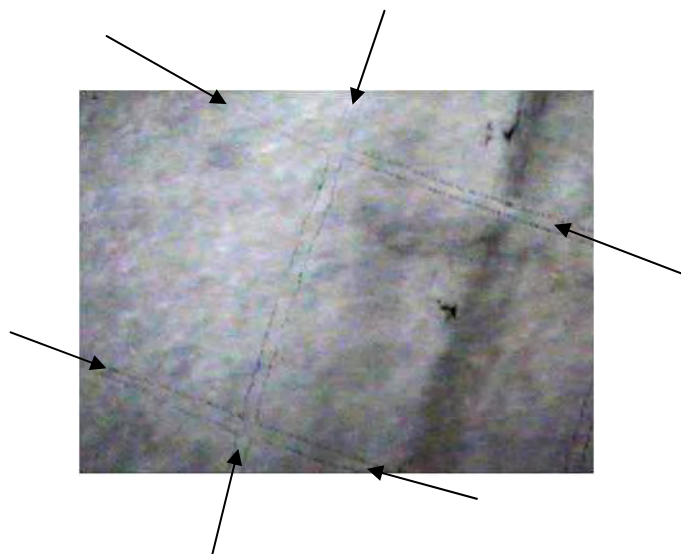


Figura 4.5 Resultado do teste de adesão mostrando que os quadriculados não sofrem alteração após a realização do teste para o filme híbrido H1900-15 em substrato de vidro. As setas foram incluídas para facilitar a visualização.

A viscosidade do sol pode influenciar a espessura de filme aplicado. As amostras diluídas apresentam valores para a espessura das camadas inferiores a $0,2\ \mu\text{m}$. A espessura do filme H1900-15 é maior do que a do filme H500-6 devido a diferença de viscosidade entre ambos e, como esperado, a espessura aumenta com a velocidade de imersão do substrato. Contudo, não foi possível obter valores confiáveis de espessura em substratos de alumínio,

acrílico e policarbonato devido a grandes irregularidades apresentadas nos perfis. Estas irregularidades podem ter sido ocasionadas pela planicidade irregular dos substratos. Como exemplo, a figura 4.6 ilustra os resultados da análise por perfilometria para o filme siloxano-PEO 1900 aplicado sobre o substrato de policarbonato.

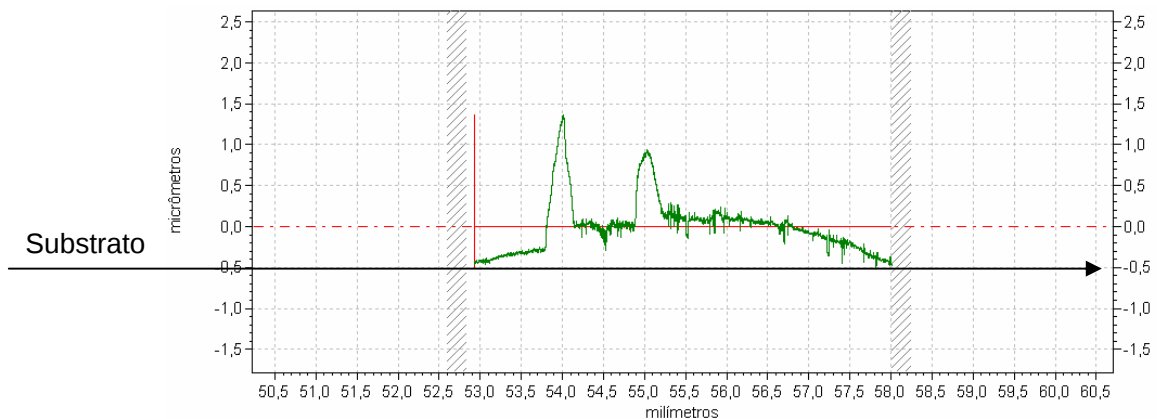


Figura 4.6 Gráfico de perfilometria para o híbrido siloxano PEO-1900 em substrato de policarbonato.

O *double rub testing* e o teste de adesão mostraram a pouca adesão dos filmes às superfícies poliméricas. Problemas de adesão em substratos poliméricos são muito comuns por serem quimicamente inertes e pela inexistência de poros na superfície com baixa tensão superficial. Existem duas maneiras de proporcionar a adesão: tratamento mecânico ou químico. Com este objetivo, realizou-se alguns testes prévios, como ataque químico [50] e mecânico, porém não foi obtida melhora significativa nos resultados de adesão. Os métodos Corona e flame [50] tem sido atualmente empregados para promover a adesão em substratos poliméricos, porém, não foi possível utilizá-los no desenvolvimento deste projeto. No entanto, a adesão “aparente” destes filmes permitiu observar que o ângulo de contato diminuiu drasticamente após a aplicação dos filmes híbridos indicando um grande potencial para o preparo de superfícies com propriedades hidrofílicas.

A medida mais importante para determinar a hidrofilicidade de um material é através da medida do ângulo de contato da superfície sólida com a água. Estritamente falando, uma superfície é molhada quando o ângulo de contato é menor que 90° e é referida como hidrofílica quando o líquido que molha é a água. Quando o ângulo de contato é o menor

possível (mais próximo de 0°) a superfície é denominada superhidrofílica. Na maioria das aplicações práticas é desejável uma superfície hidrofílica com o ângulo de contato menor que 20° .

O filme híbrido H1900-15 é mais hidrofílico que a do H500-6 conforme pode ser observados nas Figuras 4.7 a 4.10. Os valores de ângulo de contato podem ser comparados com os valores obtidos diretamente nos substratos sem recobrimento: $26,8 \pm 0,2^\circ$ para a lâmina de vidro, $80 \pm 4^\circ$ para a lâmina de alumínio, $76,9 \pm 0,4^\circ$ para a lâmina de acrílico e $92,4 \pm 0,2^\circ$ para a lâmina de policarbonato. Observa-se que a aplicação do filme híbrido siloxano-PEO 1900 reduz o ângulo de contato da superfície com a água em todos os substratos avaliados chegando a baixos valores próximos a 20° no substrato de vidro. Uma redução próxima a 50% no valor do ângulo de contato para os substratos de acrílico e policarbonato foi observada indicando o grande potencial de aplicação. Quanto maior a interação água/substrato menor é o ângulo de contato entre eles e mais achatado é o formato da gota de água depositada sobre a superfície do substrato. Este efeito pode ser claramente observado comparando-se as imagens obtidas para os filmes H500-6, H1900-15 nos diferentes substratos.

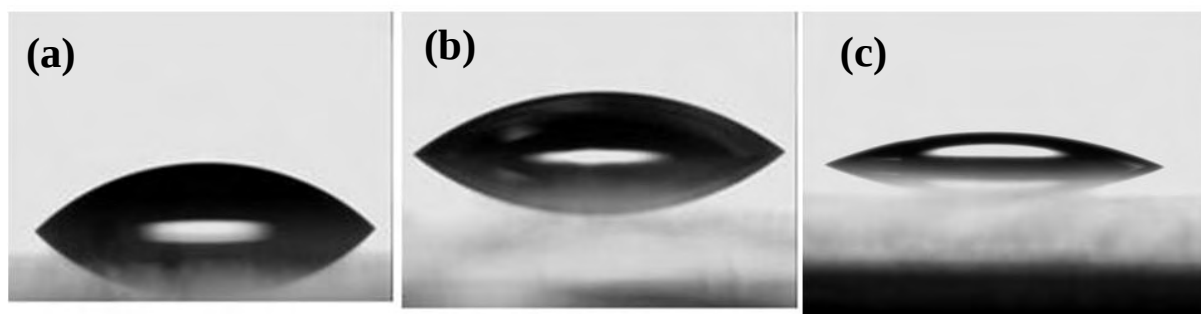


Figura 4.7 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) vidro/H500-6; (b) vidro; (c) vidro/H1900-15.

