



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

FELIPE LEON NASCIMENTO DE SOUSA

**FILMES SUPER-HIDROFÓBICOS BIOMIMETIZADOS A
PARTIR DE ESTRUTURAS HIERÁRQUICAS DA
SUPERFÍCIE DE FOLHAS DE ESPÉCIES VEGETAIS DA
CAATINGA**

Recife

2017

Felipe Leon Nascimento de Sousa

**FILMES SUPER-HIDROFÓBICOS BIOMIMETIZADOS A PARTIR DE
ESTRUTURAS HIERÁRQUICAS DA SUPERFÍCIE DE FOLHAS DE ESPÉCIES
VEGETAIS DA CAATINGA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Pernambuco para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira.

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Cristina de Freitas CRB4-1790

S729f Sousa, Felipe Leon Nascimento de
Filmes super-hidrofóbicos biomimetizados a partir de estruturas hierárquicas da superfície de folhas de espécies vegetais da caatinga / Felipe Leon Nascimento de Sousa . – 2017.
73 f.: fig., tab.

Orientador: Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2017.
Inclui referências

1. Ciência de Materiais. 2. Biomimética 3. Hidrofobicidade. I. Oliveira, Petrus d'Amorim Santa Cruz (Orientador). II. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-11

FELIPE LEON NASCIMENTO DE SOUSA

**FILMES SUPERHIDROFÓBICOS BIOMIMETIZADOS A PARTIR DE
ESTRUTURAS HIERÁRQUICAS DE SUPERFÍCIES DE FOLHAS DE ESPÉCIES
VEGETAIS DA CAATINGA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 22/08/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Raquel Aliné Pessoa Oliveira (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Vale do São Francisco

Prof^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

À minha família, Benjamin e Ingrid.

AGRADECIMENTOS

Sou grato a Deus pelas imensas bênçãos e amigos que chegaram a minha vida e por todas as maravilhosas oportunidades que tive.

Agradeço ao Professor Petrus pelo aprendizado, pela dedicação nos trabalhos, pela visão em inovação científica e pelas valorosas oportunidades no meio acadêmico-científico.

A minha família: Benjamin, meu filho e Ingrid, minha esposa, pelos quais mudei minha vida e tenho para sempre como razão.

Aos amigos: Carolina, Stteferson e Jeisy, pela fiel amizade, conversas, estudos, cafés e companheirismo em todos os momentos.

Aos amigos que sempre me acompanham: Thiago, Rafael, Rebeca e Ignes.

Aos meus pais, Izabel e Carlos, por me apoiarem em todas as decisões e pelo constante incentivo a pesquisa e estudos.

À minha sogra, Ryelma, pelo imenso apoio.

Aos amigos do LandFoton: Elaine, Karen, Sueli, Fátima, Abissal, Guilherme, Karina, Daniela, Franciele, Elibe e Amanda.

Aos amigos do DQF: Renato, Denilson, Arison, Diane, Brenand, Aldebarã, Aluiz e Arnaldo.

Agradeço a Elias (DQF) e Sergio (DF) pelas imagens de microscopia eletrônica.

Aos professores que durante o mestrado foram determinantes para meu crescimento: Prof Eduardo Falcão, Prof Fernando Macias e Prof Armando Navarro.

Aos professores que compõe a banca examinadora: Prof^a Aline Pessoa, Prof^a Yêda Almeida, Prof Ricardo Oliveira e Prof Eduardo Falcão.

Agradeço à Zenaide Nunes Magalhães, Gerente Geral do Jardim Botânico do Recife (JBR), pela sensibilidade ao abrir a agenda do Jardim Botânico para a pesquisa em Ciência de Materiais e doação da muda da *Colocasia esculenta* 'black magic' para o biotério no DQF. Agradecimento que se estende ao Botânico o Dr. Jefferson Maciel pela valorosa ajuda com a taxonomia das espécies vegetais da Caatinga e suporte técnico.

Ao CETENE, LAC-DEQ, Central Analítica-DQF, SEM-DF pelas caracterizações.

A FACEPE pela bolsa de Mestrado.

[...] É na soma do seu olhar
Que eu vou me conhecer inteiro
Se nasci pra enfrentar o mar
Ou faroleiro [...]

Chico Buarque de Hollanda, *in Almanaque*, 1981

RESUMO

O Brasil faz parte dos 17 países megabiobiodiversos e o território brasileiro conta com 22% do total aproximado das 350.000 plantas superiores existentes no Planeta. Esta megabiobiodiversidade traduz-se no potencial biomimético para avanços em tecnologia de sensores e atuadores, sendo um dos focos da 6ª Onda de Inovação Tecnológica. Neste trabalho investigamos parte do potencial biomimético, em especial relacionado à hidrofobicidade, de espécies vegetais da Caatinga. Oito espécies tiveram suas estruturas de superfície investigadas e uma foi selecionada como template natural para ser replicada em polímero, juntamente com a *Colocasia esculenta* 'black magic', tomada como padrão. As espécies da Caatinga mostraram ângulos de contato entre 103° a 148°, apontando que as superfícies obedecem a um regime hidrofóbico e algumas espécies, como a *Himerea tiubae* (148°), dentro de um regime de super-hidrofobicidade semelhante ao observado para a *C. esculenta* 'black magic'. As estruturas de superfície das espécies *Simaba ferruginea* e *C. esculenta* 'black magic' foram replicadas a partir da não-adesão de polímeros, utilizando o PDMS para obtenção dos templates negativos e PVB para obtenção das réplicas biomiméticas. As superfícies dos filmes foram caracterizadas por SEM e verificou-se a reprodução e a fidelidade dimensional das estruturas hierárquicas presentes nas duas espécies. Foi utilizado o modelo de molhabilidade de Cassie-Baxter para determinação da tensão superficial das superfícies naturais e dos filmes biomiméticos, estes últimos apresentando valores de ângulo de contato para água de 79 a 131°, cerca 30° de graus menor que o natural, mostrando a influência da energia de superfície dos materiais poliméricos utilizados. Objetivando aplicações, analisou-se a evolução dos ângulos de contato em função da presença de etanol e NaCl na água, em diversas concentrações. Os resultados apontaram que a presença de aditivos ou contaminantes na água podem ser averiguados por meio da mudança do ângulo de contato de uma gota sobre as réplicas biomiméticas. O método de replicação de estruturas biológicas utilizado, explorando a não-adesão de polímeros, apresentou resultados eficientes para replicar superfícies em escala micro- e nanométricas, com estabilidade mecânica, rapidez e baixo custo para modelagem das superfícies. Uma Prova de Conceito para aplicações foi realizada com êxito.

Palavras-chave: biomimética. Hidrofobicidade. soft lithography. não-adesão de polímeros. biodiversidade da Caatinga.

ABSTRACT

Brazil is one of the 17 mega-biodiverse countries and the Brazilian territory contain 22 % of approximated total of 350.000 superior plants of the Planet. This mega-biodiversity results in a large biomimetic potential for advances in technology of devices (sensors and actuators) and new materials, inside the 6th Innovation Wave. In this work we investigate part of the biomimetic potential, especially related to the hydrophobicity, of Caatinga plant species. Eight species had their surface structures investigated and one was selected as a natural template to be replicated in polymer, along with *Colocasia esculenta* 'black magic', taken as standard. The Caatinga species showed contact angles between 103° and 148°, indicating that the surfaces obey a hydrophobic regime and some species, such as *Himerea tiubae* (148°), within a regime of superhydrophobicity similar to that observed for *C. esculenta* 'black magic'. The surface structures of the species *Simaba ferruginea* and *C. esculenta* 'black magic' were replicated from the non-adhesion of polymers, using the PDMS to obtain the negative templates and PVB to obtain the biomimetic replicas. The surfaces of the films were characterized by SEM and the reproduction and dimensional fidelity of the hierarchical structures present in the two species were verified. The Cassie-Baxter wettability model was used to determine the surface tension of natural surfaces and biomimetic films, the latter having contact angle values for water of 79 ° to 131 °, about 30 ° of degrees lower than the natural one, showing the influence of the surface energy of the polymeric materials used. Aiming applications, the evolution of the contact angles was analyzed as a function of the presence of ethanol and NaCl in the water, in several concentrations. The results showed that the presence of additives or contaminants in the water can be ascertained by changing the contact angle of a drop on the biomimetic replicas. The method of replication of biological structures used to exploit the non-adhesion of polymers presented efficient results to replicate micro- and nano-scale surfaces with mechanical stability, rapidity and low cost for surface modeling. A Proof of Concept for applications was successfully completed.

Keywords: biomimetic. Hydrophobicity. soft lithography. non-adhesion of polymers. Caatinga biodiversity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. As Ondas de Inovação.....	16
Figura 2. (a) borboleta do gênero <i>Morpho</i> e Microscopias dos cristais fotônicos (b) sombras bioinspiradas da linha LUCI - L'Oréal.....	17
Figura 3. (à esquerda) escadas das torres da Catedral da Sagrada Família – Barcelona /Espanha, (à direita) Concha do mar típicas da Catalunha e o desenho dos retângulos áureos construídos a partir da sequência Fibonacci.....	18
Figura 4. Super-hidrofobicidade em plantas é usualmente resultado da automontagem de cristais de cera. (A) Lírio Manga, (B) Pau-Ferro e (C) <i>C. esculenta</i> 'black magic' (SEM Shimadzu SS-550).....	23
Figura 5. (a) Propriedade super-hidrofóbica e (b) Estruturas hierárquicas de superfície da folha de lótus (<i>Nelumbo nucifera</i>).....	24
Figura 6. Quatro classes de molhabilidade e características estatísticas dos ângulos de contato com esquema demonstrativo de estruturas hierárquicas.....	25
Figura 7. (a) Interfaces em equilíbrio a i) líquido-vapor (γ_{LV}), ii) líquido-sólido (γ_{LS}) e iii) sólido-vapor(γ_{SV});(b) Decomposição vetorial para o parâmetro de espalhamento.....	27
Figura 8. Ilustração dos ângulos de contato sobre uma superfície e Equação de Young....	29
Figura 9. Evolução do ângulo de contato em função da presença de estruturas hierárquicas, nano- e microestruturas em (◊) PTFE, (▲) PMMA e (○) Z-Dol.....	34
Figura 10. Ilustração da replicação da folha de lótus por processo de lift-off desenvolvido por Sun et al. (2005).....	36
Figura 11. Estrutura do PDMS.....	37
Figura 12. Estrutura química do polímero PVB.....	38
Figura 13. Esquema utilizado para medição dos ângulos de contato.....	43
Figura 14. Região de coleta no Vale do Catimbau.....	44
Figura 15. Espécies vegetais coletadas durante a expedição ao Vale do Catimbau:.....	45
Figura 16. Imagens de SEM das espécies coletadas: (A) <i>Hymenaea courbaril</i> , (B) <i>Herissantia tiubae</i> , (C) <i>Byrsonima gardneriana</i> , (D) <i>Melochia tomentosa</i> , (E) <i>Algrizea minor</i> , (F) <i>Simaba ferruginea</i> , (G) <i>Trischidium molle</i> e (H) <i>Neocalyptrocalyx longifolium</i> (SEM Shimadzu SS-550).....	47
Figura 17. Nanocristais de cera presentes nas espécies (A) <i>Hymenaea courbaril</i> e (B) <i>Byrsonima gardneriana</i> (SEM Shimadzu SS-550).....	48
Figura 18. Espécies coletadas que apresentaram microestruturas simples (A) <i>Herissantia tiubae</i> (B) <i>Simaba ferruginea</i> , (C) <i>Trischidium molle</i> e (D) <i>Neocalyptrocalyx longifolium</i> (SEM Shimadzu SS-550).....	49
Figura 19. Espécies que apresentam estruturas hierárquicas: (A) <i>Melochia tomentosa</i> e (B) <i>Algrizea minor</i> (SEM Shimadzu SS-550).....	49
Figura 20. Superfície da folha de <i>C. esculenta</i> 'black magic' sob inclinação de 60° (SEM Shimadzu SS-550).....	50
Figura 21. <i>C. esculenta</i> 'black magic' em diferentes estágios de maturação: (A) folha com 3 dias, (B) SEM da folha com 3 dias (C) ampliação maior da mesma folha, sob inclinação de 60°, (D),(E) e (F) folha com 1 semana, (G) folha com 3 semanas, (H) SEM da folha com 3 semanas, (I) ampliação maior da mesma folha, sob inclinação de 60°. (SEM Shimadzu SS-550).....	51
Figura 22. Micrografias (A,B) da réplica obtida em PVB da estrutura hierárquica de superfície da <i>C. esculenta</i> 'black magic' e (C,D) do template negativo produzido e utilizado para obtenção da réplica (SEM MIRA3 Tescan).....	53

Figura 23. Comparação entre as nanoestruturas naturais e artificiais: (A) Nanoestruturas naturais da <i>C. esculenta</i> 'black magic' (SEM Shimadzu SS-550) e (B) Cópia em polímero, apresentando as nanoestruturas replicadas (SEM MIRA3 Tescan).	54
Figura 24. Micrografias das réplica produzidas em PVB da estrutura hierárquica de superfície da <i>Simaba ferruginea</i> (A, B) e template negativo (C e, D). (SEM MIRA3 Tescan).	55
Figura 25. Imagens dos ângulos de contato para diferentes concentrações de água/etanol: (A) <i>H. courbaril</i> , (B) <i>H. tiubae</i> , (C) <i>B. gardneriana</i> , (D) <i>M. tomentosa</i> , (E) <i>A. minor</i> , (F) <i>S. femiginea</i> , (G) <i>T. molle</i> , (H) <i>N. longifolium</i> e <i>C. esculenta</i> 'black magic'(J)57	57
Figura 26. Modelo para o contato da superfície das plantas: à esquerda, a <i>C. esculenta</i> 'black magic', e à direita, a <i>S. ferruginea</i>	58
Figura 27. Ângulos de contato dos filmes biomiméticos em comparação com as superfícies naturais.	60
Figura 28. Evolução do ângulo de contato sobre as superfícies de PVB em função da concentração de NaCl na água.	62
Figura 29. Curva termogravimétrica do PVB	63
Figura 30. Espectro FTIR-ATR do PVB.	64
Figura 31. TGA e DTG do PDMS.	66
Figura 32. FTIR no modo de refletância total atenuada ATR para o PDMS.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Condições climáticas durante a expedição ao PARNA do Catimbau....	39
Tabela 2.	Ângulos de contato para diferentes percentuais de etanol em água com indicação da morfologia de superfície e forma dos cristais de cera (ECW) das espécies investigadas.	56
Tabela 3.	Tensão superficial do sólido (mNm^{-1}) calculada para as espécies coletadas, utilizando diferentes concentrações de etanol. Superfície em contato, com os parâmetros utilizados no cálculo*: raio da esfera a (μm) e raio da base esférica r (μm).....	59
Tabela 4.	Tensões superficiais calculadas para as réplicas poliédricas, utilizando os parâmetros indicados de superfície em contato a (μm), raio da base esférica, r (μm), tensão superficial das superfícies de PVB (mNm^{-1}) para diferentes concentrações de etanol.....	61
Tabela 5.	Atribuições das bandas no espectro FTIR-ATR do PVB.....	65
Tabela 6.	Atribuições das bandas no espectro FTIR-ATR do PDMS.....	67

LISTA DE SIGLAS

soft lithography – litografia suave

template - modelo

TGA - thermogravimetric analysis

FTIR-ATR - spectroscopy Fourier transformed infrared with attenuated total reflectance

SEM - scanning electronic microscopy, microscopia eletrônica de varredura

lift-off – separação de substratos por descamação

top-down – crescimento de cima para baixo

C. esculenta – *Colocasia esculenta* cv. *Fontanesii* 'black magic'

H. courbaril - *Hymenaea courbaril*

B. gardneriana - *Byrsonima gardneriana*

H. tiubae - *Herissantia tiubae*

S. ferruginea - *Simaba ferrugínea*

T. molle - *Trischidium molle*

N. longifolium - *Neocalyptrocalyx longifolium*

M. tomentosa - *Melochia tomentosa*

A. minor - *Algrizea minor*

SUMÁRIO

1	Introdução	15
2	Objetivo	21
3	Fundamentação teórica	22
3.1	Biomimética e bioinspiração – Aprender com a natureza.....	22
3.2	Estruturas hierárquicas e super-hidrofobicidade	23
3.3	Molhabilidade de superfícies e super-hidrofobicidade.....	26
3.3.1	<i>Tensões superficiais entre sólidos, líquidos e gases</i>	26
3.3.2	<i>Ângulo de contato e definição de hidrofobicidade, hidroflicidade e super- hidrofobicidade</i>	28
3.3.3	<i>Considerações sobre os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter</i>	30
3.3.4	<i>Tensão superficial das estruturas de superfície naturais e biomiméticas.</i>	31
3.3.5	<i>Amplificação e atenuação da molhabilidade em função da superfície</i>	33
3.4	Soft lithography.....	35
3.4.1	<i>Não-adesão de polímeros</i>	36
3.4.1.1	<u>Polidimetilsiloxano - PDMS</u>	37
3.4.1.2	<u>Polivinilbutiral - PVB</u>	38
4	Procedimento experimental	39
4.1	Coleta das amostras das folhas da Caatinga	39
4.1.1	<i>Classificação taxonômica</i>	40
4.2	Replicação das superfícies super-hidrofóbicas via soft-lithography	40
4.2.1	<i>Preparação do carimbo de polidimetilsiloxano</i>	41
4.2.2	<i>Preparação dos filmes biomiméticos por não-adesão de polímeros</i>	41
4.3	Caracterização dos polímeros e superfícies.....	41
4.3.1	<i>Análise termogravimétrica - TGA</i>	41
4.3.2	<i>Espectroscopia no infravermelho - FTIR-ATR</i>	41
4.3.3	<i>Microscopia eletrônica de varrimento - SEM</i>	42
4.3.4	<i>Ângulo de contato</i>	42
5	Resultados	44
5.1	Espécies coletadas no Vale do Catimbau	44
5.1.1	<i>Morfologia de superfície das folhas</i>	46
5.1.2	<i>Evolução de micro- e nanoestruturas na Colocasia esculenta 'black magic' em função da maturação</i>	50

5.2	Estruturas hierárquicas biomiméticas.....	52
5.3	Ângulo de contato efetivo e tensão superficial de sólidos	56
5.3.1	<i>Superfícies das folhas</i>	56
5.3.2	<i>Superfícies poliméricas</i>	60
5.4	Caracterização dos polímeros	63
6	Considerações finais	68
	Referências	69

1 Introdução

A natureza sempre tende a agir da maneira mais simples

- Bernoulli

A evolução natural das espécies resolveu muitos desafios impostos pela natureza e conduziu a soluções inovadoras. Diante disso, a natureza sempre inspirou os procedimentos e inovações humanas e levou ao desenvolvimento de materiais, dispositivos, processos, algoritmos, métodos e conduziu ao incremento de propriedades (BAR-COHEN, 2006).

