

DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIE SUPERHIDROFÓBICA EM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Giovanna Galdi Fiorese¹; Juliana Ribeiro Cordeiro²

¹ Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *A possibilidade de ampliar a hidrofobicidade de um material é a base para a reprodução do aspecto físico presente nas folhas de lótus. As microrrugosidades presentes na folha, juntamente com a cera, resultam no Efeito Lótus de superhidrofobicidade. O trabalho de iniciação científica realizado teve como objetivo mimetizar microrrugosidades em polietileno de baixa densidade (PEBD), de modo a elevar a hidrofobicidade do material. A reprodução do efeito físico foi realizada com auxílio de uma placa de inox contendo um padrão impresso a laser. A molhabilidade da superfície foi quantificada por meio da determinação do ângulo de contato entre a superfície impressa e uma gota de água, com auxílio de um tensiômetro. As impressões realizadas em prensa hidráulica nas condições de 85 °C, 3 toneladas e 10 minutos resultaram em maiores ângulos de contato. Observou-se aumento de 28 % no ângulo de contato da superfície nas condições citadas acima em relação ao material sem deformação. Dessa forma, o trabalho apresentou resultados satisfatórios, comprovando a viabilidade de reproduzir o Efeito Lótus com possível aplicação industrial.*

Introdução

Recentemente, superfícies hidrofóbicas têm despertado grande interesse devido às suas potenciais aplicações industriais (Ferreira, 2013).

Superfícies superhidrofóbicas apresentam baixa interação com a água, isto é, gotas d'água, ao entrarem em contato com esse tipo de material, não se espalham, contraem-se em formato esférico e são removidas com um pequeno movimento do objeto, ou simplesmente com o vento, sem deixar rastro (CIT SENAI FIEMG, 2017).

Observa-se o fenômeno da superhidrofobicidade em muitas espécies de plantas e insetos. O estudo em questão baseou-se na flor de lótus (*Nelumbo nucifera*). Na década de 1970, Wilhelm Barthott, um botânico alemão, notou que as folhas da flor de lótus, mesmo habitando ambiente lamoso, mantinham-se sempre limpas e secas. Esse efeito natural de autolimpeza é conhecido por Efeito Lótus e ocorre devido à combinação de papilas micrométricas e cera natural produzida pela folha. As papilas são microrrugosidades que conferem à folha a capacidade de não acomodar adequadamente água líquida, contraindo-a em formato de gota, enquanto a cera, que possui baixa polaridade, auxilia em repelir a água da superfície (Xing *et al.*, 2017).

Uma superfície é considerada hidrofóbica quando seu ângulo de contato é superior a 90°, e hidrofílica, quando inferior a 90°. Classifica-se uma superfície como superhidrofóbica quando seu ângulo de contato é superior a 145°, caracterizando uma afinidade nula ou quase nula com a água (Law, 2010).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo mimetizar as microrrugosidades presentes na folha de lótus em superfície de polietileno de baixa densidade (PEBD), visando a aumentar a hidrofobicidade do material.

Materiais e Métodos

1° Ensaio – análise de ponto de fusão

Foram recortadas finas amostras de PEBD a partir de folhas poliméricas cedidas por uma empresa fabricante de embalagens, de modo que pudessem caber em três capilares, como ilustrado na figura 1.

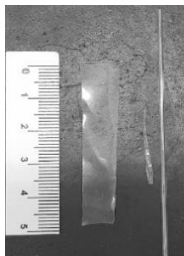


Figura 1 - Amostras de PEBD e capilar

Os capilares foram inseridos no equipamento de acordo com a figura 2 e observados até que as amostras atingissem ponto de amolecimento e fusão. Ajustaram-se as temperaturas de base (110 °C) e máxima (120 °C) com base em valores encontrados na literatura (Gary *et al.*, 2018). Adotou-se gradiente de aumento de temperatura de 1 °C.min⁻¹.



Figura 2 - Medida do ponto de fusão do polímero

2° Ensaio – produção e análise da placa de inox

Para impressão do padrão de losangos, conhecido como padrão diamante, sobre a superfície de PEBD, utilizou-se placa de inox com o negativo do padrão gravado a *laser* de safira-titânio de pulso ultracurto pelo colaborador Prof. Dr. Wagner de Rossi do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN – USP). Uma imagem da placa de impressão é apresentada na figura 3.



Figura 3 - Placa de inox contendo o padrão impresso a *laser*

Na figura 3, o desgaste observado na placa deve-se ao extenso uso em prensa ao longo de seis meses.