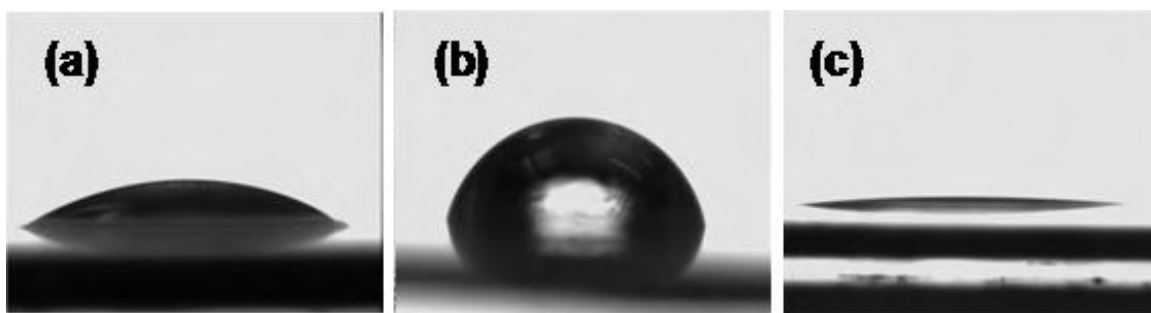


Figura 4.8 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) alumínio/H500; (b) alumínio; (c) alumínio/H1900.

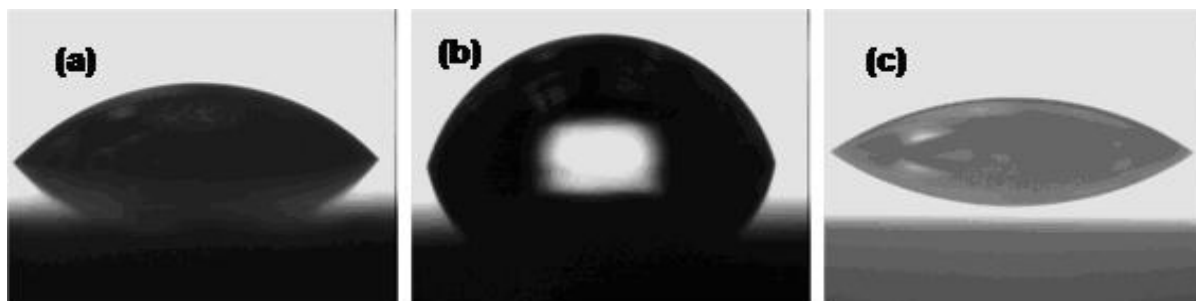


Figura 4.9 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) acrílico/H500-6; (b) acrílico; (c) acrílico/H1900-15.

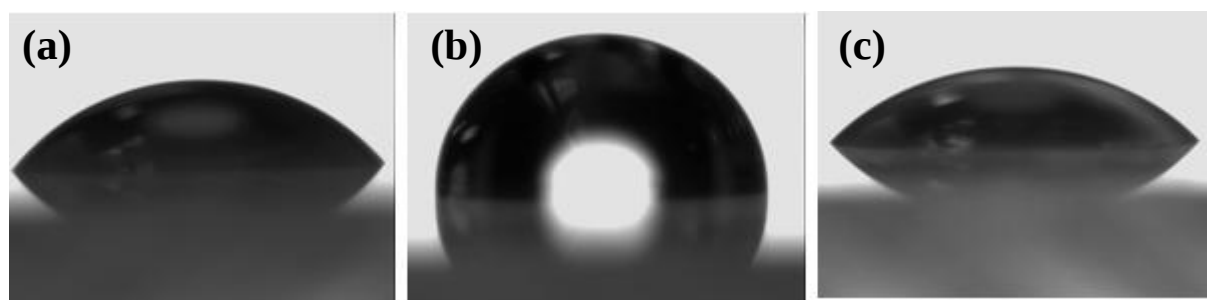


Figura 4.10 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) policarbonato/H500-6; (b) policarbonato; (c) policarbonato/H1900-15.

O modelo de Wenzel foi utilizado para estudar a molhabilidade dos híbridos uma vez que permitiu as estimativas mais reprodutíveis para os valores obtidos.

A presença de defeitos de superfície e heterogeneidade na aplicação dos filmes pode alterar os resultados de análise e conseqüentemente prejudicar o desempenho do material.

Com o auxílio da Microscopia Eletrônica de varredura os filmes híbridos foram avaliados. As Figuras 4.11 e 4.12 mostram as micrografias obtidas para os filmes híbridos H1900-15 e H500-6 suportados sobre vidro. Observa-se através das micrografias elevada uniformidade nas microestruturas dos filmes e pequena presença de defeitos.

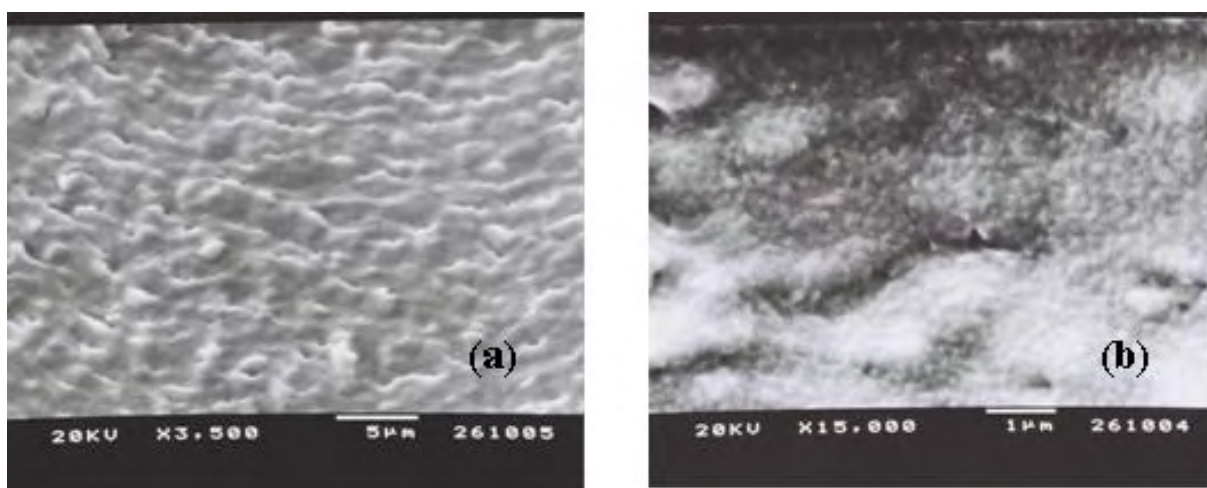


Figura 4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura obtidas para (a) H1900-15 com aumento de 3500 vezes e (b) H1900-15 com aumento de 5000 vezes.

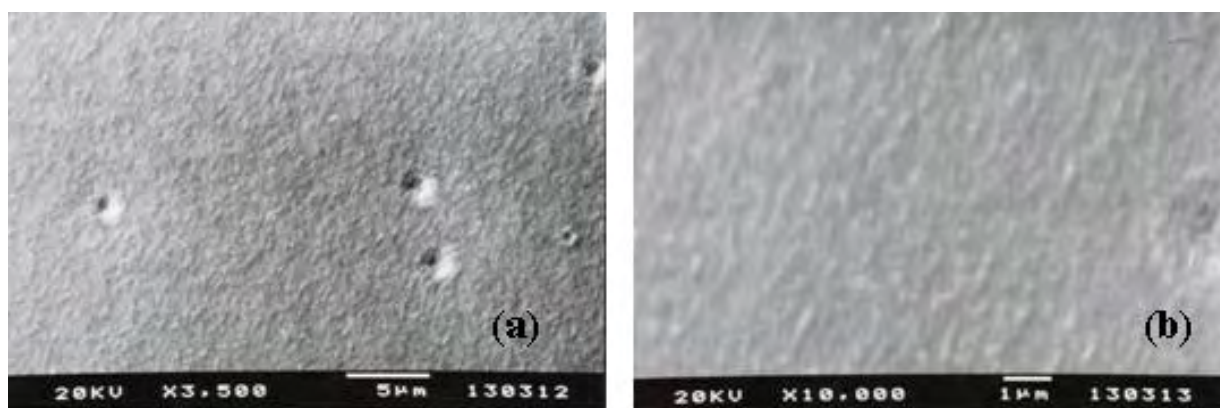


Figura 4.12 Microscopia Eletrônica de Varredura obtida para (a) H500-6 com aumento de 3500 vezes e (b) H500-6 com aumento de 10000 vezes.