O ramo da biomimética é interdisciplinar e envolve a compreensão de funções biológicas, químicas e físicas que podem levar ao design biologicamente inspirado, adaptação ou derivação do natural (BAR-COHEN, 2006). Materiais biológicos possuem alto grau de organização desde o nível molecular até em nano-, micro- e macroescala, onde de modo hierárquico conjugam-se para obter as funções.

O grande benefício da pesquisa biomimética é que se pode inspirar no design e funções naturais que estruturalmente evoluíram até condições ótimas, em função da exposição a um determinado ambiente, para o desenvolvimento de nanomateriais, nanodispositivos, superfícies e processos (BHUSHAN, 2016). Existem inúmeras espécies em fauna e flora com propriedades de interesse comercial para o desenvolvimento de dispositivos em escala molecular (JANG et al., 2009), superfícies super-hidrofóbicas (YE et al., 2011), exploração de propriedades autolimpantes (XU et al., 2016), conversão e conservação da energia (RADWAN & OSAMA, 2016), adesão reversível, aerodinâmica (HAN et al., 2017), cores estruturais (KAWAMURA et al., 2016) e outras.

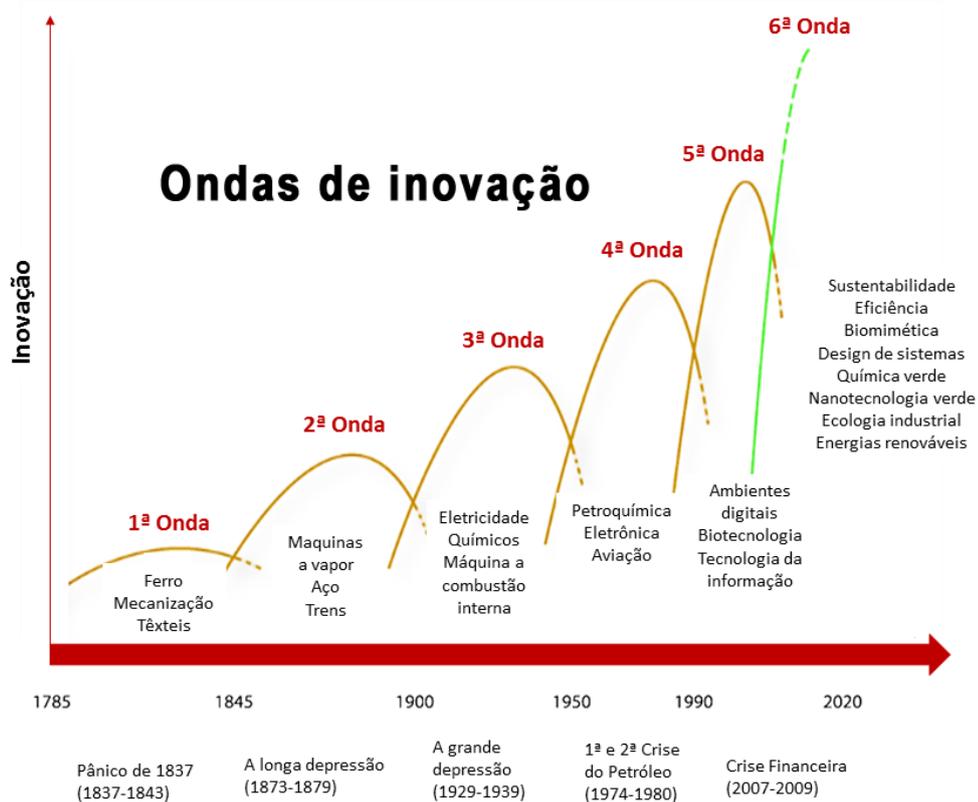
O campo para pesquisa, desenvolvimento e inovação bioinspirados é amplo e esse movimento de inovação em pesquisa tem relação com as Ondas de Inovação Tecnológicas. As ondas de inovação, conceito econômico proposto na década de 1920 pelo economista russo Nikolai Kondratiev, correlacionam as transformações ocorridas no mundo capitalista nos últimos três séculos causadas pelo avanço tecnológico.

Cada onda de inovação pode ser entendida como uma revolução industrial, que segue movimentos cíclicos de inovação, ascensão e declínio variando em função das

demandas socioeconômicas e avanços tecnológicos de cada época (SILVA & Di SERIO, 2016). Toda revolução industrial é iniciada com o declínio de um sistema econômico e com a quebra de um paradigma social para a inserção de um novo, que tem reflexo econômico – o desenvolvimento de estratégias e processos que permitam realizar de modo mais eficiente do que as práticas do paradigma anterior.

O paradigma da emergente 6ª Onda de Inovação é liderado pelo ideal de sustentabilidade e a tecnologia associada às energias renováveis, sendo antecedido pela crise financeira mundial de 2007 e 2009 (MATHEWS, 2013). Como visualizado na Figura 1, a 6ª Onda de Inovação objetiva criar um ambiente onde as empresas, a humanidade e a natureza possam coexistir e desenvolver-se harmonicamente.

Figura 1. As Ondas de Inovação



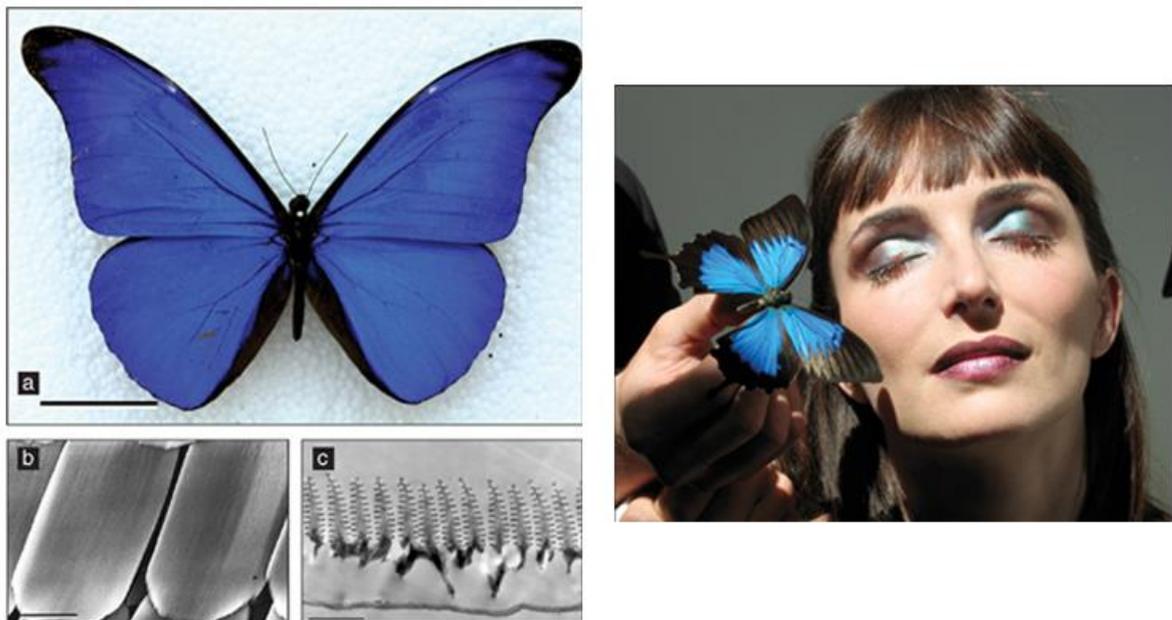
(Adaptado de The Natural Edge Project. The Natural Advantage of Nations (Vol.1): Business Opportunities, Innovation and Governance in the 21th Century)

Diante desse cenário, percebe-se uma expansão do modelo de organizações inovadoras sustentáveis que visam a eficiência técnica e que utilize estratégias e produtos amigáveis à sociedade e natureza. Nesse contexto, a bioinspiração é uma

área em ascensão, pois concentra a conservação da natureza com a inspiração em seus processos e estruturas para o aprimoramento de propriedades.

São muitos os exemplos de produtos que utilizam tecnologias bioinspiradas. Um exemplo é a linha de maquiagem sem pigmento – LUCI, da L'Oréal Paris. A bioinspiração para o produto surgiu nos cristais fotônicos presentes nas asas da borboleta do gênero *Morpho*. Dessa forma, a empresa desenvolveu o produto bioinspirado que também obtém a cor observada por iridescência e que diminui a probabilidade de alergias (Figura 2a). À direita, na Figura 2 apresenta-se a maquiagem biomimética aplicada no rosto de uma modelo.

Figura 2. (a) borboleta do gênero *Morpho* e Microscopias dos cristais fotônicos (b) sombras bioinspiradas da linha LUCI - L'Oréal.



Adaptado de LUCI - L'Oréal.

Dentro da perspectiva interdisciplinar, a bioinspiração também retoma a construções de valor histórico e cultural. Um exemplo é a obra do arquiteto catalão Antoni Gaudi (1852-1926) onde a bioinspiração em sua obra conjugou interdisciplinarmente biologia, matemática, engenharia e arquitetura, baseando-se na natureza local da Catalunha para dimensionamento de superfícies autoestruturadas e autoportantes, tendo como a máxima de sua obra a Catedral da Sagrada Família em Barcelona, Espanha. A Figura 3 (a) e (b) mostram as escadas construídas na Catedral

da Santa Família (Barcelona, Espanha) bioinspiradas em conchas do mar da Catalunha (RIPLEY & BHUSHAN, 2016).

Figura 3. (à esquerda) escadas das torres da Catedral da Sagrada Família – Barcelona/Espanha, (à direita) Concha do mar típicas da Catalunha e o desenho dos retângulos áureos construídos a partir da sequência Fibonacci.



O Brasil faz parte dos 17 países megabiodiversos, ou seja, que concentram o maior número de espécies vegetais e animais do Planeta. O Brasil possui a maior cobertura de florestas tropicais do mundo e aliada à sua extensão territorial, diversidade geográfica e climática o país abriga uma imensa diversidade biológica, que faz dele o principal entre os países detentores de megadiversidade do Planeta.

O termo megabiodiverso traz consigo o significado de preservação da natureza, que é um dos focos da 6ª Onda de Inovação Tecnológica. Dessa forma, a megabiodiversidade também se traduz como um vasto potencial biomimético para avanços em tecnologia, dispositivos (sensores e atuadores), que exigirão a preservação do potencial biomimético brasileiro (LEWINSOHN & PRADO, 2000), (BRASIL, 2002).

A Caatinga é o único bioma exclusivo do território brasileiro e um dos três espaços semiáridos da América do Sul. Hospeda uma singular biodiversidade, com muitas espécies endêmicas. Devido às severas condições climáticas e geográficas, a região do bioma Caatinga é sujeita a um constante estresse hídrico, que provocou

mecanismos de adaptação nas plantas aos altos índices de radiação ultravioleta e às altas taxas de evaporação (LEVITT, 1980), (BITA & GERATS, 2013). Entretanto, o bioma Caatinga não possui uma grande acervo botânico e o conhecimento do potencial biomimético e a sua preservação não é representativa.

Em relação às espécies presentes no bioma Caatinga, a região conhecida como Vale do Catimbau, em Buíque (PE), onde foi criado há quinze anos o Parque Nacional do Catimbau (PARNA do Catimbau), localizado na zona de transição entre as sub-regiões do Agreste e Sertão de Pernambuco, concentra diversas espécies endêmicas com potencial biomimético, principalmente plantas que suportam regimes de estresse hídrico. O objetivo do parque é a preservação dos ecossistemas naturais da região, permitindo a pesquisa científica, o desenvolvimento de ações em educação ambiental e atividades de turismo ecológico (ICMBIO).

Estudos reportam mais de 200 espécies de plantas que naturalmente exibem propriedades super-hidrofóbicas. O efeito repelente nas plantas é consequência da rugosidade das superfícies causadas pelas diferentes estruturas hierárquicas presentes – combinação de micro- e nanoestruturas, junto às propriedades hidrofóbicas das ceras epicuticulares. Essas superfícies também são autolimpantes - efeito Lotus, que é a propriedade de remover partículas de uma superfície pelo movimento de gotas de água (NEINHUIS & BARTHLOTT, 1997), (YAO et al., 2011).

Super-hidrofobicidade é um efeito combinado de morfologia e hidrofobicidade para gerar superfícies extremamente hidrofóbicas, permitindo que a água salte e role na superfície. Estas propriedades oferecem um largo campo para bioinspiração de superfícies que é uma importante área do conhecimento para desenvolvimento, por exemplo, de superfícies autolimpantes (SHIRTCLIFFE et al., 2010).

Estas propriedades são correlacionadas com a tensão superficial de um sólido, e como a maioria das técnicas para a medição da tensão superficial dependem da deformação das superfícies, é difícil de mensurar nos sólidos, não sendo medida de forma direta. Vários métodos indiretos foram desenvolvidos para a avaliação da tensão superficial sólida, dentre os quais, o da medida do ângulo de contato é considerado o mais simples (YUAN & LEE, 2013).

Superfícies que apresentem super-hidrofobicidade ou superoleofobicidade possuem grande demanda devido a várias potenciais aplicações, como para películas anticorrosão, películas anticongelamento, tecidos que não molham, dispositivos que

conduzam a separação de fases por polaridade, dispositivos baseados em microfluídica, sensores e baterias de alta sensibilidade e eficiência, além de dispositivos ópticos (DARMANIN & GUITTARD, 2015). Estima-se que o mercado global de nanosuperfícies alcançará em 2019 um valor de US\$ 14.2 bilhões (BARTHLOTT et al., 2016).

Inserido no alinhamento do Grupo GrandFoton com a Bioinspiração (Grupo de Arquitetura de Nanodispositivos Fotônicos e Bioinspirados, Diretório de Grupos de Pesquisa do Brasil, CNPq), o presente trabalho descreve a obtenção de filmes super-hidrofóbicos por soft lithography. Foram utilizados como templates as nano- e microestruturas presentes nas superfícies das folhas de espécies vegetais endêmicas da Caatinga e da *Colocasia esculenta* 'black magic', espécie vegetal exótica. Assim, contribui-se também para a preservação do potencial biomimético do bioma Caatinga.

Neste trabalho, apresenta-se o resultado do inventário de folhas super-hidrofóbicas da Caatinga coletadas durante a expedição ao PARNA Catimbau. Foram escolhidas técnicas de soft lithography para replicação das superfícies naturais em polímeros. Apesar de serem simples, as técnicas permitem a fabricação de "carimbos microestruturados" em substratos poliméricos a partir do substrato natural, com reprodutibilidade e baixo custo, com possibilidade de escalonamento (WEIBEL et al., 2007).

2 Objetivo

Estabelecer processos para obtenção de filmes autossustentáveis por soft lithography com propriedades super-hidrofóbicas e baseados na biomimética de nano e microestruturas presentes em superfície das folhas de espécies vegetais endêmicas da Caatinga.

2.1 Objetivos específicos

i) Coleta de espécies vegetais endêmicas da Caatinga que apresentam propriedades super-hidrofóbicas e caracterizar a superfície de suas folhas;

ii) Comparar os dados sobre a propriedade super-hidrofóbica das espécies da Caatinga com as folhas de *C. esculenta* cv. *Fontanesii* 'black magic'), um padrão internacional de super-hidrofobicidade;

iii) Replicar como filmes poliméricos de PVB as estruturas hierárquicas presentes em espécies vegetais super-hidrofóbicas coletadas, endêmicas da Caatinga, elegendo uma em particular para análise comparada com a espécie exótica selecionada – *C. esculenta* 'black magic', por meio do template negativo obtido por deposição do polímero PDMS diretamente sobre a folha;

iv) Selecionar os polímeros para obtenção de estruturas complementares negativas (template negativo) e estruturas positivas (filmes biomiméticos);

v) Caracterizar estruturas e morfologias dos filmes biomiméticos obtidos e dos templates negativos;

vi) Investigar o ângulo de contato e tensão superficial dos filmes biomiméticos, inclusive em função da pureza da água, visando aplicações.

3 Fundamentação teórica

3.1 Biomimética e bioinspiração – Aprender com a natureza

O aprender com a natureza (Bioinspiração) é uma fronteira de pesquisa sub explorada no Brasil para desenvolvimento de novos materiais e dispositivos. Estes materiais bioinspirados, materiais inteligentes que conceitualmente conjugam a Biologia com a Ciência dos Materiais, atraem interesse por conta das propriedades singulares apresentadas na natureza e que possuem grande potencial de aplicação em diversos problemas tecnológicos (XIA & JIANG, 2008), (LEPORA et al., 2013).

Conceitualmente, os termos i) materiais biológicos, ii) biomimética e iii) bioinspiração possuem componentes e processos próprios que permitem sua categorização:

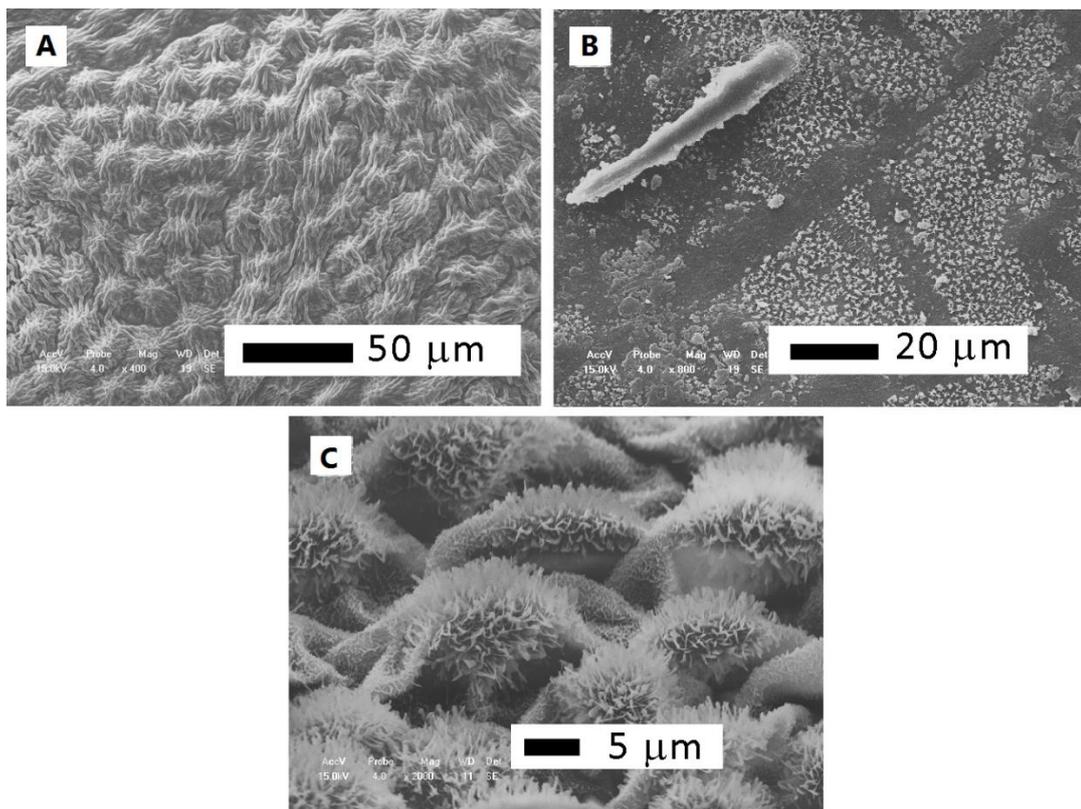
- i) Os materiais biológicos compreendem qualquer material de origem vegetal ou animal de ocorrência natural;
- ii) A biomimética é a replicação de um produto ou processo natural. A biomimética como campo de pesquisa tem dois objetivos complementares: O primeiro é a compreensão aprofunda dos processos biológicos que podem adequar-se a uma provável aplicação. O segundo é a imitação da natureza para obter uma alternativa sintética, adaptada para uma determinada aplicação (RAWLINGS et al., 2012);
- iii) A Bioinspiração tem grande sobreposição com biomimética. Ao passo que um biomimético deve imitar o natural, um produto ou processo bioinspirado só deve ser influenciado ou informado pela biologia, tornando a bioinspiração um campo muito maior. Um exemplo de Bioinspiração é a arquitetura bioinspirada de Gaudi (Figura 3, página 15).