A placa produzida foi analisada por microscopia óptica para verificação do padrão micrométrico gravado.

3º Ensaio – impressão por prensa hidráulica

A impressão foi realizada em recortes de folhas de PEBD cedidos por uma empresa fabricante de embalagens.

Antes da impressão do padrão, adotou-se procedimento de limpeza da placa de inox e das amostras de polímero, de modo a evitar que possíveis impurezas produzissem alterações nos resultados. A limpeza das amostras foi realizada por meio de banho ultrassônico, em água e surfactante por 20 minutos, seguido de limpeza das superfícies com etanol.

Para a impressão do padrão, empregou-se prensa hidráulica, mostrada na figura 4, sob aquecimento.



Figura 4 - Prensa hidráulica

Utilizando placa metálica levemente maior que a de inox, criou-se um sistema “sanduíche”, em que a amostra de PEBD foi prensada no equipamento. Dois arranjos foram testados, como pode ser visto nas figuras 5 e 6.

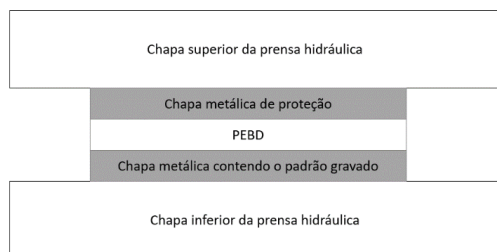


Figura 5 - Arranjo 1

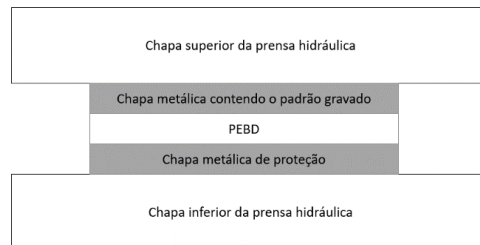


Figura 6 - Arranjo 2

Em ambos os arranjos, centralizou-se o “sanduíche” na chapa inferior da prensa e efetuou-se elevação até a parte superior, de modo a exercer pressão sobre o sistema. Em todos os casos, mediu-se a temperatura da superfície de aquecimento com auxílio de um termômetro de mercúrio envolto em algodão. O modelo 2, ou arranjo 2, mostrou-se mais adequado à impressão.

A cada variação de temperatura, as placas de inox e metálica foram mantidas na chapa inferior por 15 minutos para alcançar equilíbrio térmico.

Atingido o equilíbrio, o sistema composto por placas e amostra foi montado e prensado, sendo mantido sob pressão por tempo variando de cinco minutos a duas horas.

Foram testadas diversas combinações de tempo, temperatura e pressão, buscando encontrar as condições ótimas de transferência do padrão. Ao todo, realizaram-se 33 ensaios com temperatura entre 60-100 °C, pressão entre 2-6 ton e tempo entre 5-120 min.

Um resumo dos ensaios realizados e dos métodos empregados para análise das amostras é apresentado na figura 7.