4.3.2.2 Influência da adição de polímero livre à matriz siloxano-PEO

A estabilidade e as características finais do filme híbrido podem ser influenciadas por diversos fatores como, por exemplo, sua composição. Verificou-se anteriormente que a quantidade de catalisador adicionada à matriz polimérica influencia no tempo de polimerização da matriz. Definidas as proporções de reagentes, estudou-se a influência da adição de polímero livre (PEG) na matriz siloxano-PEO com objetivo de verificar possíveis mudanças no comportamento mecânico e hidrofílico na adesão dos filmes.

Informações qualitativas e quantitativas sobre qualquer fenômeno físico (fusão, ebulição, sublimação, transição da estrutura cristalina) ou químico (reações de desidratação, decomposição, oxi-redução) podem ser estudadas através da análise térmica. Utilizou-se a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para estudar as mudanças envolvidas quando amostras dos híbridos siloxano-PEO 500 e siloxano-PEO 1900 são submetidas à temperatura. A figura 4.13 ilustra os resultados obtidos para o híbrido siloxano-PEO 500.

Os gráficos do híbrido sem adição e com adição de 1 e 5% de polímero livre não apresentam picos de natureza endotérmica. Apenas uma variação na Tg é observada que sugere uma alteração na transição sólido-líquido do material. A inexistência de um pico de natureza endotérmica nestas curvas evidencia o baixo grau de cristalinidade do híbrido siloxano-PEO 500. Amostras de polietileno de baixa massa molecular são oligômeros e apresentam propriedades diferentes dos polímeros em geral. É difícil para os oligômeros alcançar uma estrutura cristalina ideal devido a insuficiente extensão da cadeia para formar uma estrutura helicoidal ordenada no cristal. Como exemplo, a literatura cita que matrizes contendo PEG 200 permanecem com estrutura amorfa mesmo após o resfriamento abaixo de -120°C [51]. O contrário foi observado para o híbrido contendo adição de 10% de polímero livre. Observou-se um pico exotérmico por volta de -30°C evidenciando a cristalização do polímero livre adicionado e em seguida sua fusão com um pico endotérmico por volta de 10°C.

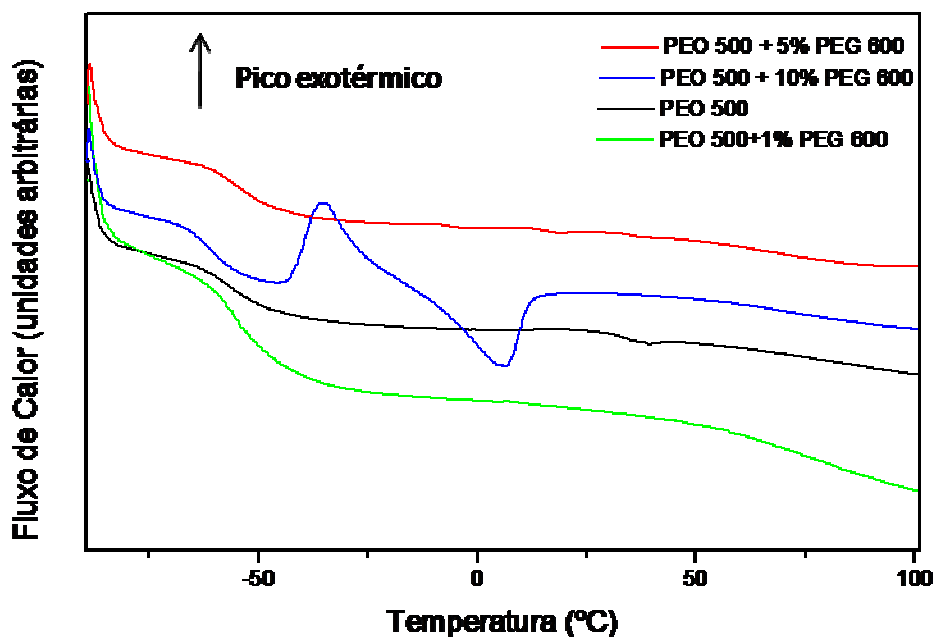


Figura 4.13 Curva de DSC obtida para híbridos preparados a partir de PEO 500 com adição de polímero livre.

A Figura 4.14 mostra os resultados obtidos para o híbrido siloxano-PEO 1900 sem e com adições de polímero livre. Observa-se um pico endotérmico por volta de 40°C para o híbrido siloxano-PEO 1900 sem adições de polímero livre evidenciando a mudança de fase (fusão) na estrutura lamelar cristalina das cadeias de PEO. Com a adição de polímero livre observa-se que o pico endotérmico que antes aparecia próximo a 40°C se divide em dois por volta de 30-40°C. Estes picos são relativos à mistura eutética que se formou com a adição de polímero livre na matriz híbrida siloxano-PEO. Não foram observadas diferenças significativas nos picos de transição vítrea dos híbridos. O pico endotérmico a 100°C presente em todas as amostras é relativo à eliminação de moléculas de água adsorvida na matriz híbrida [51-53].

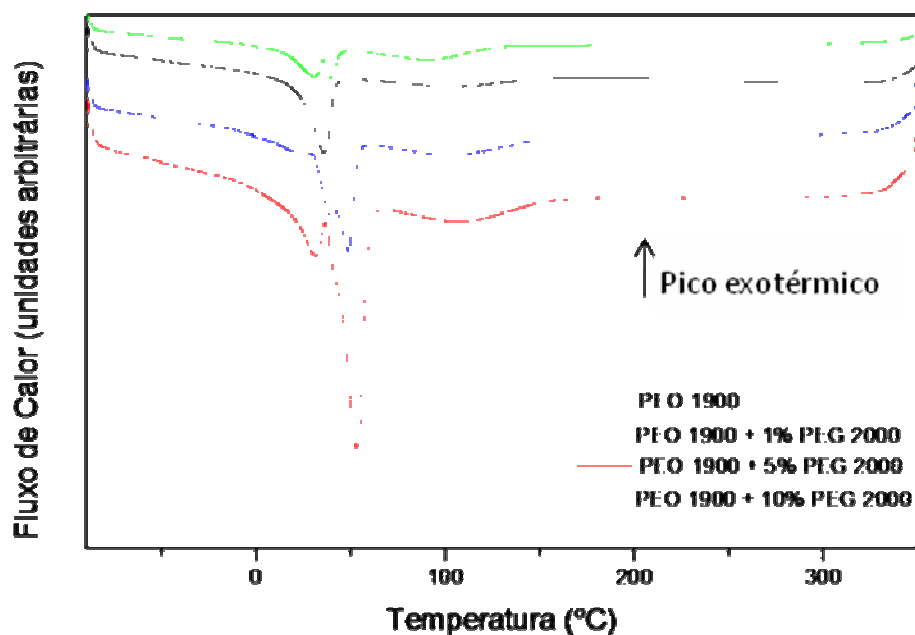


Figura 4.14 Curvas de DSC obtidas para híbridos preparados a partir de PEO 1900 com adição de polímero livre. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

A Tabela 4.4 resume os resultados obtidos para o híbrido H1900-15 com adições de 1, 5 e 10% de PEG 2000 e para o híbrido H500-6 com adições de 1, 5 e 10% de PEG 600 nas superfícies das lâminas de vidro. Os resultados referem-se apenas aos filmes suportados sobre vidro, pois este substrato apresentou melhores resultados de adesão.

Tabela 4.4. Resultados de ensaios mecânicos e de caracterização de filmes híbridos H500 e H1900 com adição de polímero livre para o substrato vidro.