Neste trabalho as estratégias biomiméticas são foco para reprodução de superfícies super-hidrofóbicas vegetais. Neste contexto de biomimética de superfícies biológicas é fundamental correlacionar as propriedades macroscópicas observadas com as estruturas presentes nas superfícies numa escala micro- e nanométrica, possibilitando o conhecimento das estruturas da superfície natural e a seleção da melhor técnica para replicação em laboratório escalonamento, otimização de recursos dos materiais biológicos selecionados (KOCH et al., 2008), (BARTHLOTT et al., 2016).

3.2 Estruturas hierárquicas e super-hidrofobicidade

As superfícies das plantas são formadas por finas camadas de ácidos graxos, chamados de filmes epicuticulares, porém esses filmes não são capazes de tornar a superfície hidrofóbica. O grupo químico mais importante nas plantas são as ceras de diferentes composições, geralmente ocorrendo com misturas com diferentes compostos. Essas ceras podem formar micro- e nanoestruturas que contribuem para construção de estruturas hierárquicas (Figura 4). Estas estruturas podem ser removidas facilmente com uso de solventes orgânicos (KOCH et al., 2008), (ENSIKAT et al., 2011), (BARTHLOTT et al., 2016).

Figura 4. Super-hidrofobicidade em plantas é usualmente resultado da automontagem de cristais de cera. (A) Lírio Manga, (B) Pau-Ferro e (C) *C. esculenta* 'black magic' (SEM Shimadzu SS-550).



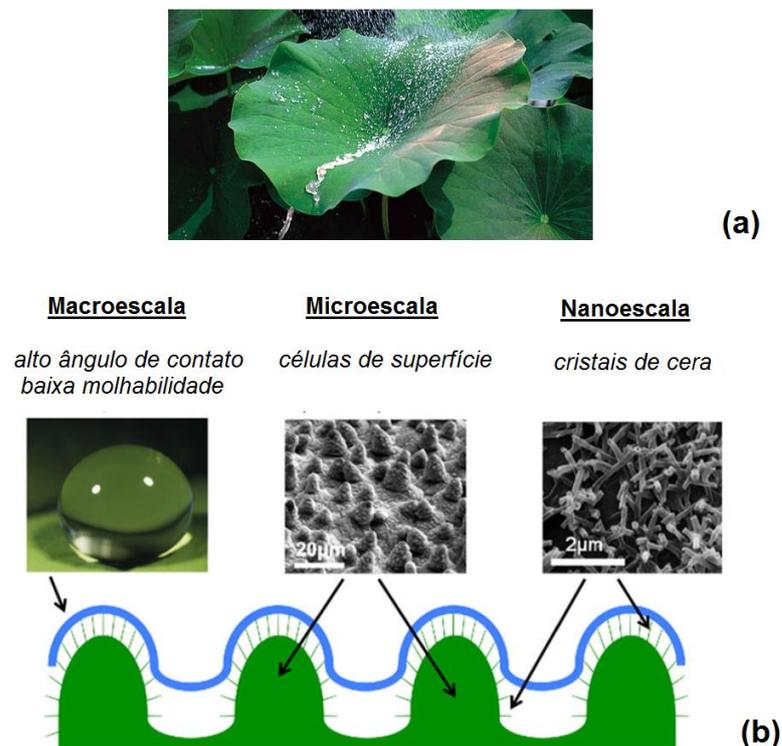
(Imagem do autor)

A super-hidrofobicidade é observada ao obter a combinação de micro- e nanoestruturas, formando as estruturas hierárquicas que interferem no equilíbrio da superfície sólida em contato com a superfície líquida. Dessa forma, assume-se que a

água está em contato apenas com as pontas dos elementos estruturais, ou seja, as estruturas hierárquicas causam redução da área superficial de contato e conseqüentemente um maior volume de ar acumulado entre a superfície sólida e a líquida. As estruturas hierárquicas mostram-se mecanicamente mais estáveis em condições dinâmicas do que superfícies de simples estruturas. Um parâmetro importante sobre a super-hidrofobicidade é que o ângulo formado entre a linha tangente à superfície do líquido e o ponto das interfaces líquido-sólido-vapor possui valores típicos maiores que 150° .

O mais famoso exemplo de superfície super-hidrofóbica natural é a folha de lótus (*Nelumbo nucifera*) que possuem ângulos de contato que se aproximam de quase 180° , descrita como de ultrabaixa adesão à água e propriedades autolimpantes (Figura 5). Na superfície da folha de lótus conjugam-se estruturas em escala micro- e nanométricas: apresentadas como células convexas micrométricas (cones) e em cristais de cera em escala nanométrica, atuando na minimização da superfície de contato com o líquido e a cera promove aumento da energia de superfície.

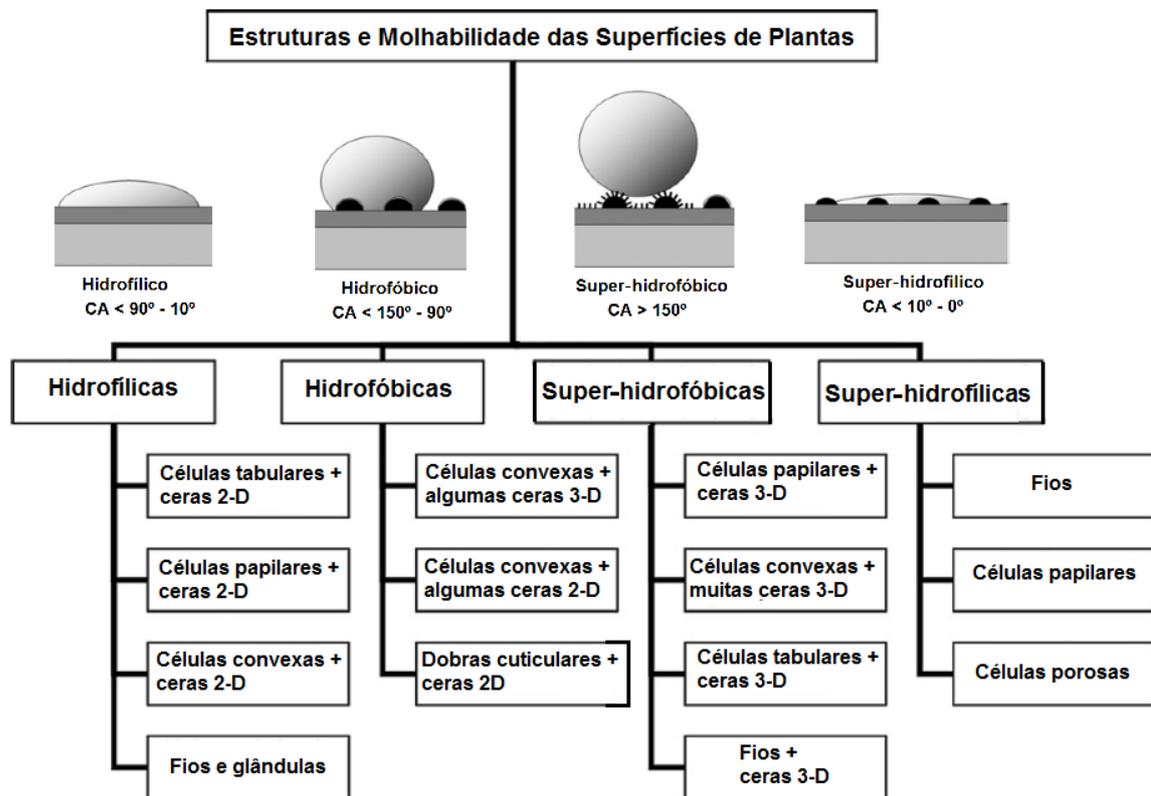
Figura 5. (a) Propriedade super-hidrofóbica e (b) Estruturas hierárquicas de superfície da folha de lótus (*Nelumbo nucifera*).



(Adaptado de HOBÆK et al., 2011)

O princípio de estruturas hierárquicas sobrepostas é debatido na Figura 6, onde correlaciona-se a presença de estruturas hierárquicas de superfície com a faixa de ângulos de contato. A molhabilidade é dependente da forma, regularidade e escala das estruturas epicuticulares de cera.

Figura 6. Quatro classes de molhabilidade e características estatísticas dos ângulos de contato com esquema demonstrativo de estruturas hierárquicas.



(Adaptado de KOCH et al., 2008)

A Figura 6 mostra que com o aumento das células convexas micrométricas com nanocristais de cera tridimensionais, o caráter super-hidrofóbico aumenta, visualizado com o incremento no valor do ângulo de contato. A organização das micro- e nanoestruturas também é um fator importante para a hidrofobicidade. As estruturas hierárquicas descritas exercem funções biológicas específicas para as plantas, tais como: o controle de perda de água de modo adicional aos estômatos, molhabilidade, propriedades antiaderentes, propriedades autolimpantes, propriedades ópticas como proteção contra radiações (principalmente UV) e redução da temperatura da superfície da planta por proporcionar turbulência do ar (KOCH et al., 2008).

3.3 Molhabilidade de superfícies e super-hidrofobicidade

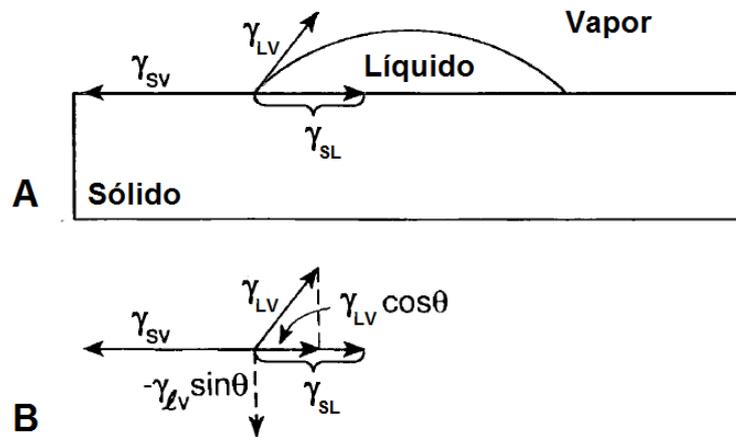
O controle da molhabilidade de superfícies sólidas é de grande importância acadêmica e industrial, pois concentra em si o foco de várias áreas onde os processos ocorrem em superfície. As grandes frentes de pesquisa sobre superfícies bioinspiradas e suas aplicações dividem-se em: (i) super-hidrofobicidade, que possuem grande demanda para produção de têxteis funcionais, produção de superfícies resistentes à corrosão, obtenção de filmes transparentes e anti-refletivos e superfícies sem adesão ao gelo; (ii) superfícies de alta molhabilidade, aplicadas em coletores de água e transporte de líquidos e (iii) superfícies e dispositivos multifuncionais integrados, destacando-se aplicações em anti-bioadesão, dispositivos inteligentes para microfluídica e separação de fases imiscíveis (YAO et al., 2011).

3.3.1 Tensões superficiais entre sólidos, líquidos e gases

Para compreender a super-hidrofobicidade, primeiro consideraremos a superfície de um líquido. Na superfície, as moléculas de um líquido possuem menos vizinhos do que as moléculas que ocupam o líquido tridimensional (*bulk*). A resultante da diferença em energia de interação se mostra como tensão superficial, γ_{LV} , que é a força que atua para reduzir a superfície de um líquido livre, descrita em unidades de força por comprimento (Nm^{-1}) ou por energia por unidade de área (Jm^{-2}).

Quando o volume de um líquido pode ajustar livremente sua forma, ocorre a minimização de sua energia livre de superfície, ajustando-se ao formato de esfera, quando existe apenas a interface líquido-vapor. No entanto, ao analisarmos um líquido sobre uma superfície sólida teremos três interfaces em equilíbrio: i) a líquido-vapor γ_{LV} , ii) líquido-sólido γ_{LS} , e iii) sólido-vapor γ_{SV} (Figura 7, página 27). A resultante do equilíbrio entre as três interfaces sob ação da gravidade determinará se a gota do líquido permanecerá em repouso na forma de esfera ou se será puxada de modo a formar um filme. Assim definiremos os regimes de molhabilidade (SHIRTCLIFFE et al., 2010) (MILNE & AMIRFAZLI, 2012).

Figura 7. (a) Interfaces em equilíbrio a i) líquido-vapor (γ_{LV}), ii) líquido-sólido (γ_{LS}) e iii) sólido-vapor (γ_{SV}); (b) Decomposição vetorial para o parâmetro de espalhamento.



(Adaptado de GOOD, 1992)

O líquido espalha-se pela superfície do sólido quando as forças atrativas líquido-sólido igualam-se ou superam as forças de atração do líquido. Em termos de tensão de superfície, a amplificação do molhamento ocorre quando a tensão de superfície sólido-líquido obtém valores numericamente maiores do que da tensão de superfície líquido-vapor.

Os dois regimes de molhabilidade são diferenciados pelo parâmetro de espalhamento (S , Equação 1), que mede a diferença entre a energia E de superfície (por unidade de área) quando o substrato está seco e molhado, desconsiderando o efeito de ação da gravidade.

$$S = E_{\text{superfície seca}} - E_{\text{superfície molhada}} \quad \text{Equação 1}$$

Pelo rearranjo da Equação 1, de acordo com a decomposição vetorial apresentada na Figura 7(b), tomando $\cos\theta = 1$:

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad \text{Equação 2}$$

Com base na equação do parâmetro de espalhamento (Equação 2):

- i) $S > 0$, o líquido tende a se espalhar no sólido por completo;
- ii) $S < 0$, o líquido molha parcialmente o sólido.

Partindo da segunda condição, no regime de molhabilidade parcial a gota do líquido permanece na superfície e existe um ângulo de equilíbrio entre o sólido e o líquido, definido como ângulo de contato, θ_c . Geometricamente é o ângulo tangente ao segmento da interface líquido-vapor em contato com o ponto de encontro com as três fases (Figura 8, página 29). O ângulo de contato é independente do tamanho das gotas e é descrito pela equação de Young (Equação 3):

$$\cos\theta_c = \frac{(\gamma_{SV}-\gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad \text{Equação 3}$$

O fenômeno de molhagem, ou molhabilidade é o processo fundamental de interação líquida em interfaces sólido-gás. A molhabilidade é importante em muitas situações cotidianas, como nos exemplos: pinturas líquidas em paredes, impressão de textos e para o transporte de fluidos (água, óleo, sangue) através de sistemas de tubulação e é a base de vários procedimentos de limpeza. No entanto, existem muitas situações em que é desejável minimizar o efeito de molhagem, como por exemplo as gotas de água aderidas no vidro das janelas dos automóveis e visores de capacetes que reduzem a visão e deixam resíduos após a evaporação (GREWAL et al., 2015).

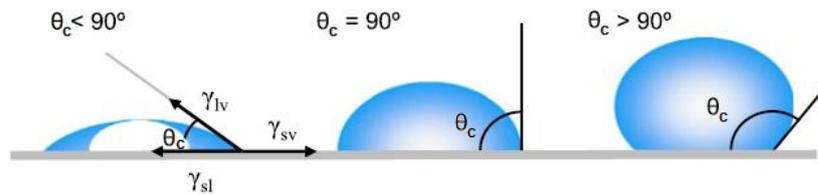
Sendo essas aplicações consequência dos processos de adesão repulsão na superfície em virtude da composição química do substrato e do líquido. A tensão superficial seja de sólidos, líquidos ou vapores dependem da energia de superfície dos mesmos, que tem dependência da característica dos grupos constituintes, sendo polares ou apolares. Uma consequência é que mesmo ao incrementar os parâmetros geométricos de superfície para atenuar a tensão de superfície entre o sólido e líquido, a própria composição do sólido e líquido influenciará no fenômeno de molhamento. O ângulo de contato aferido na interface será influenciado por esses fenômenos de interação intermoleculares.

3.3.2 *Ângulo de contato e definição de hidrofobicidade, hidrofiliçidade e super-hidrofobicidade*

O ângulo de contato é geralmente utilizado para a caracterização quantitativa do fenômeno de molhagem nos sólidos, pois permite observar como uma gota de qualquer fluido adere a um substrato. Dessa forma, quando o valor do ângulo está no

intervalo de $0^\circ \leq \theta_c \leq 90^\circ$ o líquido tende a espalhar se na superfície hidrofílica. Se o ângulo possui um valor de $90^\circ \leq \theta_c \leq 150^\circ$, entra-se no regime hidrofóbico, onde o líquido tende a se encolher e a superfície torna-se hidrofóbica (ex. resinas e tintas). Para ângulos maiores do que 150° as superfícies recebem o nome de super-hidrofóbicas.

Figura 8. Ilustração dos ângulos de contato sobre uma superfície e Equação de Young



(Adaptado de YUAN & LEE, 2013)

O método da gota séssil, para determinação do ângulo de contato, baseia-se na deposição de uma gota, de volume conhecido, sobre uma superfície horizontal e plana. A deposição deve ser realizada de modo que os efeitos cinéticos e gravidade sejam mínimos. A determinação do ângulo de contato consiste na medida direta do ângulo θ entre o plano tangente à superfície do líquido e o plano da tangente à superfície do sólido (Figura 8) (KWOK & NEWMANN, 1990), (YUAN & LEE, 2013). Dessa forma, em função da tensão superficial da fase líquida em relação ao sólido, haverá um ângulo de contato associado ao regime hidrofílico ou hidrofóbico.

O sistema de medida mais reportado na literatura específica é a medida direta por meio de telescópio acoplado a goniômetro. O sistema consiste em um suporte horizontal para a amostra sólida onde uma gota do líquido de aproximadamente $5 \mu\text{L}$ é depositada sobre a superfície do sólido. O registro ocorre por meio de uma câmera acoplada a lentes que permitem a ampliação da imagem. Utiliza-se um sistema de iluminação anterior à amostra com o objetivo de aumentar o contraste na interface líquido-sólido e aumentar a precisão na medida (GÜCKEL, 1975), (YUAN & LEE, 2013).

Neste trabalho foi utilizado o método direto para obtenção do ângulo de contato com aparato montado no laboratório para aquisição das imagens, conforme descrito por Lamour *et al.*, (2010), utilizando um software como goniômetro digital. O aparato experimental será detalhado na seção 5.3.4. Ângulo de contato, página 40.