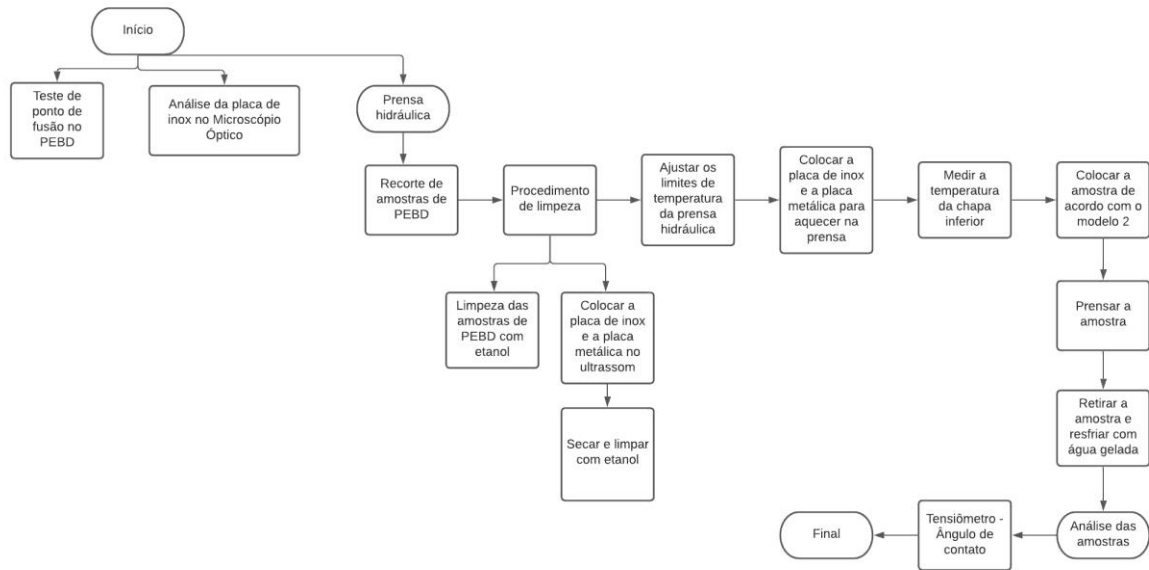


Figura 7 - Resumo do procedimento

Resultados e Discussão

Teste de ponto de fusão

Observou-se que as três amostras submetidas à análise por ponto de fusão amoleceram e fundiram entre 118 °C e 120 °C, condizente com a informação encontrada em literatura. Essa faixa de temperatura foi adotada como além do limite de trabalho, não podendo ser atingida. A fusão do polímero poderia estragar a placa de inox que continha o padrão gravado.

Análise por microscopia óptica

A partir de análise por microscopia óptica, observou-se que o padrão diamante foi adequadamente gravado na placa de inox. Foram observadas algumas irregularidades e riscos na placa devido ao uso contínuo (figuras 8 e 9). Cabe ressaltar que, embora a impressão tenha sido realizada com sucesso, as pequenas irregularidades e sulcos poderiam ter influenciado no padrão impresso.

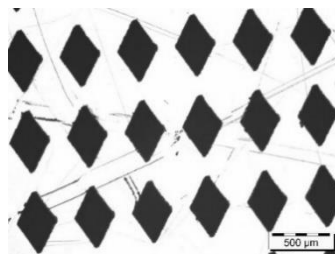


Figura 8 - Placa de inox com aumento de 200 x

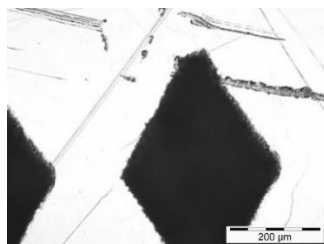


Figura 9 - Placa de inox com aumento de 500 x

Impressão por prensa hidráulica

Com auxílio de prensa hidráulica, o padrão da placa de inox foi impresso em 33 folhas de PEBD sob condições variáveis de temperatura, pressão e tempo. Alguns resultados são apresentados a seguir nas figuras 10, 11, 12, 13 e 14.



Figura 10 - Amostra 16 em condições de 3 toneladas, 30 minutos e 65 °C



Figura 11 - Amostra 18 em condições de 6 toneladas, 15 minutos e 65 °C

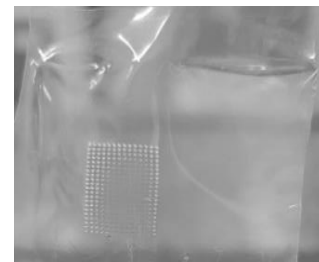


Figura 12 - Amostra 19 em condições de 3 toneladas, 60 minutos e 70-75 °C



Figura 13 - Amostra 21 em condições de 3 toneladas, 90 minutos e 69-75 °C

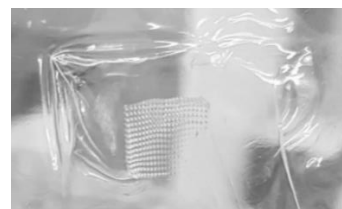


Figura 14 - Amostra 23 em condições de 3 toneladas, 10 minutos e 85 °C

Ao longo dos ensaios, foi possível notar que a temperatura influenciava significativamente no processo de impressão. Em baixas temperaturas, o polímero não sofria amolecimento mínimo necessário para a transferência completa do padrão, como mostram figuras 10 e 11, em que os ensaios foram conduzidos em 65 °C. Por outro lado, em altas temperaturas, a folha polimérica sofria deformação física mesmo antes de aplicação de pressão, ficando mais fina e possivelmente, tendo suas propriedades físicas e químicas modificadas. Visualmente, o padrão foi melhor transferido em temperaturas de 69-75 °C.

O tempo também se mostrou uma variável importante no processo de impressão. Em temperaturas mais elevadas, foi possível transferir o padrão em menor tempo, como mostra a figura 14, em que a impressão foi realizada menor tempo (10 min), uma vez que a temperatura mais elevada de 85 °C favoreceu a transferência. A dependência entre tempo e temperatura pode ser observada ao comparar a figura 12 com a figuras 13. Nos dois casos, houve a transferência do padrão, mas para a amostra 19 (figura 12), empregou-se menor tempo (60 min) e maior temperatura (70-75 °C), ao passo que para a amostra 21 (figura 13), operou-se em maior tempo (90 min) e menor temperatura (69-75 °C). Visualmente, o padrão foi melhor transferido em tempo de impressão igual a 90 min.