Testes aplicados aos filmes	Híbrido e Substrato									
	Siloxano-POE 500 + % PEG 600					Siloxano-POE 1900 + % PEG 2000				
	H500	H500+1%	H500+5%	H500+10%	H1900	H1900+1%	H1900+5%	H1900+10%	H1900+10%	H1900+10%
Ângulo de contato (°)	44,0±1,0°	46,3±0,2°	47,4±0,6°	44,9±0,1°	21,8±0,4°	10,9±2,5°	11,9±1,2°	12,6±0,4°		
Espessura (µm) V _e = 20mm/min	0,9	0,7	1,6	6,0	0,9	0,7	1,6	6,0		
Lubrificação em água (percepção do tato)	plástico	plástico	plástico	plástico	liso	liso	liso	liso		
Double rub testing (aprovado se não há desgaste com 100 rubs em água)	aprovado	aprovado	aprovado	aprovado	aprovado	reprovado	reprovado	reprovado		
Conservação (aprovado se mantém a resistência após 24h em água)	aprovado	aprovado	aprovado	aprovado	aprovado	reprovado	reprovado	reprovado		
Adesão (aprovado se nenhum quadrado do filme é arrancado)	aprovado	aprovado	aprovado	aprovado	aprovado	reprovado	reprovado	reprovado		

A partir da análise dos resultados da Tabela 4.4 observa-se que a adição de polímero livre pouco influencia a hidrofilicidade dos filmes H500. Já para os filmes híbridos siloxano-PEO1900 observou-se melhora na molhabilidade da superfície, porém a adesão do filme ao substrato de vidro foi prejudicada uma vez que a extensa cadeia das moléculas do polímero livre disperso na matriz polimérica enfraqueceu a interação siloxano-SiOH. Já para o híbrido siloxano-PEO 500 a adesão foi mantida. As variações dos valores de ângulo de contato (Fig. 4.15 e 16) para a adição de 1, 5 e 10% em comparação com o híbrido sem adição para H500 não são significativas. Observou-se que as adições de polímero livre para o H1900 reduziu o ângulo de contato porém, prejudicou as propriedades de adesão do filme híbrido.

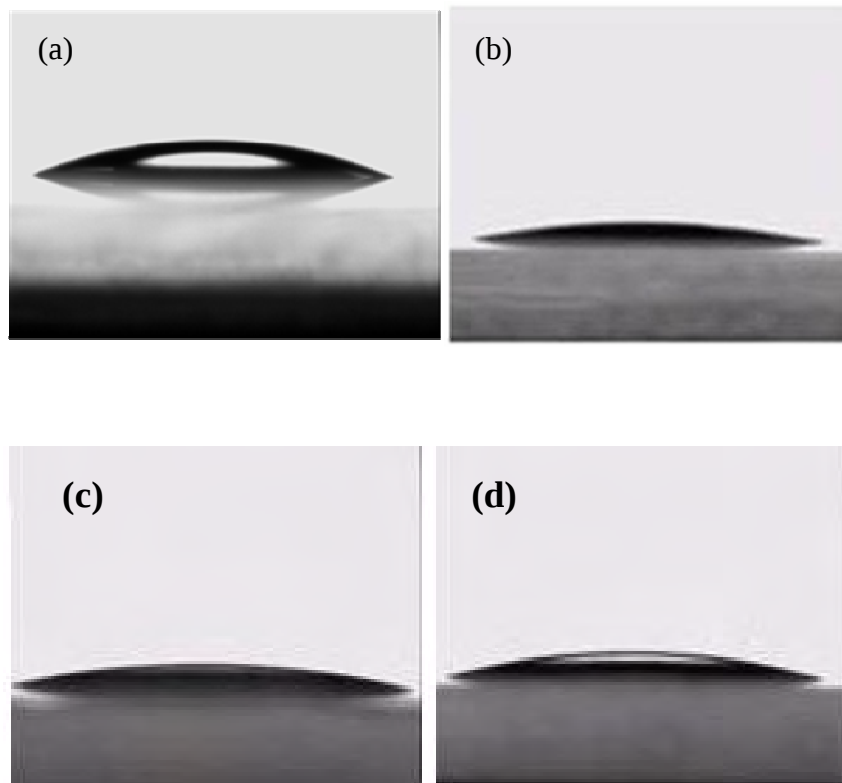


Figura 4.15 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) H1900; (b) H1900+1% PEG 2000; (c) H1900+5% PEG 2000 e (d) H1900+10% PEG 2000.

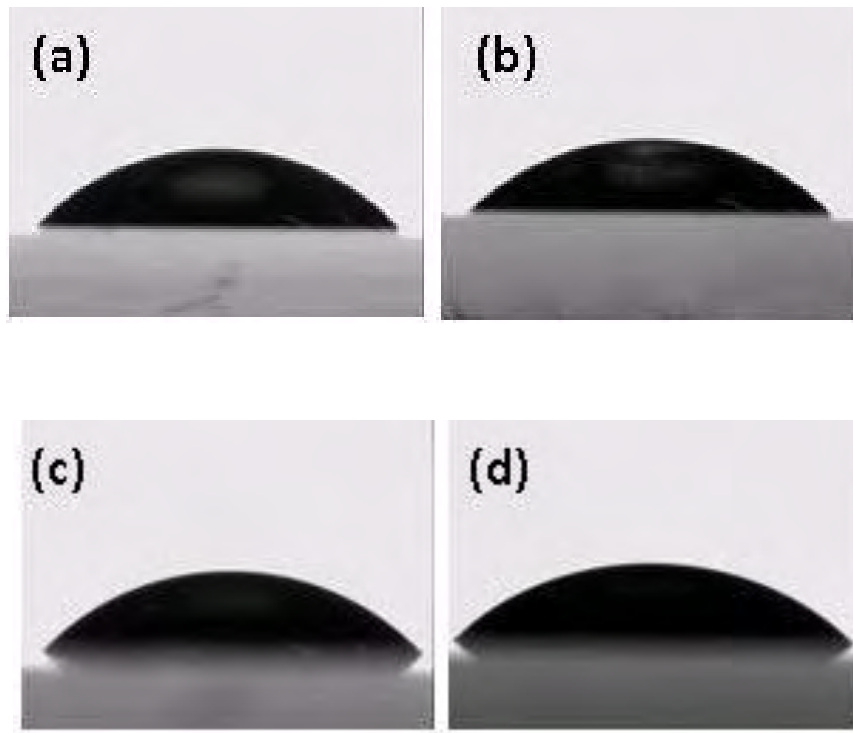


Figura 4.16 Imagens das medidas de ângulo de contato, mostrando as mudanças de ângulo de contato da água com: (a) H500; (b) H500+1% PEG 600; (c) H500+5% PEG 600 e (d) H500+10% PEG 600.

O excesso de polímero livre adicionado à matriz fica localizado na superfície do filme, no qual se observa claramente a separação de fases. Esta distribuição, porém não é homogênea por toda a superfície ficando localizada apenas em algumas regiões. O modelo de Cassie-Baxter, no entanto não pode ser aplicado neste caso uma vez que os precipitados estão distribuídos apenas em certos pontos da superfície [39]. Neste caso aplicou-se novamente o modelo de Wenzel que resultou em melhores estimativas.

As Figuras 4.17 e 18 mostram os resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura para os híbridos siloxano-PEO 1900 e siloxano-PEO 500, respectivamente. Para o híbrido siloxano-PEO 1900 verifica-se a separação de fases que aumenta gradualmente conforme aumenta a quantidade de polímero livre adicionado, porém, comportamento similar não foi observado para o híbrido siloxano-PEO 500.