3.3.3 Considerações sobre os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter

A equação de Young revela a correlação entre o ângulo de contato e as tensões interfaciais. Isto sugere que a observação do ângulo de contato de equilíbrio de um líquido sobre um sólido deve ser iniciada pela investigação da tensão superficial do sólido. Entretanto, apenas duas variáveis da equação de Young são diretamente mensuráveis: o ângulo de contato θ (que pode ser medido diretamente sobre um substrato plano e liso) e a tensão superficial líquido-gás, γ_{LV} . Para determinar γ_{SV} e γ_{SL} é necessário estabelecer uma relação adicional entre estas variáveis (ZISMAN, 1964), (DEPAIRS et al., 2014). Existem dois modelos que adaptaram a Equação de Young para superfícies com rugosidade, onde a morfologia de superfície tem grande influência sobre a molhabilidade: (i) Modelo de Wenzel (1936) e (ii) Modelo de Cassie-Baxter (1944).

- (i) *Modelo de Wenzel*: descreve o comportamento hidrofílico em função da rugosidade da superfície.

$$\cos\theta_c = R_t \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad \text{Equação 4}$$

O modelo introduziu o termo R_t que descreve a razão entre as áreas de superfície sólido quando liso com relação à área com morfologia de superfície.

No entanto o efeito da rugosidade de superfície, quando em escalas micro- e nanométricas aliadas ao ordenamento em superfície, conduzem até condições de baixa adesão da água à superfície sólida, que se devem a redução da área de contato sólido-líquido, seguido do aumento da área de interface gás-líquido. Esse comportamento é descrito pelo modelo de Cassie-Baxter (1944).

- (ii) *Modelo de Cassie-Baxter*: descreve o comportamento hidrofóbico em função de estruturas de superfície em escala micro- e nanométricas.

$$\cos\theta_{eff} = n\pi r^2(1 + \cos\theta)^2 - 1 \quad \text{Equação 5}$$

Onde r é aproximação do raio da microestrutura em contato com o líquido e $n = (a_0^2 \sqrt{3/2})^{-1}$, a é o raio da superfície das estruturas e θ é o ângulo de contato medido sobre as superfícies. A equação 5 define o ângulo de contato efetivo entre líquido-sólido.

A divergência entre os dois modelos está na forma na qual ocorre o contato entre a superfície do líquido e a superfície do sólido. O modelo de Cassie-Baxter considera que esta interação ocorre com a mínima área de contato sólido-líquido, enquanto que no modelo Wenzel, considera-se que ocorre a máxima interação entre a superfície sólida e líquida, de modo independente de micro- ou nanoestruturas. Um bom parâmetro para auxiliar na escolha do modelo é a razão de aspecto das estruturas de superfície (BELL et al., 2015).

Nos sólidos, a molhabilidade está relacionada com a energia de superfície. Se o sólido possui maior energia que o líquido, este último tende a se espalhar na superfície do sólido, caso contrário, se o sólido possuir menor energia que o líquido, a tendência é que o líquido não molhe a superfície do sólido. Um exemplo de modificação de superfícies é a deposição de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) sobre vidros de sílica, SiO_2 . A tensão superficial do vidro é 250 mNm^{-1} , material com propriedade hidrofílica, porém, ao se depositar PTFE, que possui tensão superficial de 20 mNm^{-1} , consegue-se obter o vidro com baixa energia de superfície (CHAUDHURI e PARIA, 2009).

3.3.4 Tensão superficial das estruturas de superfície naturais e biomiméticas.

Para mensurar as propriedades de molhabilidade das folhas das espécies da Caatinga e filmes biomiméticos é necessário medir os ângulos de contato efetivos para líquidos com diferentes tensões superficiais. A abordagem é a mais adequada, pois não são conhecidas as composições das ceras que compõe as estruturas hierárquicas de superfície, dessa forma, não se pode aplicar diretamente os métodos descritos sem o adequado tratamento físico-matemático.

A abordagem utilizada é baseada na medida do ângulo de contato das superfícies das plantas com líquidos de diferentes tensões superficiais, baseado no binário etanol-água, seguindo procedimento de medida de ângulo de contato proposto por Depairs et al. (2014). A diluição de etanol em água permite o acesso a líquido com diferentes

tensões superficiais variando γ_{LV} de 72,75 mNm⁻¹, para a água pura, até 22,31 mNm⁻¹ para 100 % em volume de etanol.

Para descrever o comportamento hidrofóbico observado, consideramos o modelo de Cassie-Baxter (1944).

$$\cos\theta_{eff} = n\pi r^2(1 + \cos\theta)^2 - 1 \quad \text{Equação 5}$$

O ângulo θ não pode ser diretamente obtido sobre as superfícies das plantas por conta da deformação das superfícies, mas o ângulo efetivo, θ_{eff} , pode ser mensurado. Para cada composição etanol-água o correspondente valor de θ pode ser calculado a partir da equação de Young (MILNE & AMIRFAZLI 2012):

$$\cos\theta = 2\sqrt{\frac{\gamma_{SV}}{\gamma_{LV}}} - 1 \quad \text{Equação 6}$$

Rearranjando as Equações 5 e 6 em função de γ_{LV} :

$$\gamma_{SV} = \frac{\gamma_{LV} \cdot a_0^2 \cdot \sqrt{3/2} \cdot (\cos\theta_{eff} + 1)}{4\pi r^2} \quad \text{Equação 7}$$

A Equação 7 é baseada no modelo de Cassie-Baxter e é mais favorável para superfícies que apresentem nano- e microestruturas com regularidade, pois o contrário leva as gotas dos líquidos a entrarem no regime de Wenzel.

Para a investigação das tensões de superfície sólida das espécies vegetais da Caatinga foram utilizadas imagens de superfície obtidas por microscopia eletrônica de varredura. O arranjo e formas geométricas das estruturas foi um limitante para o uso dos modelos de hidrofobicidade existentes. Algumas morfologias observadas aproximaram-se a formas com geometria simples, mas o tratamento matemático dos modelos é necessário para estender o conceito a uma maior diversidade de estruturas de superfície.

Os valores de tensão superficial para as composições etanol-água com percentuais em volume de: 0, 5, 10, 30, 50 e 100 % são respectivamente 72,01; 55,73; 47,53; 32,98; 27,96 e 21,82 (mNm⁻¹ a 25 °C) (VÁZQUEZ et al., 1995) e foram utilizados para calcular a tensão superficial das superfícies das folhas.

3.3.5 Amplificação e atenuação da molhabilidade em função da superfície

Uma consequência da ausência e presença de nano- e microestruturas é a atenuação e amplificação da molhabilidade, entrando no regime de Cassie-Baxter e Wenzel, respectivamente (SHIRTCLIFFE et al., 2010). Efeito semelhante ocorre por meio da mudança da tensão superficial do líquido. Com as mudanças na tensão superficial dos sólidos (rugosidade da superfície) ou na tensão superficial líquido-ar via ação da concentração de gases, sais ou qualquer outra molécula que possa afetar esta propriedade, obtêm-se mudanças no ângulo de contato. Os efeitos de rugosidade da superfície e tensão superficial na molhabilidade podem ser utilizados para obtenção de dispositivos que por meio do ângulo de contato permitam a quantificação de poluentes em líquidos.

Nesse contexto, Cape (1983) propôs o uso do ângulo de contato de água sobre a superfície de folhas de pinheiros (*Pinus sylvestris*) para determinação de poluentes atmosféricos. O autor obteve sensíveis mudanças no ângulo de contato com o incremento da concentração de SO₂. Porém, neste caso não há bioinspiração ou biomimética, pois não há o desenvolvimento de um material ou dispositivo que simule ou mimetize o comportamento natural. Além disso, está em desalinho com os princípios de conservação presentes na 6ª Onda de Inovação Tecnológica, pois utiliza diretamente matérias primas de origem biológica para proposição de dispositivos, sendo inviável em escala industrial e interfere na disponibilidade natural das espécies.

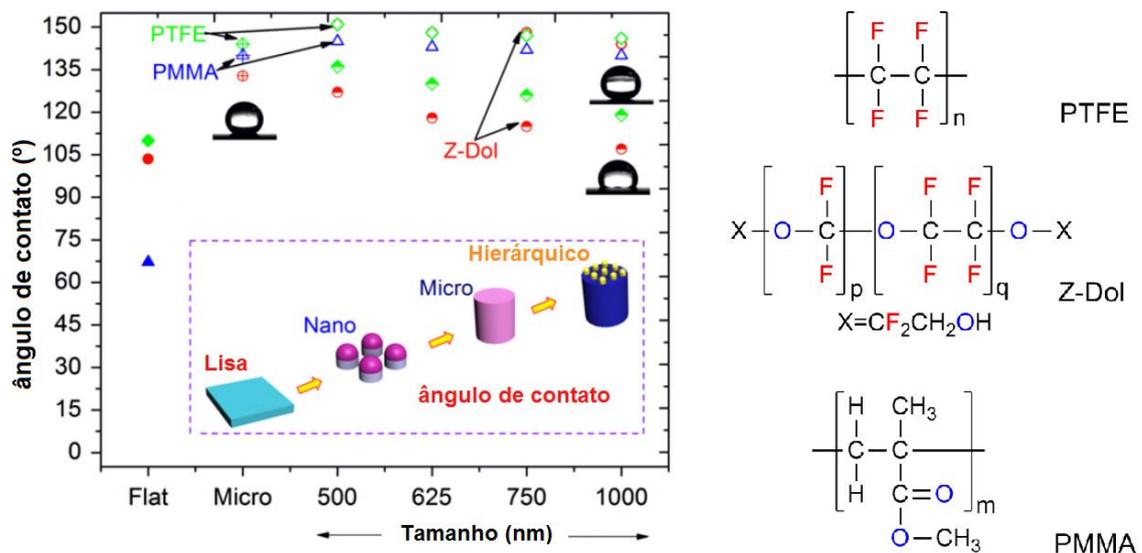
Superfícies super-hidrofóbicas biomiméticas podem ser preparadas por várias rotas: por fotolitografia e soft lithography, deposição de nanopartículas numa superfície e controle de composição na superfície, por exemplo (SHIRTCLIFFE et al., 2010).

Zorba e coautores (2008) apresentaram a preparação de superfícies artificiais baseadas nas estruturas hierárquicas da folha de Lotus. Os autores obtiveram as réplicas numa única etapa utilizando a irradiação a laser ultra-rápido (femtosegundo) sobre superfícies de silício sob atmosfera reativa de SF₆. Com a modificação de superfície, obteve-se ângulos de contato com água de 154°, mostrando a possibilidade da criação de superfícies metálicas hidrofóbicas.

Grewal et al. (2015) apresentaram o efeito da inserção de estruturas hierárquicas em polímeros. Os autores produziram templates negativos em superfícies de silício por fotolitografia e os templates positivos pela deposição dos polímeros

politetrafluoroetileno (PTFE), polimetilmetacrilato (PMMA) e perfluoropolieter (Z-Dol) sobre o template negativo. Com o experimento observou-se a evolução do ângulo de contato em função das estruturas de superfície e a correlação com a energia de superfície do polímero (Figura 9, página 32).

Figura 9. Evolução do ângulo de contato em função da presença de estruturas hierárquicas, nano- e microestruturas em (\diamond) PTFE, (\blacktriangle) PMMA e (\circ) Z-Dol.



(Adaptado de GREWAL et al., 2015)

Para todos os polímeros, observou-se amplificação do ângulo de contato em função da evolução micro- e nanoestrutural, até estruturas hierárquicas. Ao comparar os polímeros com mesma estrutura de superfície observa-se a influência da estrutura e composição a afetar a energia de superfície. O PTFE apresentou a maior evolução do ângulo de contato em função das estruturas de superfície; os ângulos de contato das estruturas de superfície do Z-Dol apresentaram maiores valores do que o PMMA. Este comportamento observado deriva da própria composição química dos polímeros.

Os altos ângulos de contato para o PTFE são devidos aos grupos $-CF_2$. A Figura 9 mostra as estruturas químicas do PTFE, Z-Dol e PMMA. A baixa afinidade do C-F para formar ligações de hidrogênio traz um incremento na hidrofobicidade. Este efeito também influencia no caso do Z-Dol, porém os grupos $-O-$ incrementam o caráter hidrofílico, fato que justifica os menores valores de ângulo de contato do que para o PTFE. De modo inverso, a presença de grupos polares carboxila no PMMA promovem a formação de ligações de hidrogênio, levando a uma alta molhabilidade.

3.4 Soft lithography

Soft lithography é um conjunto emergente de métodos para obtenção de padrões complementares às estruturas de superfície (moldes ou templates negativos) para replicação das tipologias (réplica positiva), por meio da modelagem de polímeros. O nome faz referência à construção de estruturas por fotolitografia, apesar do princípio não ser o mesmo. A replicação das micro- e nanoestruturas pode atingir resolução espacial próxima de 10 nm, limite este definido pelo tamanho das moléculas na réplica. (SCHIFT & KRISTENSEN, 2010), (ACIKGOZ et al., 2011).

A moldagem de polímeros apresenta algumas vantagens sobre os processos convencionais de fotolitografia, tais como: possibilidade de escalonamento para replicação de superfícies em grandes áreas ($> 1 \text{ m}^2$); menor investimento associado à produção quando comparado com as estratégias top-down convencionais; não expõe os substratos à radiação de alta energia e altas temperaturas (processos convencionais chegam a temperaturas locais de 1000 K) e requer menor tempo para obtenção das estruturas, além da fidelidade dimensional das estruturas replicadas (WOLFE et al., 2004).

Estas vantagens descritas são fundamentalmente dependentes dos polímeros utilizados para a produção dos templates negativos e réplicas (positivos). Para replicação de estruturas em escala nano- e micrométrica, em especial para replicação de estruturas de superfície tridimensionais frágeis de origem biológica, é fundamental que o polímero apresente (SCHIFT & KRISTENSEN, 2010), (ACIKGOZ et al., 2011):

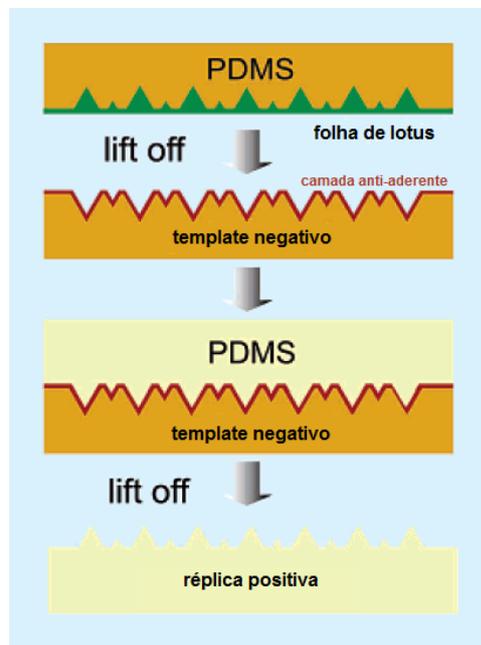
- i) baixo coeficiente de expansão térmica e mínimas deformações após a cura;
- ii) características que viabilizem um processo rápido de moldagem, para evitar o encolhimento do material biológico (template original) pela perda de água;
- iii) características que permitam a repetitividade do processo de replicação a partir do template negativo.

Em ciência de materiais é crescente o uso da soft lithography na manipulação de material biológico, como por exemplo a reprodução de estruturas hierárquicas de superfícies vegetais (BHUSHAN et al., 2009), (HOBBAEK et al., 2011) e aplicações em microbiologia, como imobilização de bactérias em superfície (WEIBEL et al., 2007).

3.4.1 Não-adesão de polímeros

A não-adesão entre polímeros é consequência de diferenças de polaridade entre as cadeias poliméricas. As estratégias convencionais para replicação de estruturas utilizam o mesmo polímero para produção dos templates negativos e réplicas (positivos), após etapas de modificação do material do template negativo para mudança de polaridade e promover a não-adesão à réplica (Figura 10):

Figura 10. Ilustração da replicação da folha de lótus por processo de lift-off desenvolvido por Sun et al. (2005).



(Adaptado de SUN et al., 2005)

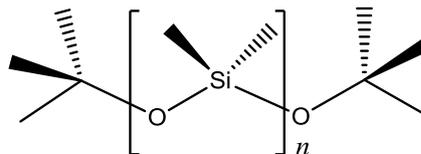
Pode-se utilizar, entretanto, polímeros com diferentes polaridades para obtenção dos carimbos negativos (templates obtidos a partir dos naturais) e positivos (réplicas), se ambos os polímeros atenderem às necessidades de processabilidade requeridas: coeficiente de expansão térmica do carimbo e deformações após a cura do polímero. Sob a perspectiva biomimética, os polímeros selecionados não podem causar dano ao material biológico e devem estar alinhados com a finalidade do processo de replicação, ou seja, os polímeros selecionados devem suportar as condições de operação para as quais foram pré-selecionados (WOLFE et al., 2004).

No presente trabalho, foram selecionados o PDMS, polidimetilsiloxano, para produção dos carimbos negativos, e o PVB, polivinilbutiral, para obtenção dos filmes biomimético, pois os dois polímeros apresentaram as características adequadas para replicação das nano- e microestruturas e também podem ser aplicados no desenvolvimento de filmes biomiméticos para dispositivos óptico-eletrônicos, por exemplo. A seguir, faz-se uma breve explanação sobre as propriedades e processabilidade desses polímeros.

3.4.1.1 Polidimetilsiloxano - PDMS

Tradicionalmente processos de soft lithography utilizam PDMS por conta da estabilidade química, baixa expansão térmica e baixos níveis de deformação. PDMS é o material mais utilizado para aplicação de soft lithography em materiais biológicos por conta de suas características: flexibilidade, biocompatibilidade, isolante, quimicamente estável e transparente às radiações ultravioleta e visível (WEIBEL et al., 2007), (ACIKGOZ et al., 2011). O PDMS é o mais representativo membro da família dos polisiloxanos, concatenando e alternando átomos de silício e oxigênio, com grupos metil como grupos laterais ao silício (Figura 11).

Figura 11. Estrutura do PDMS



(Imagem do autor)

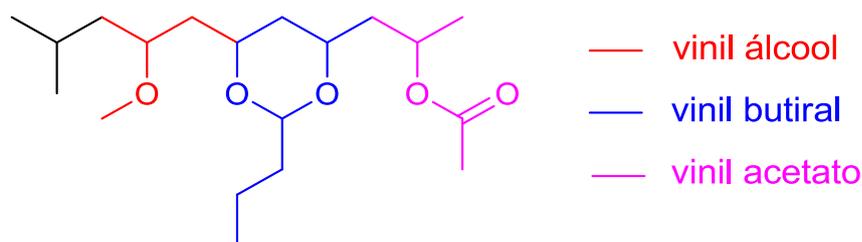
O PDMS é hidrofóbico, possuindo ângulo de contato com a água de 110° e tensão superficial entre $20,3-21,5 \text{ mNm}^{-1}$, quando em filmes lisos. Com energia livre de superfície de $20,4 \text{ mJm}^{-2}$. A propriedade observada deriva da orientação espacial dos grupos metila diretamente ligados ao silício, que confere baixa energia de superfície. O PDMS possui parâmetro de solubilidade de Hildebrand de $14,9-15,6 \text{ MPa}$ sendo solúvel em solventes orgânicos como clorofórmio ($18,7 \text{ MPa}$) e acetato de etila ($18,2 \text{ MPa}$). Possui coeficiente de expansão térmica $\alpha: 9,0-9,6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e propriedades mecânicas interessantes como: resistência à tração $0,5-9,7 \text{ MPa}$ e módulo de

elasticidade E : 0,69-3,45 MPa. O polímero apresenta boas propriedades ópticas, como transmitância de 76,5 a ~100 %, na faixa espectral de 300-800 nm (KUO, 2009).