Cabe destacar que, nas condições de trabalho, o parâmetro pressão não se mostrou determinante no processo de impressão. Foram realizados ensaios sob pressão de 2-6 ton e em todos os casos, os parâmetros tempo e temperatura mostraram-se mais importantes. Isso sugere que a pressão mínima de trabalho já é suficiente para a transferência, de maneira que o processo depende mais de tempo e temperatura mesmo em pressões superiores. De qualquer maneira, visualmente, o padrão foi melhor transferido sob pressão de 3 ton.

Análise – tensiômetro

As amostras de PEBD foram submetidas à análise de goniometria. Amostras do polímero sem impressão também foram estudadas para efeito de comparação. A figura 15

mostra uma imagem registrada pelo tensiômetro, que revela a impressão do padrão. A figura 16 mostra uma imagem, também registrada pelo equipamento, na ocasião da medida do ângulo de contato entre a gota e a superfície.



Figura 15 - Amostra de polímero com o padrão impresso

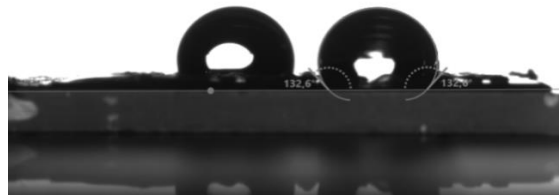


Figura 16 - Medida do ângulo de contato

A tabela 1 apresenta os ângulos de contato obtidos para algumas amostras com impressão e para amostra referência, sem impressão (padrão PEBD). Foram dispensadas diversas gotas sobre posições diferentes da superfície, de maneira que a tabela traz o ângulo de contato médio e o maior ângulo obtidos.

Tabela 1 - Ângulos de contato obtidos

Amostra	Ângulo de contato médio	Maior ângulo de contato
Padrão PEBD	103,95°	108,94°
26	128,45°	134,75°
29	132,79°	133,45°
30	125,96°	127,02°
31	125,75°	129,17°
33	132,91°	148,81°

Os resultados de ângulo de contato para as amostras 26, 29, 30, 31 e 33, apresentados na tabela 1, foram selecionados uma vez que, além de reprodutíveis, produziram os maiores ângulos de contato, isto é, maior hidrofobicidade. Observa-se, a partir dos resultados, que houve aumento do ângulo de contato de 21 % a 28 % em relação às superfícies não tratadas e ainda, para a amostra 33, foi alcançada a superhidrofobicidade, uma vez que se registrou ângulo de contato superior a 145 °.

Cabe ressaltar, ainda, que em todas as 33 amostras estudadas, foram registrados ângulos de contato maiores após o tratamento físico por prensa hidráulica em comparação às superfícies originais.

A tabela 2 a seguir apresenta as condições de impressão utilizadas nos ensaios das amostras 26, 29, 30, 31 e 33.

Tabela 2 - Condições de impressão

Amostra	Temperatura (°C)	Pressão (ton)	Tempo (min)
26	75	3	60
29	70	3	90
30	72	3	90
31	75	3	90
33	85	3	10

Como pode ser observado na tabela 2, os maiores ângulos de contato foram obtidos a partir das amostras submetidas a 3 ton de pressão, em temperatura variável de 70 °C e 85 °C e em tempos variáveis de 10 min a 90 min. A superfície mais hidrofóbica, obtida a partir da amostra 33, é também aquela que foi prensada por menor tempo (10 min), o que pode ser interessante do ponto de vista de produção comercial dessas superfícies poliméricas hidrofóbicas. O tempo reduzido de impressão foi provavelmente compensando pela temperatura mais elevada de 85 °C.

Cabe notar que, para tentar diminuir ainda mais o tempo de impressão, temperaturas superiores foram testadas, mas sem sucesso, uma vez que as folhas de PEBD sofriam deformação em temperaturas superiores mesmo antes de serem submetidas à pressão.

A figura 17 a seguir mostra os resultados obtidos a partir das amostras 26, 29, 30, 31 e 33, apresentados na tabela 1.