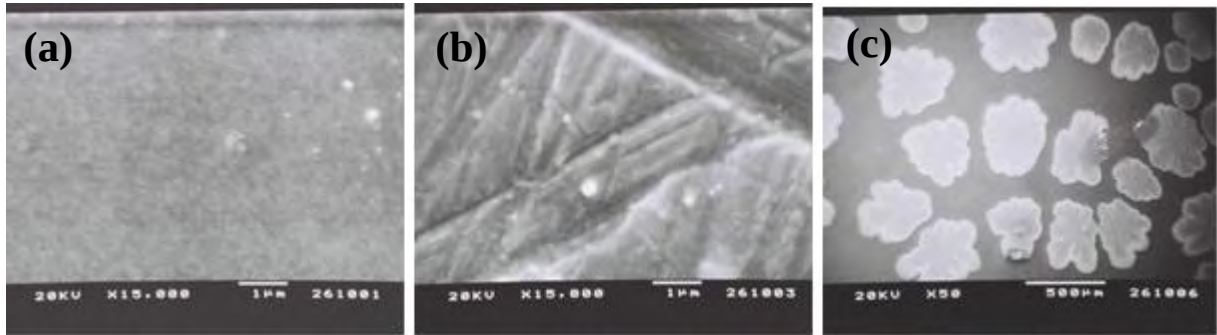


Figura 4.17 Microscopia Eletrônica de Varredura obtida para (a) H1900+1%PEG 2000 com aumento de 15000 vezes; (b) H1900+5%PEG 2000 com aumento de 15000 vezes e (c) H1900+10%PEG 2000 com aumento de 50 vezes.

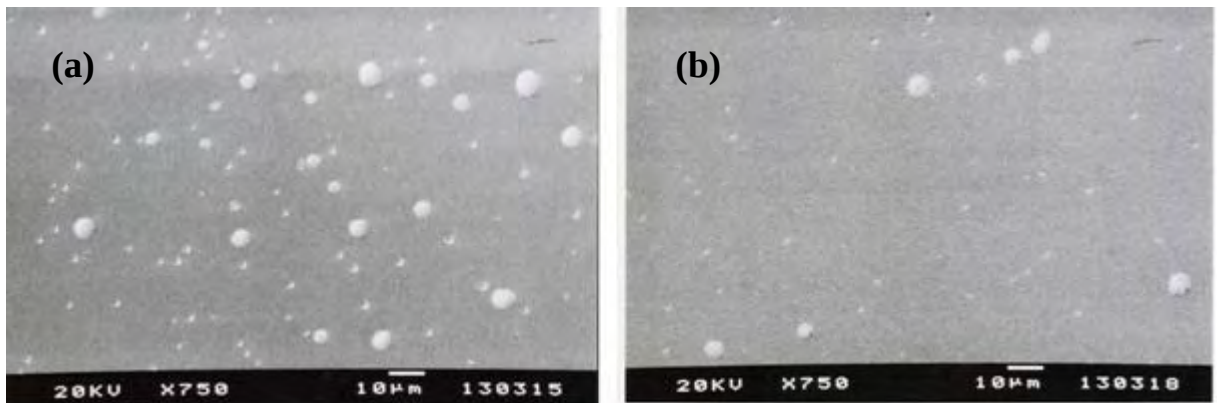


Figura 4.18 Microscopia Eletrônica de Varredura obtida para (a) H500+1%PEG 600 com aumento de 750 vezes e (b) H500+5%PEG 600 com aumento de 750 vezes.

4.3.2.3 Influência da adição de partículas de dióxido de titânio à matriz siloxano-PEO

A fim de explorar a superhidrofílicidade foto-induzida [54] apresentada por filmes a base de dióxido de titânio, 0,5%, 5% e 10% em massa de partículas de dióxido de titânio foram adicionados à matriz polimérica siloxano-PEO 1900.

As nanopartículas de dióxido de titânio utilizadas neste estudo não apresentaram estrutura cristalina definida podendo ser formadas por qualquer das três formas cristalinas usais do dióxido de titânio: rutilo, brookite e anatase. Termodinamicamente, brookite e anatase são formas metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente em rutilo após aquecimento. A transformação de fase anatase-rutilo foi extensivamente estudada [57] e a principal conclusão é que a temperatura de transição é extremamente influenciada pelas condições de síntese na preparação das partículas de TiO_2 . A transformação de fase

anatase-rutilo envolve a ruptura da ligação Ti-O sendo a temperatura de mudança de fase em torno de 550-800°C. A forma anatase apresenta melhor atividade fotocatalítica em comparação com rutilo que mostra pobre atividade [31, 56-58].

A Figura 4.19 ilustra os resultados obtidos para o híbrido siloxano-PEO 1900 com adição de nanopartículas de TiO_2 . Observa-se nas amostras contendo adição de 0,5% de TiO_2 um grande pico endotérmico semelhante ao pico endotérmico do híbrido siloxano-PEO 1900 deslocado para região de menor temperatura, que pode ser atribuído à mudança de fase na estrutura lamelar cristalina do PEO. Observa-se também o pico endotérmico por volta de 100°C relativo à eliminação de moléculas de água adsorvida na matriz híbrida. Nas amostras contendo 5% de TiO_2 observa-se um pequeno pico endotérmico deslocado de 40°C para 21°C. O A temperatura de transição vítrea torna-se mais evidente nesta amostra ($\approx -55^\circ\text{C}$).

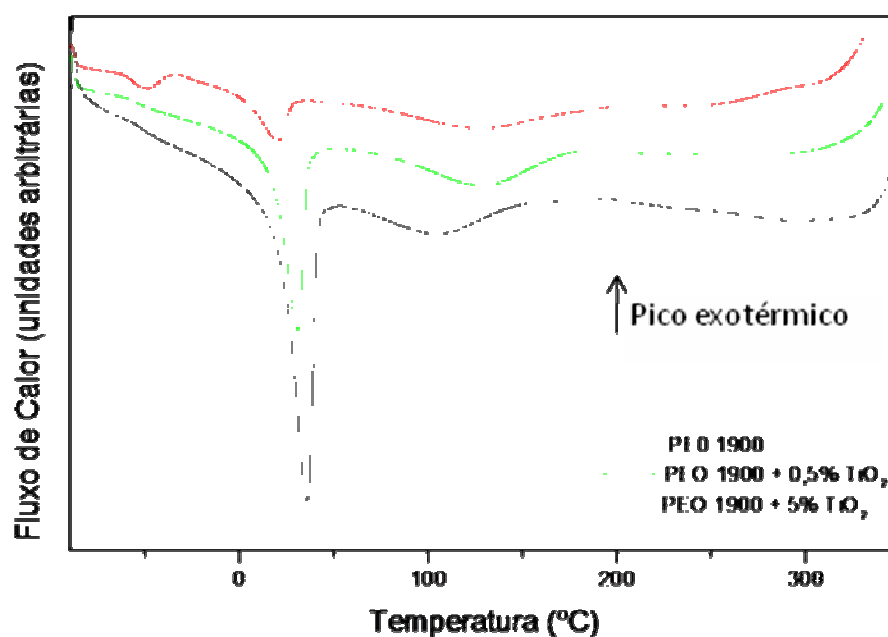


Figura 4.19 Curvas de DSC obtidas para híbridos preparados a partir de PEO com adição de 0,5 e 5% de TiO_2 .

A temperatura de transição vítrea (T_g) dos híbridos siloxano- PEO 1900 contendo adição de polímero livre e contendo nanopartículas de TiO_2 estão agrupadas na Tabela 4.5. Os dados foram extraídos das figuras ampliadas na região de -60 a -20°C. Observa-se que a

adição de polímero livre e de nanopartículas de TiO_2 não sofre alterações significativas com a exposição à luz UV.

Tabela 4.5 Transição vítrea obtidas para o híbrido siloxano-PEO 1900.

Amostra	Adição (%)	Tg(°C)
Siloxano-PEO1900	-	-53
Siloxano-PEO1900 + PEG 2000	1	-55
	5	-54
	10	-52
Siloxano-PEO1900 + TiO_2	0,5	-55
	5	-54
	10	-55

Obteve-se boa adesão do filme contendo 0,5% de dióxido de titânio à superfície de vidro através da realização do teste de adesão. Nos demais filmes, os resultados dos testes de adesão, conservação e resistência ao *double rub test* não foram satisfatórios. Este efeito pode ter sido observado devido ao arranjo das partículas de dióxido de titânio na estrutura polimérica, enfraquecendo as ligações intra-moleculares. No filme contendo 0,5% de TiO_2 a superhidrofilicidade foi observada principalmente após 60 minutos de exposição à luz UV. As Figuras 4.20 a 4.23 apresentam os resultados da medição de ângulo de contato do filme híbrido siloxano-PEO 1900 antes, após 15 minutos e após 60 minutos de exposição à luz UV. O ângulo de contato do híbrido siloxano-PEO 1900 sem adição de partículas de TiO_2 (Figura 4.21) não sofre alterações significativas com a exposição à luz UV.