3.4.1.2 Polivinilbutiral - PVB

O PVB é um copolímero produzido pela condensação do polivinil álcool com n-butiraldeído na presença de um ácido como catalizador (DHALIWAL & HAY, 2002). A estrutura do PVB é formada pelas unidades vinil álcool e vinil acetato, que conferem propriedades hidrofílicas e afinidade com materiais inorgânicos, tais como os vidros. A unidade vinil butiral confere propriedade hidrofóbica e garantem processabilidade termoplástica, como é apresentada na Figura 12.

Figura 12. Estrutura química do polímero PVB.



(Imagem do autor)

O PVB possui ângulo de contato com a água de 77 ° e tensão superficial entre 25-28 mNm⁻¹, quando em filmes lisos (WYPYCH, 2012). E valor de energia de superfície de 38 mJm⁻². O PVB possui parâmetro de solubilidade de Hildebrand de 23,12-24,6 Mpa sendo solúvel em etanol (26,5 MPa) e etileno glicol (33 MPa). Possui coeficiente de expansão térmica, α : 1,7E-4 K⁻¹ e possui propriedades mecânicas interessantes, como resistência à tração 22,2-23,0 MPa e módulo de elasticidade E : 6,4 MPa. O polímero apresenta interessantes propriedades ópticas, como o bloqueio da radiação ultravioleta de 99 % e transmissão de luz >88 % (OLABISI & ADEWALE, 2016). Tais propriedades se aliam à processabilidade para obtenção das réplicas biomiméticas.

Industrialmente, a principal aplicação do PVB é na produção de vidros laminados seguros, particularmente nos ramos automotivo, aeroespacial e vidros para projetos arquitetônicos (DHALIWAL & HAY, 2002). Outra importante aplicação é como revestimento protetor e filtro UV, especialmente para proteção de células fotovoltaicas (XU et al., 2011).

4 Procedimento experimental

4.1 Coleta das amostras das folhas da Caatinga

As folhas foram coletadas durante dois dias de expedição em trilhas permitidas, localizadas no Parque Nacional do Catimbau, em região conhecida como Vale do Catimbau, na cidade de Buíque (PE), nos dias 07 e 08 de outubro de 2016. A expedição foi inserida como atividade complementar-exploratória da disciplina de Materiais Bioinspirados, ofertada pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais e ministrada pelo orientador do presente projeto de Mestrado.

Explorou-se a região em torno das coordenadas geográficas 8 ° 30 '57 "S 37 ° 20' 59" W e as trilhas percorridas incluíram o Casco de Tartaruga, o Sítio Arqueológico Pedra do Cachorro, Sítio Arqueológico Casa de Farinha, Sítio Arqueológico Loca das Cinzas, Lapias, Cânions e Trilha do Chapadão, com aproximadamente 10 km de extensão.

Durante o percurso nas trilhas, folhas, flores e frutos das plantas foram gotejadas com água destilada e fez-se a avaliação da hidrofobicidade pela formação das gotas. Quando constatada, registrou-se fotografias dos espécimes e coletou-se amostras para teste de ângulo de contato e investigação da superfície por microscopia eletrônica de varredura.

Com auxílio de equipamentos transportados, foram registradas a temperatura ambiente, temperatura do solo, altitude, umidade e dose de radiação UV por minuto, nas coordenadas onde as plantas foram coletadas. Os valores médios são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Condições climáticas durante a expedição ao PARNA do Catimbau.

	07 de outubro	08 de outubro
Temperatura ambiente	39 °C	37 °C
Temperatura da superfície das folhas	37 °C	35 °C
Temperatura do solo	50 °C	59 °C
Umidade relativa do ar	15 % H ₂ O	10 % H ₂ O
Dose de radiação UV (mJcm⁻²min⁻¹)	185 mJcm ⁻² min ⁻¹	176 mJcm ⁻² min ⁻¹

(Dados do autor)

4.1.1 Classificação taxonômica

Quatorze espécies com propriedades hidrofóbicas foram coletadas durante a expedição ao Vale do Catimbau. O material coletado foi herborizado seguindo métodos descritos por Liesner (2002) em atividade conjunta com o Jardim Botânico do Recife (JBR) e incorporado ao acervo do Herbário do JBR. As informações sobre as plantas foram confrontadas com dados da plataforma digital do Projeto Flora do Brasil 2020, que é parte integrante do Programa ReFlora.

Oito espécies foram totalmente classificadas e as plantas analisadas correspondem a exemplares de folhas maduras de *Hymenaea courbaril*, *Herissantia tiubae*, *Byrsonima gardneriana*, *Melochia tomentosa*, *Algrizea minor*, *Simaba ferruginea*, *Trischidium molle* e *Neocalyptocalyxlongifolium*.

No caso da espécie exótica *C. esculenta*, a variação do cultivar classificado como *Colocasia esculenta* cv. "Fontanesii", conhecida como 'black magic' pela coloração escura das folhas adultas, foi obtida através da divisão autorizada do rizoma-mãe de um espécime localizado no JBR, para produção de uma muda em vaso no Departamento de Química Fundamental da UFPE. Foi investigada a evolução das nanoestruturas da superfície de suas folhas em função do tempo de abertura das folhas: 3 dias, 1 semana e 3 semanas.

4.2 Replicação das superfícies super-hidrofóbicas via soft-lithography

Para obtenção das réplicas das superfícies das folhas, após caracterizações preliminares, foram selecionadas duas espécies: a *Simaba ferrugínea*, planta endêmica da Caatinga e a *C. esculenta* 'black magic' como padrão internacional de super-hidrofobicidade. Os polímeros utilizados nesta investigação foram o PVB (Butvar B-98, USA) e o elastômero comercial PDMS (Henkel, Brasil). Os polímeros foram caracterizados por TGA, FTIR-ATR e a morfologia das superfícies por ângulo de contato e MEV.

4.2.1 Preparação do carimbo de polidimetilsiloxano

Folhas secas das plantas selecionadas foram fixadas com fitas adesivas de dupla-face numa lâmina de microscopia e o elastômero PDMS foi depositado sobre as folhas (template original). Não foi aplicada pressão adicional durante a etapa de cura. Após cura em temperatura ambiente por 24 h, o filme de PDMS foi cuidadosamente destacado e lavado com água deionizada e purgado com nitrogênio, resultando na superfície topográfica complementar ao template original, formando o template negativo.

4.2.2 Preparação dos filmes biomiméticos por não-adesão de polímeros

O template negativo em PDMS foi fixado numa placa de Petri e foram depositados 200 μL de uma dispersão etanoica de polivinilbutiral (PVB) em 1 cm^2 de área superficial. Após secagem à temperatura ambiente por 48 h, o filme de PVB foi cuidadosamente destacado do PDMS, lavado com água deionizada e purgado com nitrogênio.

4.3 Caracterização dos polímeros e superfícies

4.3.1 Análise termogravimétrica - TGA

Os termogramas das amostras foram obtidos no equipamento TGA-50H (Shimadzu, Japão) sob atmosfera de Nitrogênio (50 mL/min) a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$, em cápsulas de platina.

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho - FTIR-ATR

Como caracterização complementar, os polímeros foram analisados por FTIR no modo de reflectância total atenuada (ATR) em um equipamento Vertex 70 (Bruker), com um cristal de ZnSe para a geometria ATR. Os espectros foram registrados na

faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , após ciclo de 64 varreduras e com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.3.3 *Microscopia eletrônica de varrimento - SEM*

As folhas naturais foram cortadas tomando-se o cuidado de se preservar a morfologia de superfície e foram fixadas no porta-amostras com fitas de carbono. As folhas naturais e superfícies biomiméticas foram metalizadas com Au de modo a se obter uma película de 20 nm de espessura, utilizando o SC 701 Quick Coater.

Na aquisição das imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizados dois equipamentos, descritos a seguir:

- a. Shimadzu SS-550 Superscan – Microscopio Eletrônico de Varredura, usando aceleração potencial de 15 kV sob diferentes ampliações;
- b. MIRA3 LMH Schottky FE-SEM (Tescan) utilizando aceleração de 10 kV sob diferentes magnificações. O equipamento foi utilizado para aquisição das imagens da superfície das réplicas biomiméticas.

As análises de superfície permitiram observar a morfologia e presença de estruturas hierárquicas e outras estruturas que podem ser correlacionadas com propriedades hidrofóbicas.

4.3.4 *Ângulo de contato*

Para os ensaios foram utilizados: água deionizada (18 μS , EASYpure RF – Barnstead), NaCl (99 %, Sigma-Alrich), Etanol (96 %, 0,8 g/mL, Dinâmica).

Com o objetivo de descrever o efeito da mudança da tensão superficial da fase líquida por meio da adição de compostos iônicos e álcoois, realizou-se ensaios de ângulo de contato aparente para três diferentes composições de líquidos:

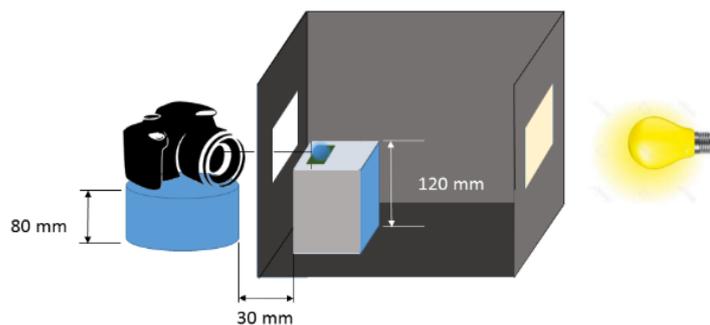
- i. Composições binárias de água/etanol: 0, 5, 10, 30, 50 % (v/v);
- ii. Salinidade: soluções com diferentes concentrações de NaCl, ajustadas a condições de baixa salinidade (0.00 %), potabilidade (0.45 %) e salobridade (0.9 %, 3 % e 10 %) segundo a regulamentação vigente do CONAMA

(BRASIL, 2005). A salinidade total foi aproximada à concentração de NaCl para redução do número de variáveis.

O avanço do ângulo de contato das gotas dos líquidos selecionados foram medidos a 25 ± 1 °C e umidade relativa do ar de $50 \pm 5\%$, usando procedimento experimental descrito por Lamour et al. (2010). Gotas de 5 μ L de cada binário etanol/água e solução aquosa de NaCl foram depositadas sobre as superfícies intactas das plantas e superfícies biomiméticas. O ângulo de contato efetivo foi medido usando o software Gwyddion 2.46 (14-10-2016) que é dedicado para visualização de dados de SPM (do inglês, scanning probe microscopy). As medidas tiveram reprodutibilidade no intervalo de $\pm 3^\circ$.

O esquema de captura das imagens é apresentado na Figura 13. Os componentes ópticos são mantidos em posições fixas e estáveis, enquanto a caixa é móvel para deposição das gotas dos líquidos e da troca dos substratos. A parte óptica é composta por uma câmera digital (Canon, Cybershot SH40X, 12 megapixels, lente com distância focal de 40 mm). A lâmpada é posicionada atrás da amostra, para que na imagem obtida a gota do líquido apareça escura e garantir o máximo contraste entre as interfaces, permitindo a determinação precisa da posição da linha tripla (a interseção das interfaces sólido-líquido-ar) e condições para o processamento da imagem. O uso da caixa permite a adequada intensidade de luz para a captura das imagens e previne que as gotas fiquem em contato direto com contaminantes atmosféricos, e auxilia na manutenção da condição de equilíbrio das tensões de superfície. Para gerar um background homogêneo atrás da gota é necessário posicionar o difusor, no caso uma tira de papel, entre a gota e a lâmpada. Utilizou-se uma lâmpada comercial de 40 W, (E60 Argenta, emissão de luz: 374 lúmens, Phillips).

Figura 13. Esquema utilizado para medição dos ângulos de contato.



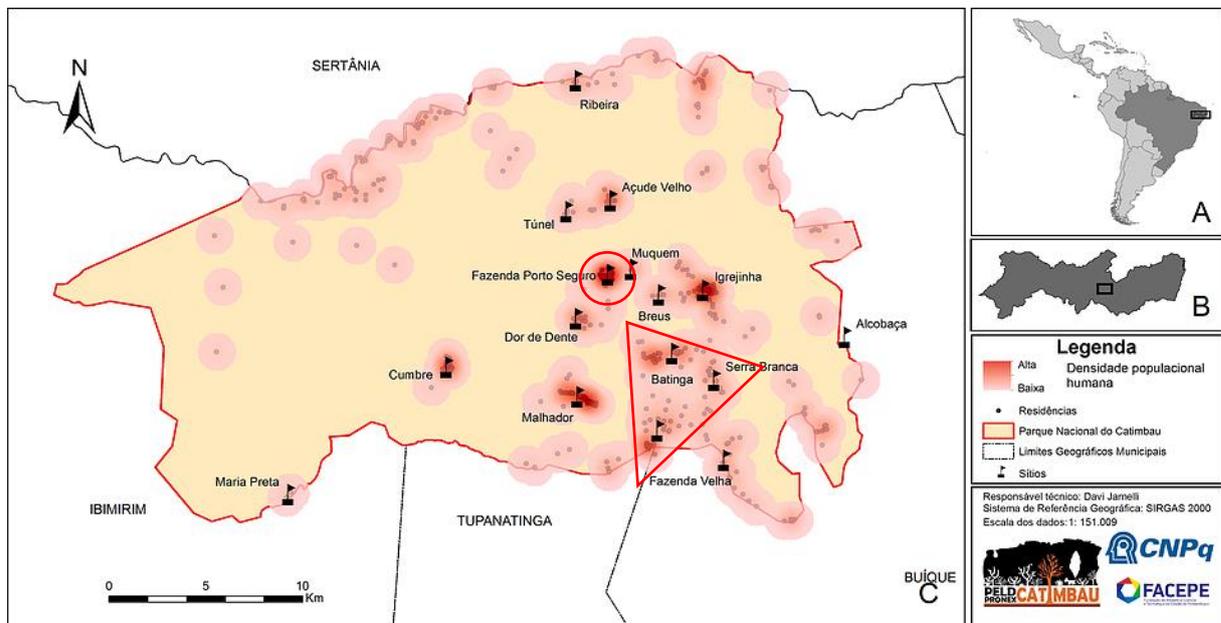
(Imagem do autor)

5 Resultados

5.1 Espécies coletadas no Vale do Catimbau

Foram coletadas nas trilhas citadas na seção 5.1 (página 37) - região demarcada na Figura 14 - o total de 13 amostras de espécies com baixa molhabilidade, das quais, oito puderam ter sua classificação taxonômica completa. As cinco demais amostras não tiveram o ciclo taxonômico fechado, pela escassez de informações, como a ausência de flores/frutos que pudessem auxiliar.

Figura 14. Região de coleta no Vale do Catimbau.



(Adaptado de PELD Catimbau-CNPq (403770/2012-2)).

A Figura 15 mostra as oito espécies coletadas no ambiente natural e identificadas. Para a classificação das demais espécies coletadas, será necessário acompanhar as épocas de floração e formação de frutos. As espécies coletadas foram identificadas e catalogadas em parceria com o Jardim Botânico do Recife.

Todas as plantas coletadas são características do bioma Caatinga e possuem estratégias próprias para resistir ao regime de estresse hídrico, incluindo estruturas que acumulam água e folhas pequenas.

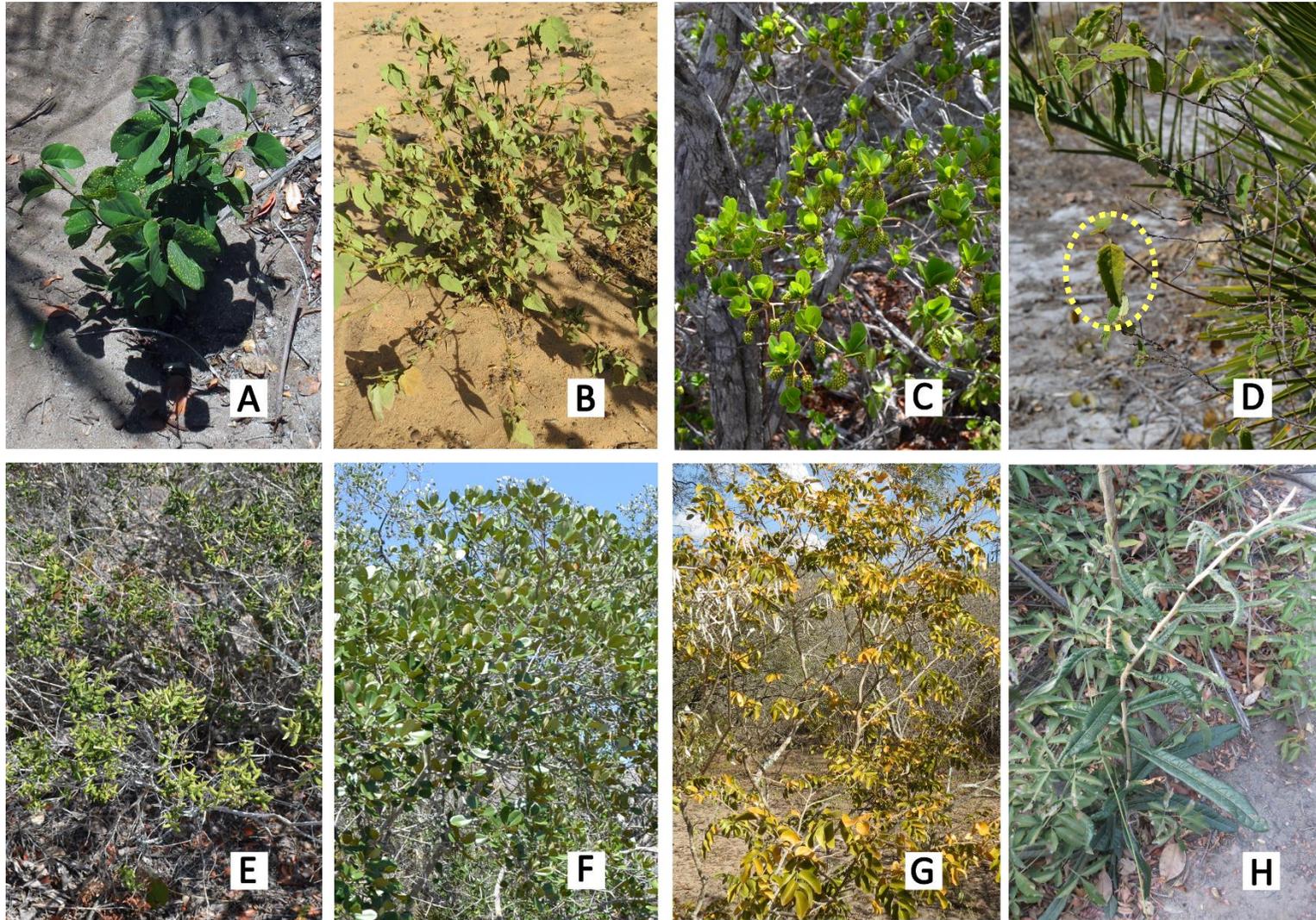


Figura 15. Espécies vegetais coletadas durante a expedição ao Vale do Catimbau:
 (A) *Hymenaea courbaril*,
 (B) *Herissantia tiubae*,
 (C) *Byrsonima gardneriana*,
 (D) *Melochia tomentosa*,
 (E) *Algrizea minor*,
 (F) *Simaba ferruginea*,
 (G) *Trischidium molle*,
 (H) *Neocalyptrocalyx longifolium*.