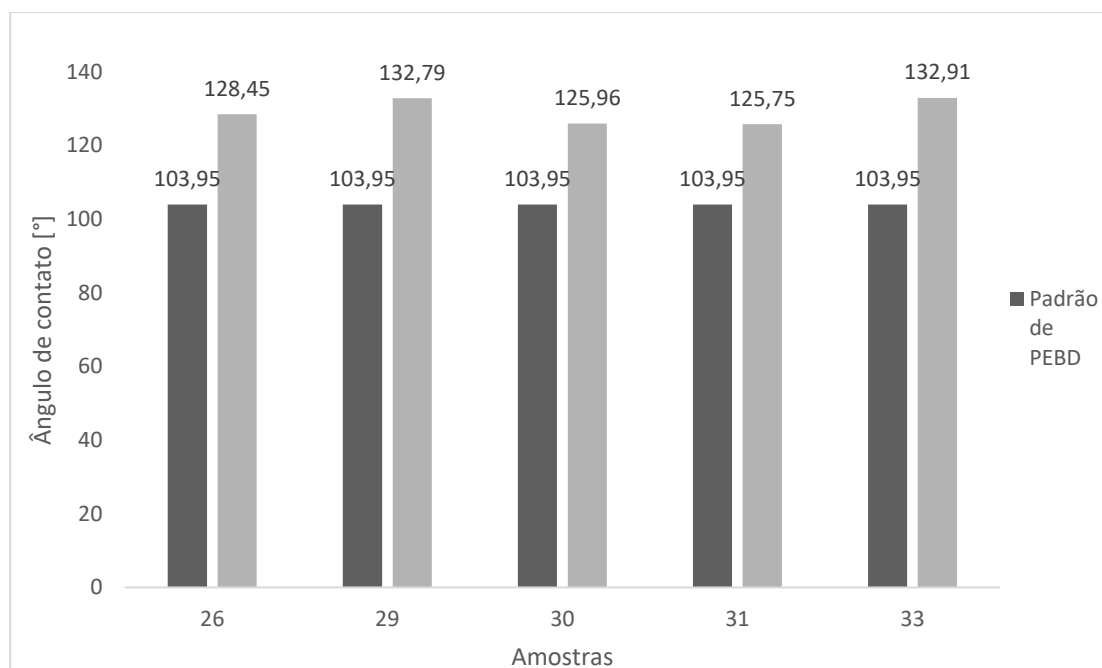


Figura 17 - Ângulos de contato médios das amostras impressas e do polímero sem impressão

Na figura 17, observa-se que as superfícies das amostras 26, 29, 30, 31 e 33 foram tratadas adequadamente, uma vez que houve aumento do ângulo de contato a partir da transferência do padrão. A impressão que produziu o melhor resultado, do ponto de vista de hidrofobicidade, foi conduzida em 85 °C por 10 min e sob 3 ton.

Conclusões

O trabalho em questão descreve um procedimento de ampliação da hidrofobicidade de superfícies poliméricas de PEBD a partir da impressão de um padrão micrométrico gravado a *laser* em uma placa de inox. Por meio de medidas de ângulo de contato, registrou-se aumento na hidrofobicidade do material, uma vez que os ângulos obtidos aumentaram entre 21 % a 28 % em relação ao polímero não impresso, sob condições otimizadas.

Visualmente, as melhores condições de transferência do padrão para o polímero foram 69-75°C e 3 toneladas por 90 minutos. Entretanto, a partir das medidas de ângulo de contato, tem-se que a superfície impressa em temperatura de 85 °C e sob 3 ton por 15 min apresentou-se mais hidrofóbica, sendo classificada, a partir de seu ângulo de contato, como superhidrofóbica.

O presente trabalho mostra-se útil para empresas de embalagens, uma vez que permite criar superfícies com maior poder de escoamento, o que pode significar menos perdas de produtos líquidos e pastosos por retenção em frascos e *bags* de armazenamento.

Referências bibliográficas

CIT SENAI FIEMG (2017) *Pesquisa Revestimentos Hidrofóbicos*. Minas Gerais, Sistema FIEMG.

Ferreira, L.M.V (2013) *Revestimentos hidrofóbicos*. Repositório Universidade Nova.

Gary, B.C.; Costa, A.M.; Bragil, A.F.; Costa, W. (2018) Estudo Térmico do PEAD e PEBD através de Análise Térmica. *Diferencial Scanning Calorimeter (DSC)*.

Law, K-Y (2010) Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. *ACS Publications*.

Xing, R.; Lathe, S.S.; Bhosale, A.K.; Li, R.; Kumar, A.M.; Liu, S. (2017) A Novel and Facile Approach to Prepare Self-cleaning Yellow Superhydrophobic Polycarbonates. *Journal of Molecular Liquids*, **247**, 366-373.