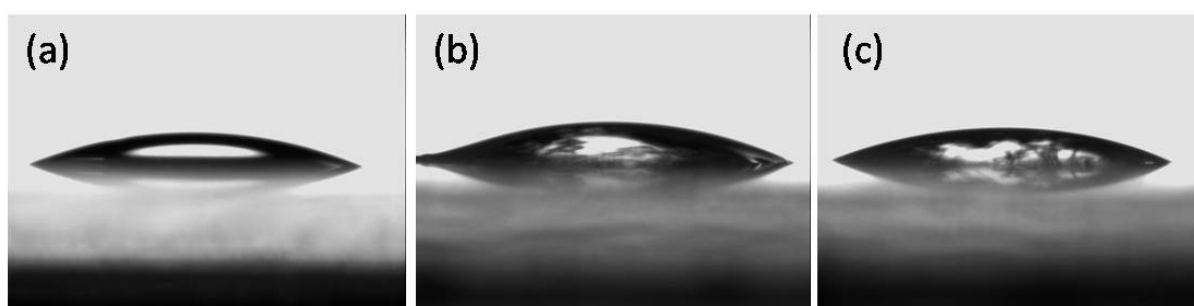


Figura 4.20 Imagens das medidas de ângulo de contato iniciais para o híbrido siloxano-PEO 1900 sem adição de partículas de TiO_2 : (a) antes da exposição à luz UV; (b) após 15 minutos de exposição e (c) após 60 minutos de exposição à luz UV.

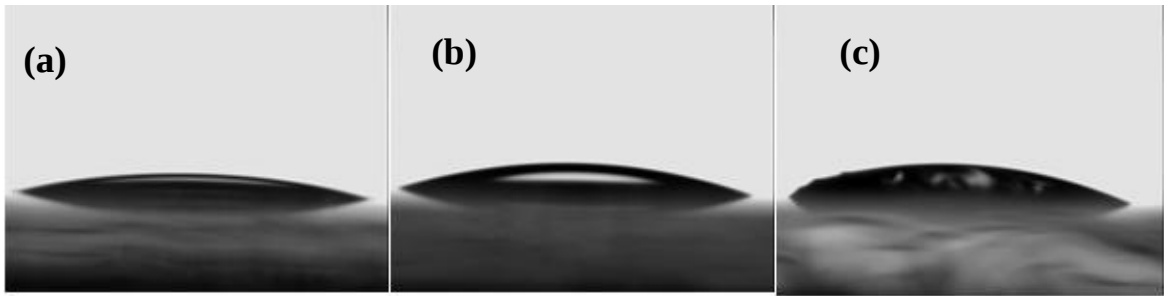


Figura 4.21 Imagens das medidas de ângulo de contato iniciais (antes da exposição) para: (a) H1900+0,5% TiO₂; (b) H1900+5% TiO₂; (c) H1900+10% TiO₂.



Figura 4.22 Imagens das medidas de ângulo de contato após exposição de 15 minutos para: (a) H1900+0,5% TiO₂; (b) H1900+5% TiO₂; (c) H1900+10% TiO₂.

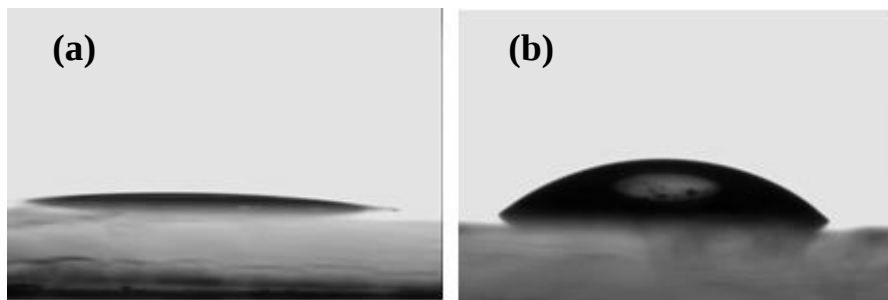


Figura 4.23 Imagens das medidas de ângulo de contato após exposição de 60 minutos para: (a) H1900+0,5% TiO₂ e (b) H1900+5% TiO₂.

Porém, observou-se que este efeito não é mais observado após uma semana sem exposição à luz UV, isto é, o filme apresenta valores de ângulo de contato similares aos iniciais, como relatado por diversos autores [26,27].

As curvas apresentadas na figura 4.24 mostram a evolução temporal do ângulo de contato obtido antes e após irradiação com UV, para os filmes contendo diferentes concentrações de TiO₂ adicionado.

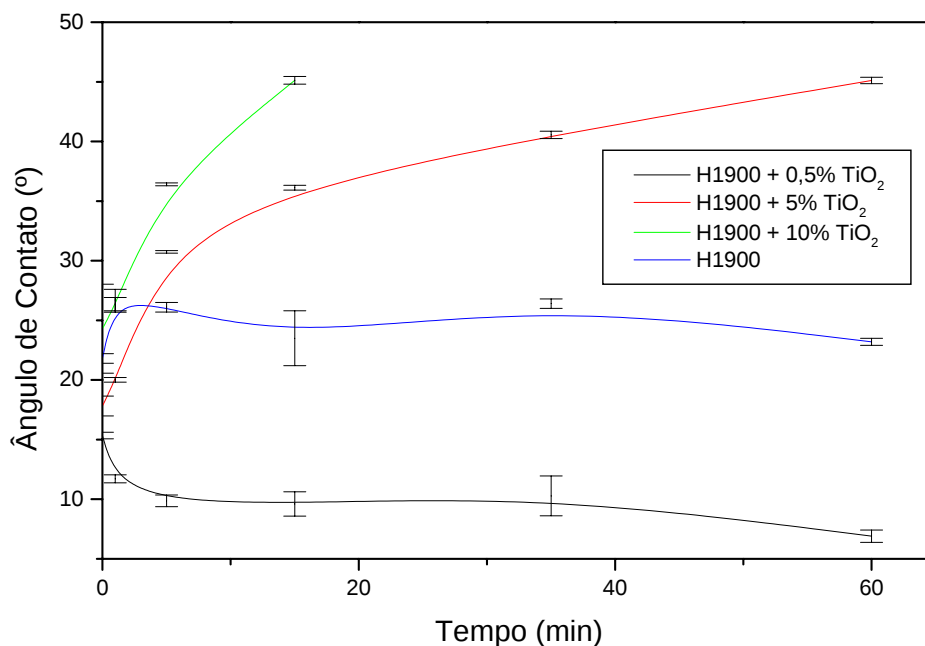
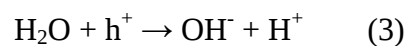
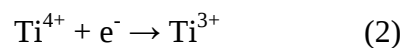
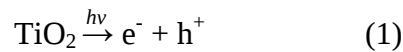


Figura 4.24 Evolução temporal do ângulo de contato após irradiação com UV, para os filmes contendo diferentes concentrações de TiO₂.

De acordo com a literatura, uma superfície pode ser considerada superhidrofílica se o ângulo de contato da gota de água com a superfície sólida atingir valores inferiores a 20°. Analisando a Figura 4.24 observa-se que o ângulo de contato para o filme H1900+0,5% TiO₂ diminui drasticamente com o aumento do tempo de exposição à luz UV, chegando a valores de $6,9 \pm 0,5^\circ$ sendo, portanto, considerado um filme superhidrofílico. Note que este comportamento só foi verificado para este filme; o filme sem nanopartículas de titânio apresenta ângulo de contato praticamente constante, enquanto aqueles contendo 5 e 10% de nanopartículas apresentam aumento do ângulo de contato com o tempo de exposição ao UV. A superhidrofilicidade observada nos filmes contendo 0,5% de nanopartículas de titânia diminui após uma semana sem exposição à luz UV como relatado por diversos autores [54, 59-62]. Após 24 horas sem exposição à luz UV, o ângulo de contato aumenta para $8,3 \pm 0,8^\circ$ e após 1 semana sem exposição à luz UV, observou-se ângulo de contato de $11,8 \pm 3,2^\circ$ para o filme H1900+0,5% TiO₂.