(Imagem do autor)

5.1.1 Morfologia de superfície das folhas

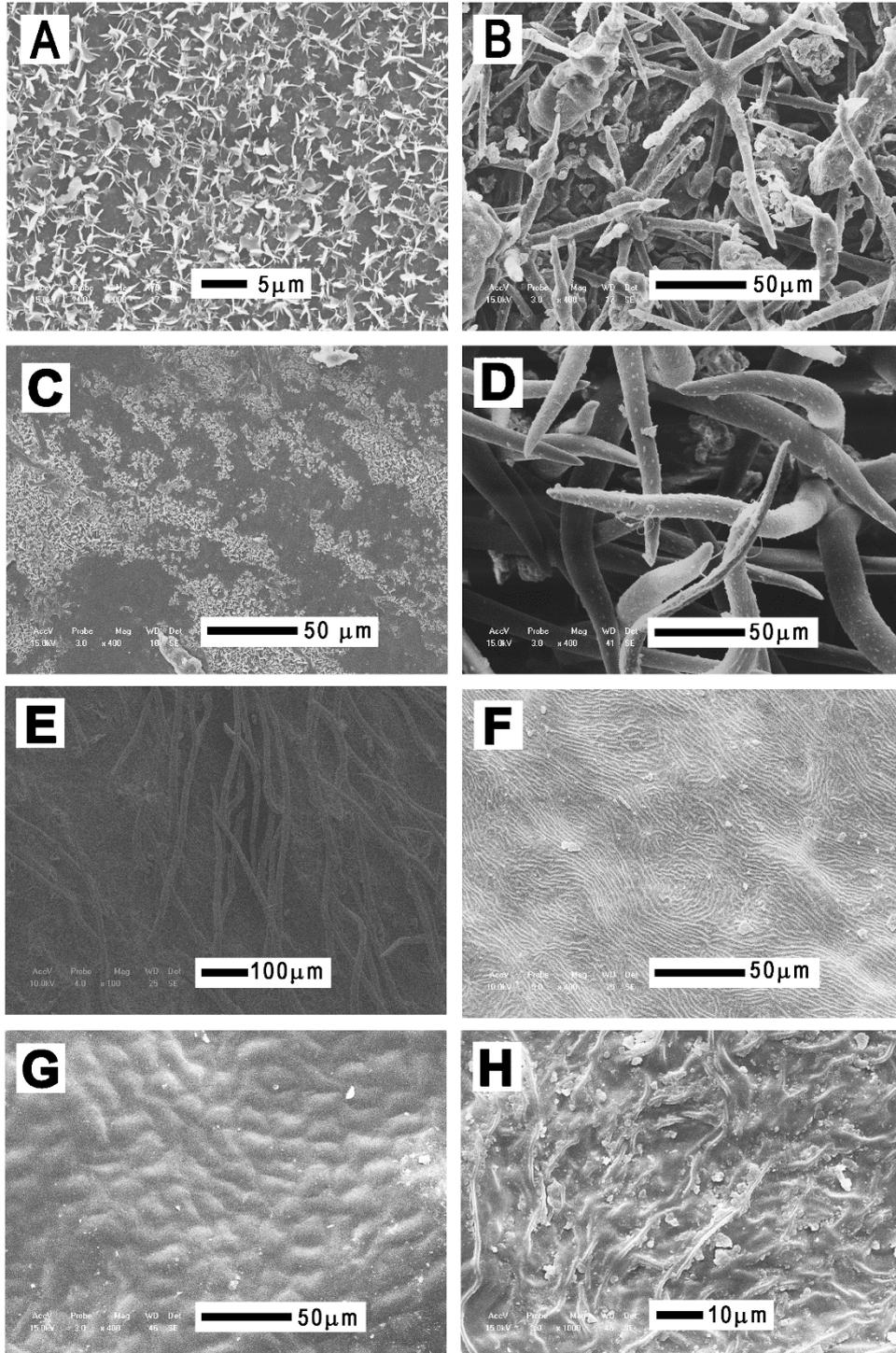
Em algumas superfícies biológicas, a chave para a compreensão da super-hidrofobicidade está nas estruturas hierárquicas. Nas plantas, existem duas combinações estruturais frequentes: (i) uma célula convexa com uma estrutura cuticular ou rugosa e (ii) uma célula convexa com cristais de cera tridimensionais (KOCH et al., 2008) (BARTHLOTT et al., 2016).

A partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura das superfícies das espécies em estudo pode-se analisar as estruturas de superfície e suas escalas, permitindo assim categorizá-las em três grupos (ver Figura 16, página 45):

- i. estruturas simples nanoestruturadas - *Hymenaea courbaril* (Figura 16A) e *Byrsonima gardneriana* (Figura 16C);
- ii. estruturas simples microestruturadas - *Herissantia tiubae* (Figura 16B), *Simaba ferruginea* (Figura 16F), *Trischidium molle* (Figura 16G) e *Neocalyptrocalyx longifolium* (Figura 16H);
- iii. folhas com estruturas hierárquicas – *Melochia tomentosa* (Figura 16D) e *Algrizea minor* (Figura 16E).

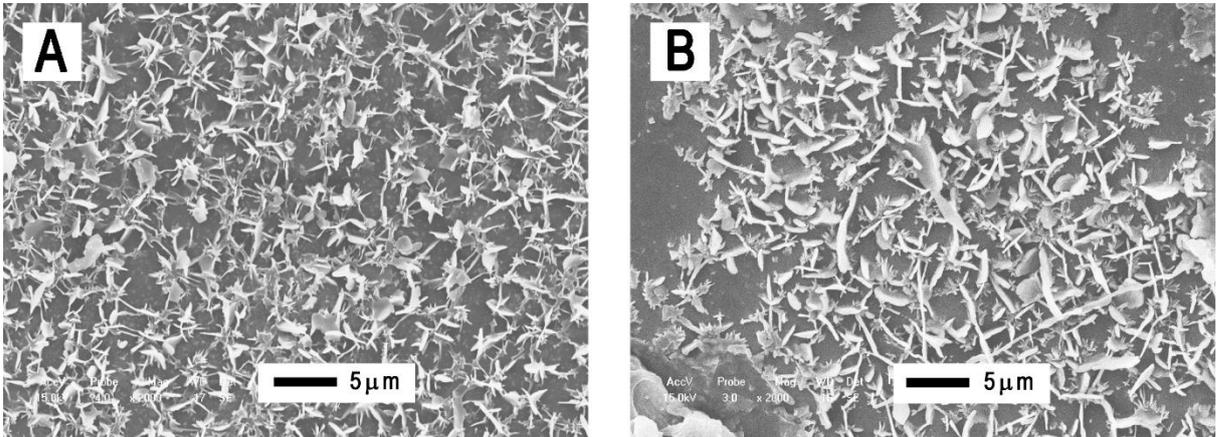
Todas as espécies mostraram diferentes organizações em superfície, com estruturas de superfície de tamanhos na faixa de 5-50 μm (Figura 16). Das espécies que apresentaram estruturas simples nanoestruturadas a *Hymenaea courbaril* mostrou uma camada de nanocristais de cera com uniformidade de tamanhos e distribuição na superfície (Figura 17A, página 46). A *Byrsonima gardneriana* também apresentou uma camada de nanocristais de cera, entretanto a distribuição e tamanhos dos nanocristais não é uniforme (Figura 17B, página 46).

Figura 16. Imagens de SEM das espécies coletadas: (A) *Hymenaea courbaril*, (B) *Herissantia tiubae*, (C) *Byrsonima gardneriana*, (D) *Melochia tomentosa*, (E) *Algrizea minor*, (F) *Simaba ferruginea*, (G) *Trischidium molle* e (H) *Neocalyptrocalyx longifolium* (SEM Shimadzu SS-550).



(Imagem do autor)

Figura 17. Nanocristais de cera presentes nas espécies (A) *Hymenaea courbaril* e (B) *Byrsonima gardneriana* (SEM Shimadzu SS-550)

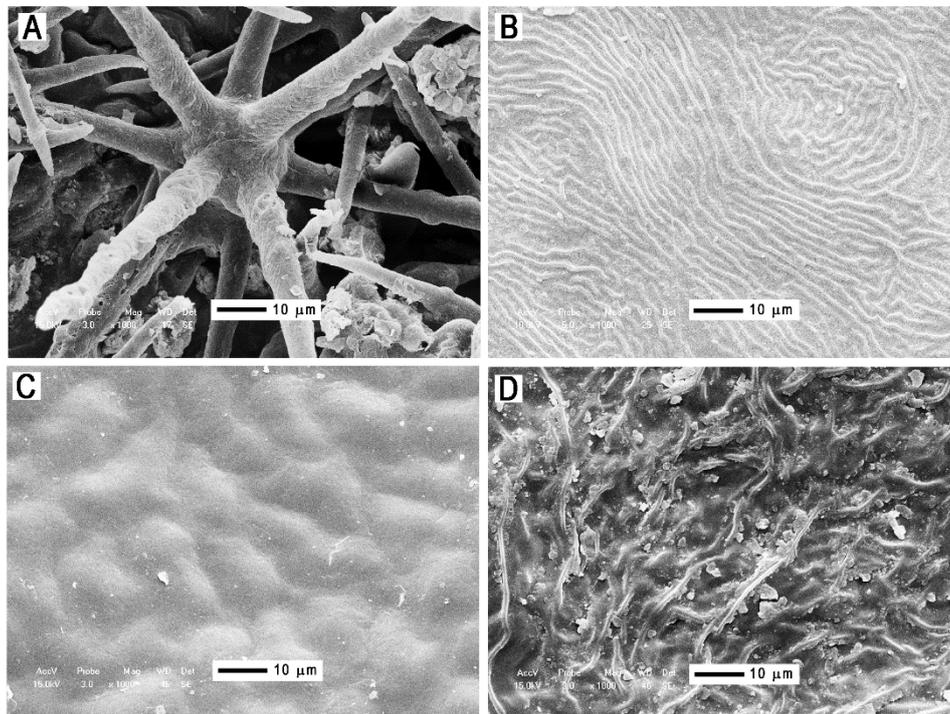


(Imagem do autor)

A Figura 18 (página 47) mostra as superfícies das espécies que apresentaram microestruturas simples. A *Herissantia tiubae* (Figura 18A) apresentou microestruturas com forma tipo ‘ouriço-do-mar’ com distribuição uniforme. A estrutura apresentou ‘espinhos’ com 123 μm de comprimento e pontas em escala nanométrica. A *Simaba ferruginea* (Figura 18B) apresentou a regularidade na distribuição de suas dobras cuticulares, formando um relevo S-ondulado. A espécie *Trischidium molle* (Figura 18C) apresentou estruturas concavas, porém sem regularidade de forma e tamanho. A espécie *Neocalyptrocalyx longifolium* (Figura 18D), assim com a *Simaba ferruginea* (Figura 18B), apresentou dobras cuticulares de diferentes tamanhos e que se concatenam aleatoriamente.

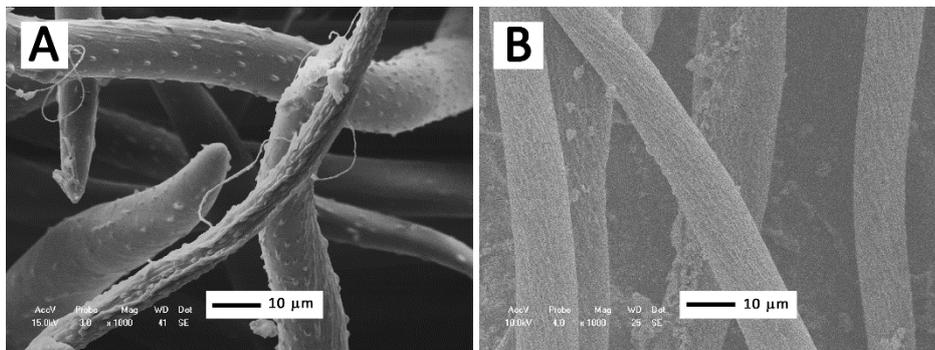
A Figura 19 (página 47) mostra as espécies que apresentam estruturas hierárquicas. Apenas as espécies *Melochia tomentosa* (Figura 19A) e *Algrizea minor* (Figura 19B) apresentaram tais estruturas de superfície. A *Melochia tomentosa* apresentou fios micrométricos, sem direcionamento espacial, com estruturas nanométricas uniformemente distribuídas sobre os fios. A *Algrizea minor* apresentou fios micrométricos com diâmetro de 10 μm , orientados horizontalmente, com dobras cuticulares ao redor dos fios em escala de centenas de nanômetros.

Figura 18. Espécies coletadas que apresentaram microestruturas simples (A) *Herissantia tiubae*, (B) *Simaba ferruginea*, (C) *Trischidium molle* e (D) *Neocalyptrocalyx longifolium* (SEM Shimadzu SS-550).



(Imagem do autor)

Figura 19. Espécies que apresentam estruturas hierárquicas: (A) *Melochia tomentosa* e (B) *Algrizea minor* (SEM Shimadzu SS-550).



(Imagem do autor)

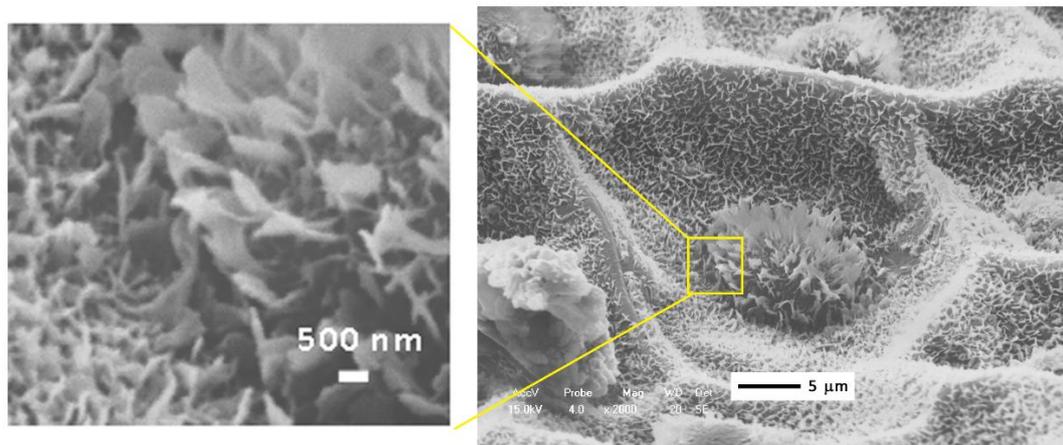
A mudança de morfologia de superfície é uma das estratégias do Reino Vegetal para adaptar-se a altas temperaturas, regimes de estresse hídrico e altos índices de radiação ultravioleta da região do semiárido. No caso deste último, para reduzir a absorção de radiação solar, as plantas desenvolveram as estruturas epicuticulares e diminuíram o tamanho das folhas (LEVITT, 1980). Outra função importante das estruturas hierárquicas de superfície é fazer com que a água goteje para o tronco e raízes, aumentando a absorção de água pelo solo.

5.1.2 Evolução de micro- e nanoestruturas na *Colocasia esculenta* 'black magic' em função da maturação

A *Colocasia esculenta* 'black magic', pertencente à Família Araceae, é naturalmente super-hidrofóbica, tal como as folhas de lotus (*Nelumbo nucifera*), que caracterizam-se por possuir ângulos de contato maiores que 150° , ultra-baixa adesão à água e propriedades autolimpantes (BHUSHAIN & JUNG, 2006).

A Figura 20 mostra a micrografia (SEM) das estruturas de superfície da *C. esculenta* 'black magic': em microescala, estruturas concavas se sucedem num vale, e sobrepostas a estas, estão cristais tridimensionais de cera nanoestruturada. Esta morfologia observada está de acordo com a reportada nos trabalhos de Bhushain & Jung (2006) e Koch et al., (2008).

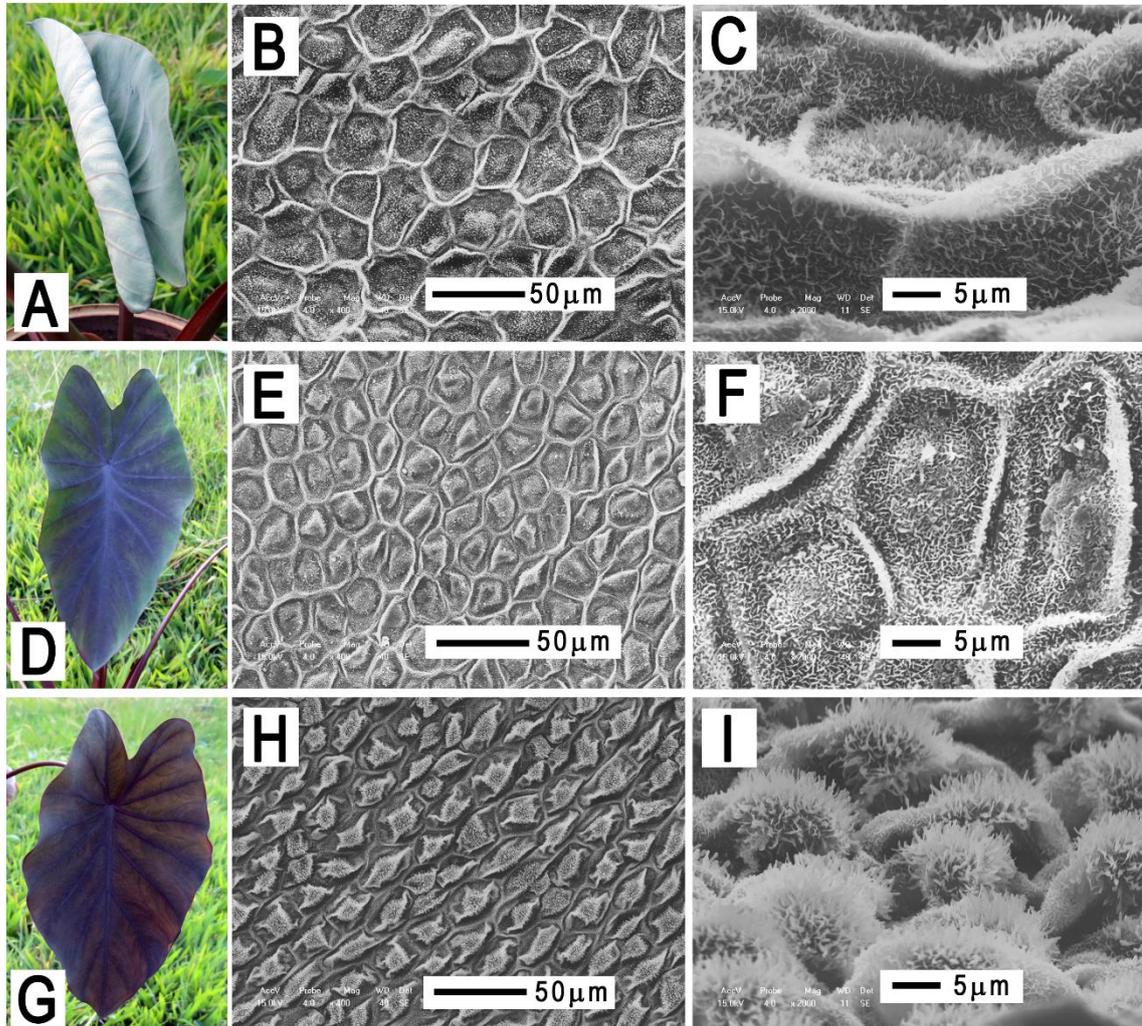
Figura 20. Superfície da folha de *C. esculenta* 'black magic' sob inclinação de 60° (SEM Shimadzu SS-550).



(Imagem do autor)

Durante o manejo da *C. esculenta* 'black magic' percebeu-se que ela mantém seu caráter super-hidrofóbico independentemente de seu estágio de maturação. Dessa forma, foi investigada a evolução das estruturas hierárquicas de superfície em função do tempo de maturação das folhas: 3 dias, 1 semana e 3 semanas, até o estágio de total maturação. A *C. esculenta* 'black magic' apresenta hidrofobicidade permanente, de modo independente do estágio de maturação; isto pode ser confirmado com base na presença de nanocristais e a evolução das microestruturas convexas, como é apresentado na Figura 21, página 52.

Figura 21. *C. esculenta* 'black magic' em diferentes estágios de maturação: (A) folha com 3 dias, (B) SEM da folha com 3 dias (C) ampliação maior da mesma folha, sob inclinação de 60°, (D),(E) e (F) folha com 1 semana, (G) folha com 3 semanas, (H) SEM da folha com 3 semanas, (I) ampliação maior da mesma folha, sob inclinação de 60°. (SEM Shimadzu SS-550).



(Imagem do autor)

Aos três dias de abertura das folhas (Figura 21A) observa-se nas imagens de microscopia eletrônica de varedura as estruturas hierárquicas características (Figuras 21B e 21C). A imagem de microscopia sob inclinação de 60° (Figura 21C) apresenta a formação das estruturas hierárquicas: estruturas convexas, da ordem de 20 μm , inseridas em estruturas concavas, de aproximadamente 30 μm , enquanto os nanocristais epicuticulares de cera são observados.

No meio do processo de maturação, em uma semana (Figura 21D) é observada a mudança de cor da folha, de verde para violeta, e as imagens de microscopia

(Figuras 21 E e 21F) mostram o aumento da altura da estrutura convexa.

No estágio de maturidade, com três semanas (Figura 21G) a folha apresenta superfície totalmente violeta e as estruturas hierárquicas estão formadas (Figura 21H). A imagem por microscopia sob inclinação de 60° (Figuras 21H) apresenta uma distribuição uniforme das microestruturas de superfície. Observou-se a evolução da microestrutura para a formação de duas estruturas convexas sobrepostas, de raios diferentes: uma de 5 μm e outra de 25 μm , aproximadamente; também observou-se que a maior parte dos nanocristais ficam sobre a estrutura convexa, de menor raio.

5.2 Estruturas hierárquicas biomiméticas

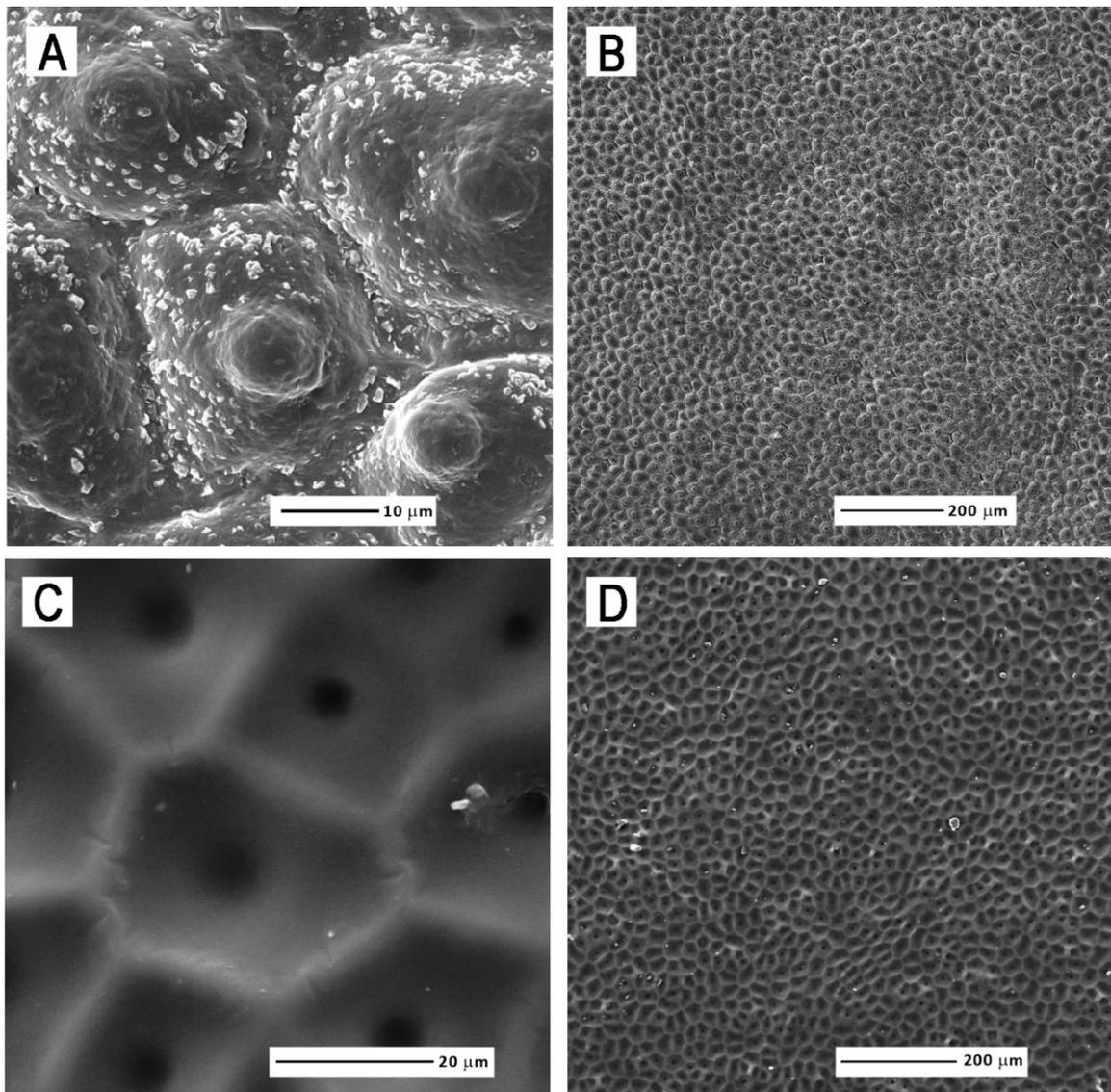
A imitação de processos biológicos e estruturas funcionais de espécies é um dos focos de interesse no design de materiais funcionais biomiméticos. Uma das rotas para o desenvolvimento de dispositivos biomiméticos baseados em estruturas hierárquicas de superfície das plantas, utiliza processos de soft lithography (WEIBEL et al., 2007), (HOBBAEK et al., 2011), (WOLFE et al., 2004).

Sun et al., (2005) reproduziram as estruturas hierárquicas de superfície presentes na folha de lótus também por estratégias de soft lithography. O processo utilizado pelo autores envolveu a obtenção dos templates negativos por deposição de PDMS sobre a superfície das folhas de lotus, seguido do lift-off do polímero. A superfície do template negativo foi modificada com trimetilclorosilano (TMCS) para torná-la não aderente ao PDMS. O template positivo foi obtido pela deposição do PDMS sobre a superfície negativa modificada. Os ângulos de contato das réplicas em PDMS foram idênticos aos naturais, próximos a 160 °.

A estratégia utilizada no presente trabalho foi de utilizar a não-adesão entre diferentes polímeros, de modo a viabilizar a replicação com menor número de etapas e fidelidade dimensional possível, além de minimizar o custo associado ao desenvolvimento da superfície. Dessa forma, foi utilizado o elastômero PDMS para obtenção do template negativo e o PVB para reprodução do template positivo. Não foi utilizado o PVB como polímero para reprodução do template negativo por conta das condições de processabilidade, requerindo a solubilização em etanol. A presença de etanol promove a extração de componentes naturais das folhas e degradação das nanoestruturas de superfície.

A Figura 22 apresenta as micrografias dos templates negativos e réplicas (positivos) da *C. esculenta* 'black magic' (template original). As Figuras 22A e 22B mostram as réplicas das estruturas hierárquicas de superfície da *C. esculenta* 'black magic', replicadas em PVB, graças à não-adesão dos polímeros. As estruturas replicadas possuem fidelidade dimensional em relação à estrutural natural apresentada nas Figuras 21H e 21I, página 52, apresentando as microestruturas típicas da superfície da *C. esculenta* 'black magic': duas estruturas convexas sobrepostas, de raios uma de 5 μm e outra de 25 μm , aproximadamente.

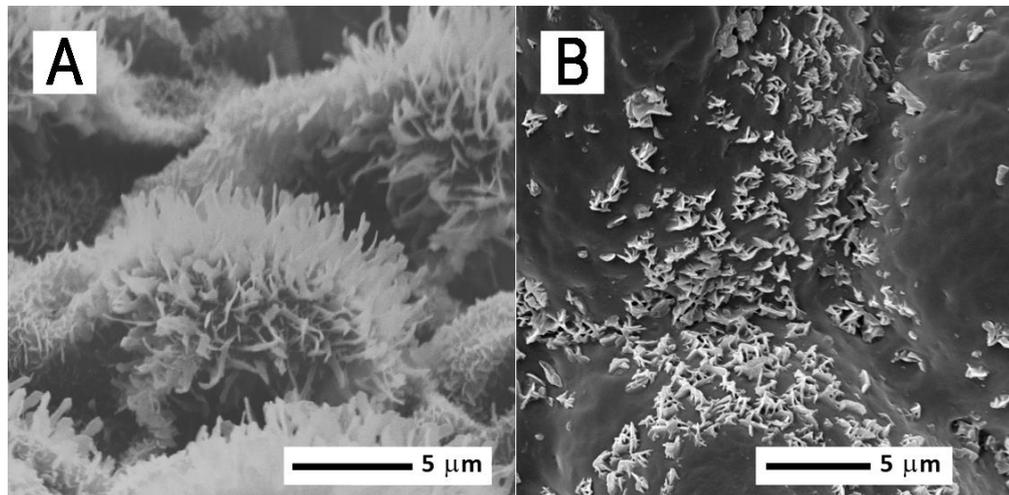
Figura 22. Micrografias (A,B) da réplica obtida em PVB da estrutura hierárquica de superfície da *C. esculenta* 'black magic' e (C,D) do template negativo produzido e utilizado para obtenção da réplica (SEM MIRA3 Tescan).



(Imagem do autor)

As Figuras 22C e 22D mostram as micrografias dos templates negativos da *C. esculenta* 'black magic', obtidos pela deposição direta do elastômero PDMS (α : 9,0-9,6E-4 K⁻¹; E : 0,69-3,45 MPa) sobre a superfície da folha. A Figura 22C mostra em detalhe as concavidades com raios de 5 μm e de 25 μm , aproximadamente. A Figura 22D apresenta a uniformidade das estruturas complementares na superfície do polímero, apresentando correlação em escala (5 μm e de 25 μm) e número (a cada 200 μm possuem 64 estruturas hierárquicas) com as estruturas positivas apresentadas na Figura 22 B.

Figura 23. Comparação entre as nanoestruturas naturais e artificiais: (A) Nanoestruturas naturais da *C. esculenta* 'black magic' (SEM Shimadzu SS-550) e (B) Cópia em polímero, apresentando as nanoestruturas replicadas (SEM MIRA3 Tescan).

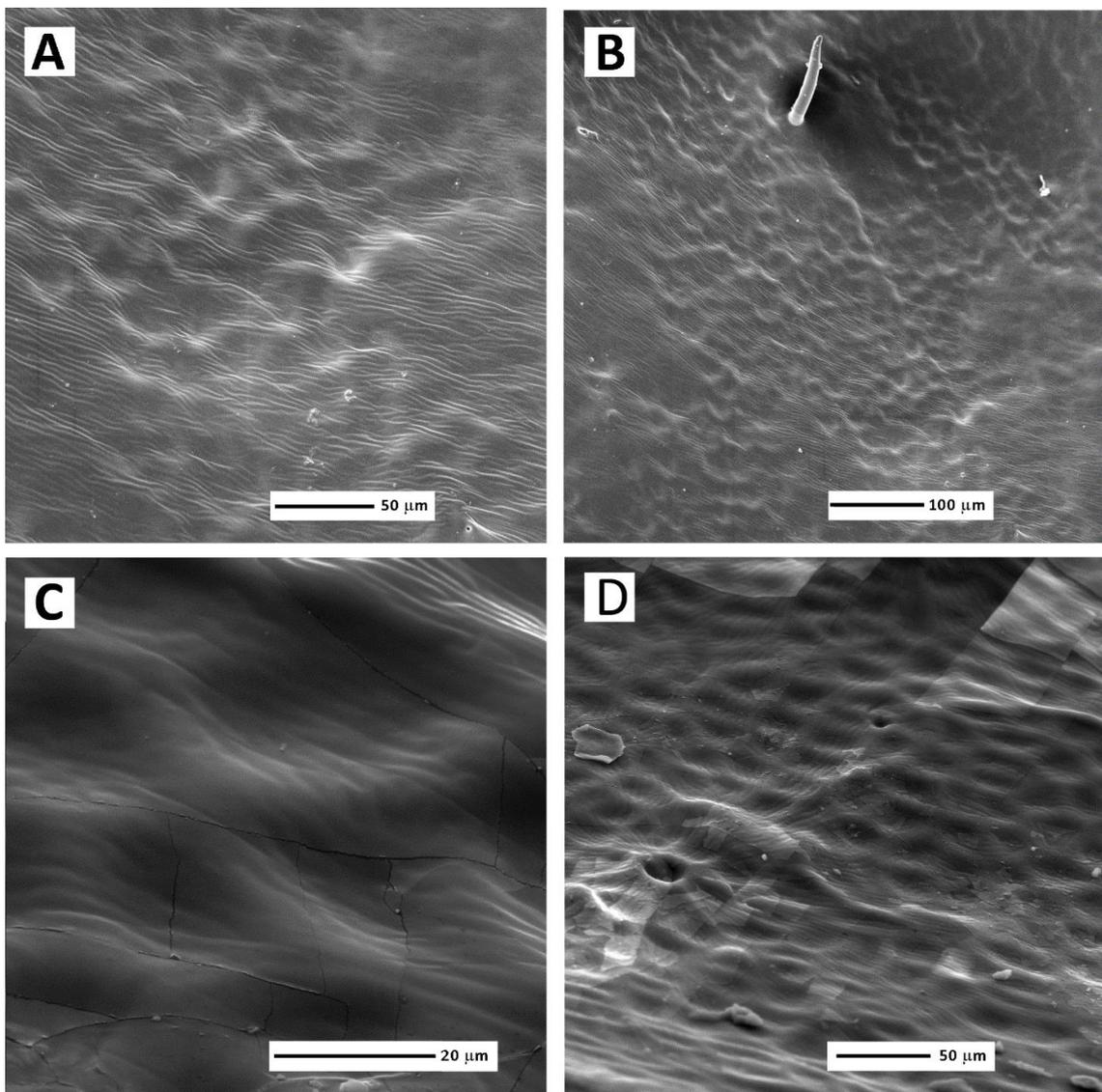


(Imagem do autor)

A Figura 23 mostra a fidelidade dimensional das nanoestruturas replicadas em PVB (α : 1,7E-4 K⁻¹; E : 6,4 MPa) em relação às estruturas naturais. As nanoestruturas do topo da microestrutura de raio 5 μm não foram replicadas por conta da perda da aderência à superfície da planta com a secagem (KOCH, 2008). Esse comportamento era esperado pela ação mecânica da deposição do polímero PDMS sobre a superfície natural (BHUSHAIN & JUNG, 2006). Conseguiu-se, entretanto, depositar o polímero sobre a superfície da planta de modo que a ação mecânica fosse mínima, e as nanoestruturas em forma de placas (largura média de 150 nm), presentes nas estruturas convexas de raio médio de 25 μm Figura 23A, foram replicadas com a mesma escala dimensional na superfície do polímero, sendo apresentadas as nanoestruturas em detalhe na Figura 23B.

A Figura 24 apresenta os templates negativos e réplicas da *Simaba ferruginea*, espécie da Caatinga escolhida para o processo de replicação. As Figuras 24A e 24B mostram as réplicas (positivo em PVB) das microestruturas de superfície da *Simaba ferruginea*. As estruturas replicadas possuem fidelidade dimensional em relação à estrutural natural apresentada na Figura 18, página 50. As Figuras 24C e 24D mostram os templates negativos da *Simaba ferruginea* obtidos pela deposição direta do elastômero PDMS sobre a superfície da folha. A Figura 24C mostra em detalhe as concavidades com raios de 20 μm , aproximadamente.

Figura 24. Micrografias das réplica produzidas em PVB da estrutura hierárquica de superfície da *Simaba ferruginea* (A, B) e template negativo (C e, D). (SEM MIRA3 Tescan).



(Imagem do autor)

As réplicas positivas e negativas da *C. esculenta* 'black magic' e da *Simaba ferruginea* apresentaram morfologias de superfície semelhantes às naturais e mostra que o método de não-adesão de polímeros pode ser utilizado para replicar superfícies em escala micro- e nanométricas.

5.3 Ângulo de contato efetivo e tensão superficial de sólidos

5.3.1 Superfícies das folhas

Para as plantas da Caatinga selecionadas apresentadas na Figura 15, página 43, e a *C. esculenta* 'black magic', os ângulos de contato efetivo variaram entre 103° a 161°, tendo como componente único a água. Apresenta-se os resultados na Tabela 2.

Tabela 2. Ângulos de contato para diferentes percentuais de etanol em água com indicação da morfologia de superfície e forma dos cristais de cera (ECW) das espécies investigadas.