Em um sistema com propriedades fotocatalíticas, transformações ou reações moleculares foto-induzidas ocorrem em sua superfície. Quando o sistema contendo partículas de dióxido de titânio é iluminado com luz de maior energia (luz UV) que a energia da banda proibida (*band gap*), pares de elétrons difundem ao longo da superfície. Oxigênio ativo ($\text{OH}^\cdot$) é gerado na superfície do filme devido a reação foto-redox, e conseqüentemente, surgem vacâncias de oxigênio no TiO_2 , que torna a superfície favorável à adsorção e dissociação da água, fazendo com que a superfície do filme de TiO_2 torne-se superhidrofílica [59-63]. Assim, superhidrofilicidade foto-induzida do TiO_2 é relacionada a dois fatores, primeiramente Ti^{4+} reagindo com os pares de eletros para produzir Ti^{3+} e o segundo é a água adsorvida na superfície reagindo com as vacâncias para produzir $\text{OH}^\cdot$.



Analisando as curvas referentes à adição de 5 e 10% de TiO_2 , observa-se o efeito contrário, a superfície torna-se menos hidrofílica. Nestes filmes, o ângulo de contato chega a valores de $45,1 \pm 0,2^\circ$ e $45,1 \pm 0,3^\circ$ respectivamente. Devido à fragilidade do filme contendo 10% de TiO_2 , ocasionada pelo excesso de nanopartículas de TiO_2 que enfraqueceram a matriz híbrida, não foi possível realizar mais do que quatro medidas de ângulo de contato.

Existem muitas variáveis que podem afetar a foto-atividade dos filmes contendo partículas de dióxido de titânio, dentre elas: tamanho das partículas, estrutura cristalina, intensidade da luz UV, pH da solução e o método de preparação das partículas. Assim, a diminuição da hidrofilicidade dos filmes contendo 5 e 10% de TiO_2 pode ser atribuída a diferenças de cristalinidade destas matrizes em comparação com a amostra contendo 0,5% de TiO_2 conforme observamos na figura 4.19. Portanto, novos estudos serão realizados a fim de determinar esta característica.

5 CONCLUSÕES

Filmes híbridos de classe I foram preparados sobre substratos de vidro, porém, falta de adesão, resistência mecânica e baixa hidrofiliabilidade foram as características encontradas nestes filmes. Ângulos de contato próximos a 50° foram observados indicando a baixa hidrofiliabilidade dos filmes.

Os filmes híbridos de classe II, siloxano-PEO 1900, devido ao baixo ângulo de contato superfície/água ($AC \sim 20^\circ$), são hidrofílicos e podem desempenhar função de materiais anti-embaçantes e/ou auto-limpantes. Apresentam adesão ótima ao vidro, razoável ao alumínio, acrílico e policarbonato. Os filmes siloxano-PEO 1900 são mais hidrofílicos ($AC \sim 20^\circ$) quando comparados aos filmes híbridos siloxano-PEO 500 ($AC \sim 44^\circ$).

A adição de polímero livre à matriz siloxano-PEO 1900 não favorece a hidrofiliabilidade e prejudica a adesão. O mesmo é observado com a adição de polímero livre à matriz siloxano-PEO 500, porém, neste caso, a adesão é mantida.

A adição de 0,5% de partículas de TiO_2 seguida de irradiação sob luz UV confere ao filme híbrido siloxano-PEO 1900 superhidrofiliabilidade, efeito este que desaparece após remoção da irradiação UV.

A Microscopia Eletrônica de Varredura evidenciou elevada uniformidade nas microestruturas dos filmes siloxano-PEO 1900 e siloxano-PEO 500. Quando polímero livre ou partículas de titânio são adicionados à matriz, observou-se que separação de fases na superfície dos filmes. Independentemente das adições de polímero livre ou nanopartículas de TiO_2 , observou-se pouca variação na temperatura de transição vítrea dos híbridos.

REFERÊNCIAS

- 1 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. D. Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- 2 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- 3 POPE, E. J. A.; ASAMI, M.; MacKENZIE, J. D. Transparent silica gel-PMMA composites. **Journal of Materials Research**, v. 4, p. 1018-1026, 1989.
- 4 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- 5 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990. 908 p.
- 6 KLEIN, L. C. **Sol-gel technology for thin films, fibers, performs, electronics, and specialty shapes**. New Jersey: Noyes Publications, 1988. 408 p.
- 7 ARROYO, M.; SUÁREZ, R. V.; HERRERO, B.; LÓPEZ-MANCHADO, M. A. Optimisation of nanocomposites base don polypropylene/polyethylene blends and organo-bentonite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 2915-2921, 2003.
- 8 UNITED STATES PATENT (France). M. Armand; C. Poinsignon; J. Y. Sanchez; V. de Zea Bermudez. **Proton-conducting polymer and its use as electrolyte in electrochemical devices**. U.S.Pat. 5283310, 11 Sep. 1992, 1 Feb. 1994.
- 9 JUDEINSTEIN, P.; BRIK, M. E.; BAYLE, J. P.; COURTIFU, J.; RAULT, J. Mobility range in hybrid materials. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 346, p. 937-942, 1994.
- 10 DAHMOUCHE, K.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Small-angle X-ray scattering study of sol-gel derived siloxane-PEG and siloxane-PPG hybrid materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 4937-4942, 1999.

- 11 DAHMOUCHE, K.; SANTILLI, C. V.; SILVA, M. da; RIBEIRO, C. A.; PULCINELLI, S. H. Sílica-PEG hybrid ormolytes: structure and properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 108-113, 1999.
- 12 DAHMOUCHE, K.; SANTILLI, C. V.; CHAKER, J. A.; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F. Saxs study of gelation, aging, and drying of silica-polypropylene glycol hybrid materials. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1**, v. 38, p. 172-175, 1999.
- 13 CHAKER, J. A.; DAHMOUCHE, K.; CRAIEVICH, A. F.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Structure of weakly bonded PPG-silica nanocomposites. **Journal of Applied Crystallography**, v. 33, n. 3, p. 700-703, 2000.
- 14 BABONNEAU, F. NMR characterization of hibrid siloxane-oxide materials. **New Journal of Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1065-1071, 1994.
- 15 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. The sol-gel process: physicochemical review. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 16 YOLDAS, B. E. Modification of polymer-gel structures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, n. 1-2, p. 145-154, 1984.
- 17 CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 811 p.
- 18 WIKIMEDIA COMMONS. Schematic drawing “dip coating of sols”. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/file:SolGel-DipCoating1.jpg>>. Acesso em: 28 nov. 2008.
- 19 OTTEN, A.; HERMINGHAUS, S. How plants keep dry: a physicist’s point of view. **Langmuir**, v. 20, p. 2405-2408, 2004.
- 20 YUAN, L.; PHAM, J. Q.; JOHNSTON, K. P.; GREEN, P. F. Contact angle of water on polystyrene thin films: effects of CO₂ environment and films thickness. **Langmuir**, v. 23, p. 9785-9793, 2007.
- 21 DICKSON, J. L.; GAURAV, G.; HOROZOV, T. S.; BINKS, B. P.; JOHNSTON, K. P. Wetting phenomena at the CO₂/water/glass interface. **Langmuir**, v. 22, p. 2161-2162, 2006.
- 22 MERRILL, E.; SALZMAN, E.; WAN, S.; MAHMUD, N.; KUSHNER, L.; LINDON, J.; CURME, J. Platelet-compatible hydrophilic segmented polyurethanes from polyethylene

glycols and cyclohexane diisocyanate. **Transaction on American Society for Artificial Internal Organs**, v. 28, p. 482-487, 1982.

23 RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004. 851 p.

24 PEPPAS, N. A.; HILT, J. Z.; KHADEMHOSEINI, A.; LANGER, R. Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology. **Advanced Materials**, v. 18, p. 1345-1360, 2006.

25 REN, D.; CUI, X.; SHEN, J.; ZHANG, Q.; YANG, X.; ZHANG, Z. Study on the superhydrophobicity of the SiO_2 - TiO_2 thin films prepared by sol-gel method in room temperature. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p. 131-136, 2004.

26 WENG, W.; MA, M.; DU, P.; ZHAO, G.; SHEN, G.; WANG, J.; HAN, G. Superhydrophilic Fe doped titanium dioxide thin films prepared by spray pyrolysis deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 198, p. 340-344, 2005.

27 GHOSH, T. B.; DHABAL, S.; DATTA, K. On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO_2 . **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 4577-4582, 2003.

28 GROSSO, D.; SOLER-ILLIA, G.; CREPALDI, E. L.; CAGNOL, F.; SINTUREL, C.; BOURGEOIS, A.; BRUNET-BRUNEAU, A.; AMENITSCH, H.; ALBOUY, P. A.; SANCHEZ, C. Highly porous TiO_2 anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700 degrees C. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4562-4570, 2003.

29 ARBIOL, J.; CERDA, J.; DEZANNEAU, G.; CIRERA, A.; PEIRO, F.; CORNET, A.; MORANTE, J. R. Effects of Nb doping on the TiO_2 anatase-to-rutile phase transition. **Journal of Applied Physics**, v. 92, p. 853-861, 2002.

30 YANAGIDA, S.; YIN, H. B.; WADA, Y.; KITAMURA, T.; KAMBE, S.; MURASAWA, S.; MORI, H.; SAKATA, T. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO_2 using amorphous phase TiO_2 . **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 1694-1703, 2001.

31 CAIUT, R. C. K. **Preparação pelo processo sol-gel de pós redispersáveis, filmes densos e materiais mesoporosos de óxido de titânio**. 2006. 128 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

32 LEONHARDT, M.; SCHNEIDER, D.; KASPAR, J.; SCHENK, S. Characterizing the porosity in thin titanium films by laser-acoustics. **Surface & Coatings Technology**, v. 185, p. 292-302, 2004.

33 ZHU, X. L.; CHEN, J.; SCHEIDELER, L.; REICHL, R.; GEIS-GERSTORFER, J. Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses. **Biomaterials**, v. 25, p. 4087-4103, 2004.

34 DEVASAHAYAM, A. J.; AGATIC, I.; DRUZ, B.; HEGDE, H.; ZARITSKY, I.; DAS, S. R.; BOURDREAU, N.; YIN, T.; MALLARD, R.; LAFRAMBOISE, S. Material properties of ion beam deposited oxides for the optoelectronic industry. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films**, v. 20, p. 1135-1140, 2002.

35 FUJISHIMA, A. The photocatalyst Museum. **Kanagawa Academy of Science and Technology**. Disponível em: <<http://www.newkast.or.jp/english/museum/index.html>>. Acesso em: 9 ago. 2008.

36 WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION (United States). M. P. Opolski. **Water-based hydrophylic coating composition and articles prepared therefrom**. WO 97/29160, 7 Feb. 1997, 14 Aug. 1997.

37 KOCH, K.; BHUSHAN, B.; BARTHLOTT, W. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. **Soft Matter**, v. 4, p. 1943-1963, 2008.

38 GALLYAMOV, M. O.; NIKITIN, L. N.; NIKOLAEV, A. Y.; OBRAZTSOV, A. N.; BOUZNİK, A. M.; KHOKHLOV, A. R. Formation of superhydrophobic surfaces by deposition of coatings from supercritical carbon dioxide. **Colloid Journal**, v. 69, p. 411-424, 2007.

39 HAMÉ-HART INSTRUMENTS CO. **Contact angle goniometers**. Disponível em: <<http://www.ramehart.com/goniometers/contactangle.htm>>. Acesso em: 9 out. 2008.

40 MANOUDIS, P.; KARAPANAGIOTIS, I.; TSAKALOF, A.; ZUBURTIKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. SuperHydrophobic composite films produced on various substrates. **Langmuir**, v. 24, p. 11225-11232, 2008.

41 CAMPOS, A. B. **Preparação e caracterização de pós cerâmicos de Ca(Mo,W)O₄ obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. 2007. 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

42 LYMAN, C. E. **Scanning electron microscopy, x-ray microanalysis and analytical electron microscopy: a laboratory workbook**. 2nd ed. London: Plenum Press, 1990. 407 p.

- 43 GALLAGHER, P. K.; CHENG, S. Z. D. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier Science, 2002. 4 v.
- 44 IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: GIZ, 2005. 98 p.
- 45 MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: IEditora, 2002. 300 p.
- 46 BICERANO, J. **Prediction of polymer properties**. 3rd. ed. New York: Marcel Dekker, 2002. 756 p.
- 47 COWIE, J. M. G.; ANIGHI, V. **Polymers**: chemistry and physics of modern materials. Boca Raton: Francis & Taylor, 2008. 499 p.
- 48 QUÉRÉ, D. Surface chemistry. Fakir droplets. **Nature Materials**, v. 1, p. 14-15, Sept. 2002.
- 49 TAKEDA, S.; YAMAMOTO, K.; HAYSAKA, Y.; MATSUMOTO, K. J. Surface OH group governing wettability of commercial glasses. **Non-crystalline Solids**, v. 249, p. 41-46, 1999.
- 50 BEHOLZ, L. G.; ARONSON, C. L.; ZAND, A. Adhesion modification of polyolefin surfaces with sodium hypochlorite in acid media. **Polymer**, v. 46, p. 4604-4613, 2005.
- 51 HUANG, L.; NISHINARI, K. Interaction between poly(ethylene glycol) and water as studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 39, p. 496-506, 2001.
- 52 SILVA, V. P. R.; SILVA, G. G.; CALIMAN, V.; RIEUMONT, J.; MIRANDA-OINTO, C. O. B.; ARCHANJO, B. S.; NEVES, B. R. A. Morphology, crystalline structure and thermal properties of PEO/MEEP blends. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 3283-3291, 2007.
- 53 PARK, Y.; LEE, D.; KIM, S. Mechanical, surface and thermal properties of polyimideimide-polydimethylsiloxane nanocomposites fabricated by sol-gel process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1774-1783, 2004.

54 JANG, H. D. J.; KIM, S.; KIM, S. Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on photocatalytic properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 3, p. 171-147, 2001.

55 TERABE, K.; KATO, K.; MIYAZAKI, H.; YAMAGUCHI, S.; IMAI, A. Microstructure and crystallization behaviour of TiO₂ precursor prepared by sol-gel method using metal alkoxide. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 6, p. 1617-1622, 1994.

56 BEYDOUN, D.; AMAL, R. Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide-titanium dioxide photocatalyst. **Materials Science and Engineering**, v. 94, p. 71-81, 2002.

57 GAMBOA, J. A.; PASQUEVICH, D. M. Effect of chlorine atmosphere on the anatase-rutile transformation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 11, p. 2934-2938, 1992.

58 SHANNON, R. D. Kinetics of the anatase-rutile transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, n. 8, p. 391-398, 1965.

59 TURKEYVYCH, I.; PIHOSH, Y.; GOTO, M.; KASAHARA, A.; TOSA, M.; TAKAMASU, T.; KIDO, G.; KOGUCHI, N. Photocatalytic properties of titanium dioxide sputtered on a nanostructured substrate. **Thin Solids Films**, v. 516, p. 2387-2391, 2007.

60 KARUPPCHAMY, S.; JEONG, J. M. Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 2-3, p. 251-254, 2005.

61 REN, D.; CUI, X.; SHEN, J.; ZHANG, Q.; YANG, X.; ZHANG, Z. Study on the superhydrophilicity of the SiO₂-TiO₂ thin films prepared by sol-gel method at room temperature. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, n. 1-3, p. 131-136, 2004.

62 SHINDE, P. S.; SADALE, S. B.; PATIL, P. S.; BHOSALE, P. N.; BRÜGER, A.; SPALLART, M.; BHOSALE, C. H. Properties of spray deposited titanium dioxide thin films and their application in photoelectrocatalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 3, p. 283-290, 2008.