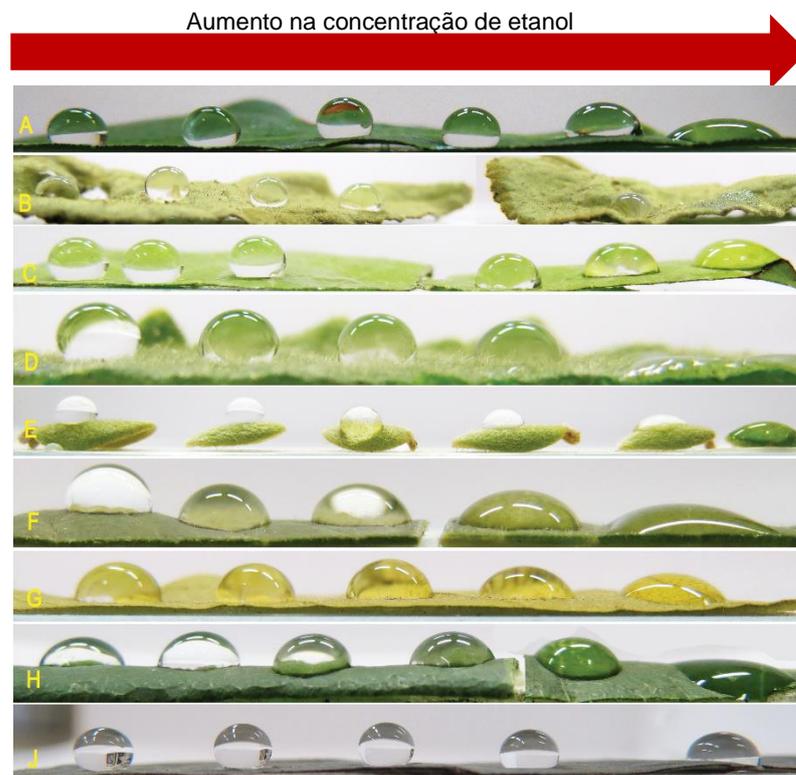
Espécies	Ângulos de contato (°) para diferentes percentuais de etanol em água						Epiderme	ECW
	0	5	10	30	50	100		
<i>H. tiubae</i>	148	136	135	100	80	38	Plana	Ouriço
<i>H. courbaril</i>	137	129	126	120	101	45	Plana	Placas
<i>M. tomentosa</i>	133	106	101	83	0	0	Plana	Fios
<i>B. gardneriana</i>	112	109	100	93	68	0	Plana	Placas
<i>A. minor</i>	113	108	83	74	69	35	Plana	Fios
<i>S. ferruginea</i>	110	83	70	64	32	0	Convexa	Tubular
<i>T. molle</i>	108	93	73	67	57	0	Convexa	Tubular
<i>N. longifolium</i>	106	103	96	94	61	18	Convexa	Fios
<i>C. esculenta</i> 'black magic'	161	135	131	123	116	0	Papilas	Placas

(Dados do autor)

Todas as plantas da Caatinga apresentaram o regime hidrofóbico, para a fase líquida composta unicamente por água. Ao analisar as imagens de microscopia apresentadas na Figura 16, página 44, em conjunto com os valores de ângulo de contato apresentados na Tabela 2, observa-se que, com o aumento da ordem na distribuição das estruturas e regularidade na distribuição de tamanhos, o valor do ângulo de contato também aumenta.

Das espécies da Caatinga, a espécie *H. tiubae* apresentou ângulos de contato muito próximos ao regime de super-hidrofobicidade, 148° , que se justifica pela distribuição uniforme de suas microestruturas e conseqüentemente na pressão exercida pelo líquido. A *H. courbaril* apresentou ângulos de contato de 137° , também justificado pelo ordenamento e uniformidade de suas nanoestruturas. O efeito da construção hierárquica foi debatido por Grewal et al., (2015), e apresentaram que com a modificação gradual da morfologia e uniformidade dimensional tem-se aumento do ângulo de contato: superfície lisa < nanoestrutura < microestrutura < Estrutura hierárquica (ver Figura 9, página 32). A presença de estruturas hierárquicas, mas que não possuem ordenamento, fizeram com que as espécies *M. tomentosa* e *A. minor* não obtivessem ângulos de contato como esperado. A *C. esculenta* 'black magic' apresentou ângulo de contato de 161° , que está em total concordância com o proposto no modelo de estruturas hierárquicas. As espécies da Caatinga: *B. gardneriana*, *H. courbaril*, *A. minor* e *N. longifolium* apresentaram ângulo de contato até com fase líquida composta totalmente por etanol.

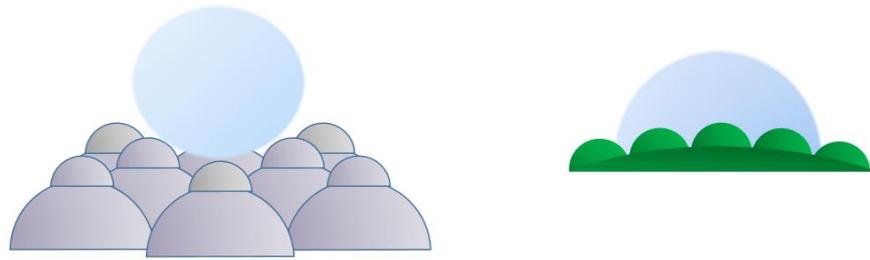
Figura 25. Imagens dos ângulos de contato para diferentes concentrações de água/etanol: (A) *H. courbaril*, (B) *H. tiubae*, (C) *B. gardneriana*, (D) *M. tomentosa*, (E) *A. minor*, (F) *S. femiginea*, (G) *T. molle*, (H) *N. longifolium* e *C. esculenta* 'black magic' (J).



(Imagem do autor)

A Figura 25, página 55, apresenta fotografias das gotas de soluções água/etanol sobre a superfície das plantas. Observa-se a diminuição do ângulo de contato em função do aumento da concentração de etanol, pois a parte apolar das moléculas do etanol promovem a não-coesão entre as moléculas do solvente.

Figura 26. Modelo para o contato da superfície das plantas: à esquerda, a *C. esculenta* 'black magic', e à direita, a *S. ferruginea*.



(Imagem do autor)

A Figura 26 apresenta o modelo para o contato das superfícies líquido-sólido. A *C. esculenta* 'black magic' segue o modelo de molhabilidade de Cassie-Baxter, tendo ângulo de contato com água de 161° , já a *S. ferruginea*, segue um regime de molhabilidade parcial, modelo de Wenzel, com ângulo de contato 110° . O modelo de Wenzel não foi utilizado para o cálculo da tensão superficial sólido-gás por não possuímos o valor da tensão superficial sólido-líquido.

Com base na Figura 16, página 45, pode-se estimar os parâmetros geométricos requeridos pelo modelo de Cassie-Baxter: raio da esfera (a) e raio da base esférica (r). As espécies *H. tiubae* (Figura 16B) e *N. longifolium* (Figura 16H) não apresentaram estruturas que pudessem ser aproximadas a formas geométricas mais simples e não foram consideradas para o cálculo da tensão superficial. Para as demais amostras foram selecionados os parâmetros, de modo atender os fundamentos do modelo. Os dados sobre as estruturas de superfície e valores de tensão superficial estão descritos na Tabela 3, página 57.

Tabela 3. Tensão superficial do sólido (mNm^{-1}) calculada para as espécies coletadas, utilizando diferentes concentrações de etanol. Superfície em contato, com os parâmetros utilizados no cálculo*: raio da esfera a (μm) e raio da base esférica r (μm).

Espécies	a	r	Tensão superficial do sólido (mNm^{-1})						$\bar{\gamma}_{SV}$
			$\gamma_{SV}^{0\%}$	$\gamma_{SV}^{5\%}$	$\gamma_{SV}^{10\%}$	$\gamma_{SV}^{30\%}$	$\gamma_{SV}^{50\%}$	$\gamma_{SV}^{100\%}$	
<i>H. courbaril</i>	1.5	5	87.5	63.5	52.9	35.0	25.0	8.8	45.4
<i>B. gardneriana</i>	1	2.5	114.9	119.1	100.8	51.9	35.3	13.3	90.4
<i>M. tomentosa</i>	1	1.2	653.4	403.8	328.3	187.6	-	-	393.3
<i>A. minor</i>	0.5	1	200.1	148.1	97.3	60.3	47.7	19.1	95.4
<i>S. ferruginea</i>	0.5	1.3	135.3	104.7	89.3	61.9	52.5	-	88.7
<i>T. molle</i>	3	10	68.8	45.9	30.9	19.7	14.2	-	35.9
<i>C. esculenta</i> 'black magic'	5	25	45.5	29.5	24.5	15.9	12.7	-	25.6

(Dados do autor)

*Valores de tensão superficial para as composições etanol-água com percentuais em volume de: 0, 5, 10, 30, 50 e 100 % são respectivamente 7201, 55.73, 47.53, 32.98, 27.96 e 21.82 (mNm^{-1} a 25 °C) (VÁZQUEZ et al., 1995).

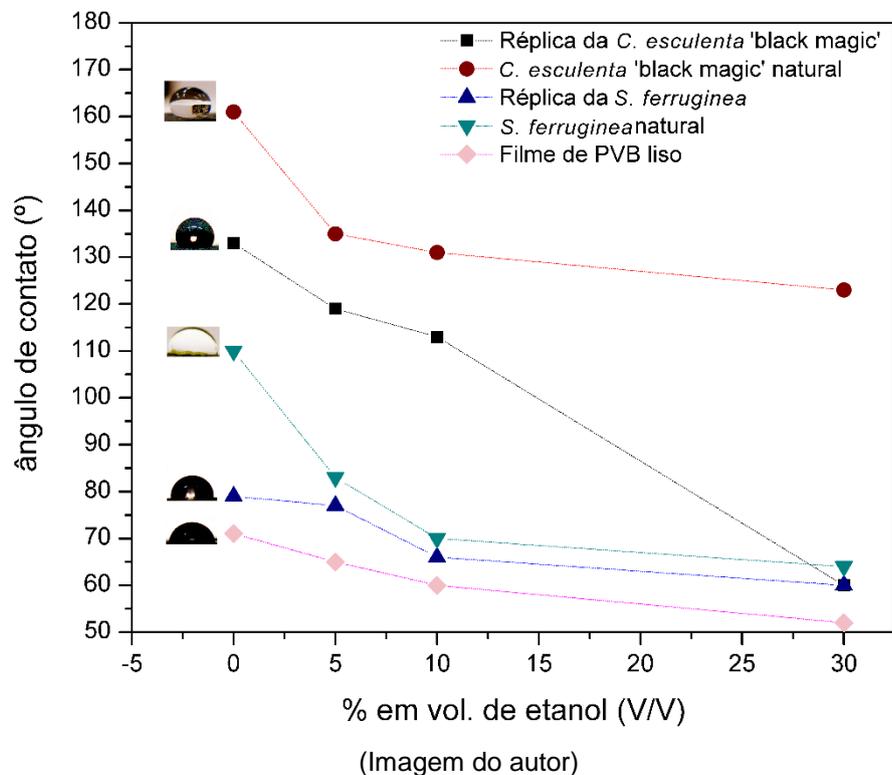
De acordo com os dados descritos na Tabela 3, a molhabilidade das superfícies naturais aumenta com o aumento da concentração de etanol. A tensão superficial média das superfícies das folhas foi calculada com base na mudança da tensão superficial do líquido. Como esperado, o aumento progressivo da concentração de etanol na água promoveu a diminuição do ângulo de contato em todas as superfícies.

As tensões superficiais calculadas com base nos experimentos mostram a correlação com o fenômeno da hidrofobicidade e tensão superficial, sendo o modelo de Cassie-Baxter totalmente concordante no caso da *C. esculenta* 'black magic'. Os valores das tensões de superfície sólida para cada composição água-etanol, no caso da *C. esculenta* 'black magic', são sempre menores que a tensão superficial dos líquidos, que concordam com as predições da Equação 2, página 25: $S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) < 0$, caso em que o líquido molha parcialmente o sólido. Das espécies da Caatinga, apenas a *T. molle* atendeu aos mesmos requisitos, e seus ângulos de contato (Tabela 2) mostram que sua superfície atende ao regime hidrofóbico. Com base nos ângulos de contato aferidos, concluímos que para utilizar o modelo de Cassie-Baxter para as microestruturas observadas nas folhas da Caatinga, deve-se primeiramente adequar o modelo aos requisitos geométricos.

5.3.2 Superfícies poliméricas

Para determinação da tensão superficial das superfícies poliméricas (templates positivos em PVB) fez-se a correlação entre os ângulos de contato aferidos para as fases líquidas (composições água/etanol) com os parâmetros morfológicos obtidos por meio das imagens de microscopia das réplicas biomiméticas da *C. esculenta* 'black magic' (Figura 22, página 51) e *S. ferruginea* (Figura 24, página 53). Os ângulos de contato são apresentados na Figura 27.

Figura 27. Ângulos de contato dos filmes biomiméticos em comparação com as superfícies naturais.



Como esperado, os ângulos de contato entre as fases líquidas e as superfícies biomiméticas são menores que os naturais, fato atribuído à energia de superfície do polivinilbutiral. A presença de grupos hidrofílicos na cadeia do polímero amplificam a adesão do líquido polar na superfície polimérica.

As tensões superficiais das superfícies poliméricas, calculadas com base no modelo de Cassie-Baxter, são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Tensões superficiais calculadas para as réplicas poliédricas, utilizando os parâmetros indicados de superfície em contato a (μm), raio da base esférica, r (μm), tensão superficial das superfícies de PVB (mNm^{-1}) para diferentes concentrações de etanol.

Morfologias	a	r	Tensão superficial do sólido (mNm^{-1})				$\bar{\gamma}_{SV}$
			$\gamma_{SV}^{0\%}$	$\gamma_{SV}^{5\%}$	$\gamma_{SV}^{10\%}$	$\gamma_{SV}^{30\%}$	
Réplica da <i>C. esculenta</i> 'black magic'	5	25	84.7	58.7	47.6	17.7	52.1
Réplica da <i>S. ferruginea</i>	0.5	1.3	97.5	73.6	53.9	34.1	64.8
PVB liso	-	-	86	26.7	26.9	57.8	49.3

(Dados do autor)

O valor da tensão superficial do Filme de PVB liso não pode ser determinado pelo modelo de Cassie-Baxter, pois não apresenta estruturas de superfície, sendo permitido a determinação a partir da equação de Young adaptada (Equação 6, página 30) (MILNE & AMIRFAZLI, 2012). A comparação direta entre os dois modelos não pode ser feita diretamente, por considerarem parâmetros morfológicos da superfície (Cassie-Baxter) e tensões de superfície (Young).

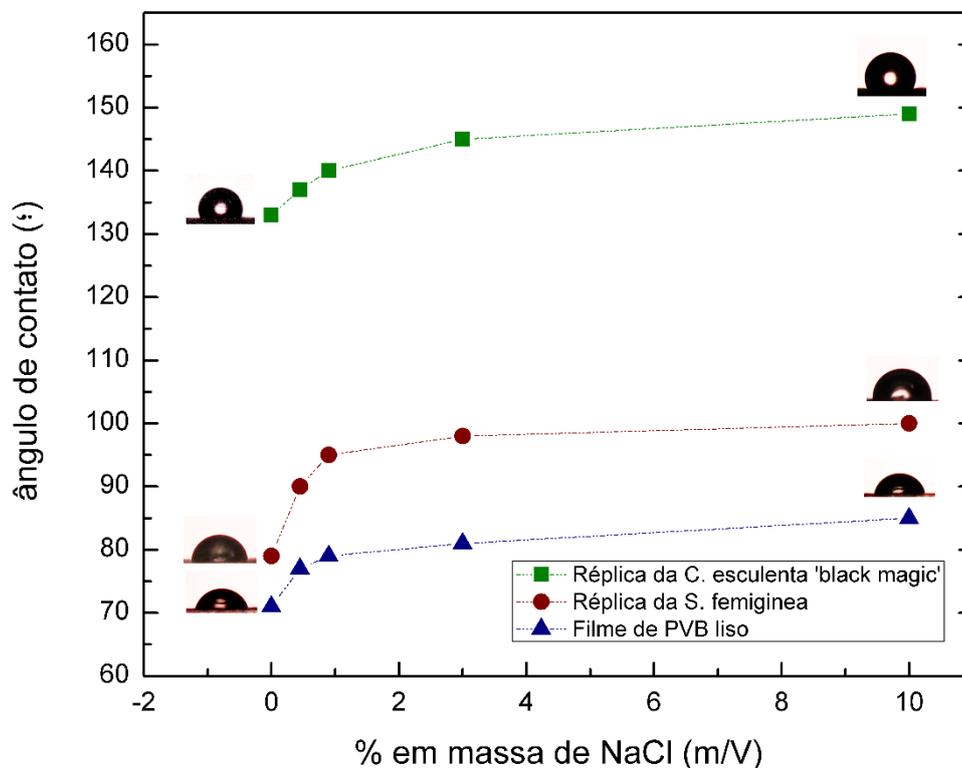
Os valores médios das tensões superficiais das superfícies de PVB são 26.5 mNm^{-1} (referente a *C. esculenta* 'black magic') e 23.9 mNm^{-1} (referente a *S. ferruginea*), maiores que os valores calculados para as superfícies naturais. Apesar da fidelidade dimensional das estruturas replicadas (como observado na Figura 22, página 51 e Figura 24, página 53), a influência da energia de superfície, associada à estrutura e composição do PVB, são fatores limitantes para se atingir o regime super-hidrofóbico. A presença de grupos vinil álcool e vinil acetato, que conferem propriedades hidrofílicas, atuam para aumentar a adesão da fase líquida a superfície.

A ação de substâncias que promovam forças coesivas no líquido foi testada em função da concentração de NaCl. A importância social deste estudo está na investigação da potabilidade de água. Este comportamento apresentado pelas superfícies vegetais mostra o potencial biomimético para aplicações.

A Resolução 357 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 2005) define limites de concentração de sais em água e classifica-as como: águas doces, ou potáveis, quando possuem salinidade igual ou inferior a 0.5 %; águas

salobras entre 0.5 % e 30 % e águas salinas com concentração maior que 30 %. Disso foram selecionadas concentrações que atendessem aos requisitos de potabilidade (< 0.5 %) e que estivessem em condições salobras ($0.5 < c < 30$ %). A Figura 28 apresenta a evolução dos ângulos de contato em função da concentração de NaCl na água. As superfícies biomiméticas na *S. ferruginea* e *C. esculenta* 'black magic' apresentam aumentos no ângulo de contato de aproximadamente 20° .

Figura 28. Evolução do ângulo de contato sobre as superfícies de PVB em função da concentração de NaCl na água.



(Imagem do autor)

As superfícies biomiméticas apresentam-se como um dispositivo para identificação de águas próprias para o consumo em relação ao teor de sais. A amplificação do efeito na superfície que apresenta apenas microestruturas, como a réplica em PVB da *S. ferruginea*, é mais pronunciada para as faixa de concentrações próximas à potabilidade, permitindo a diferenciação por ângulo de contato de águas com salinidade adequada para o consumo humano, animal ou práticas de irrigação.

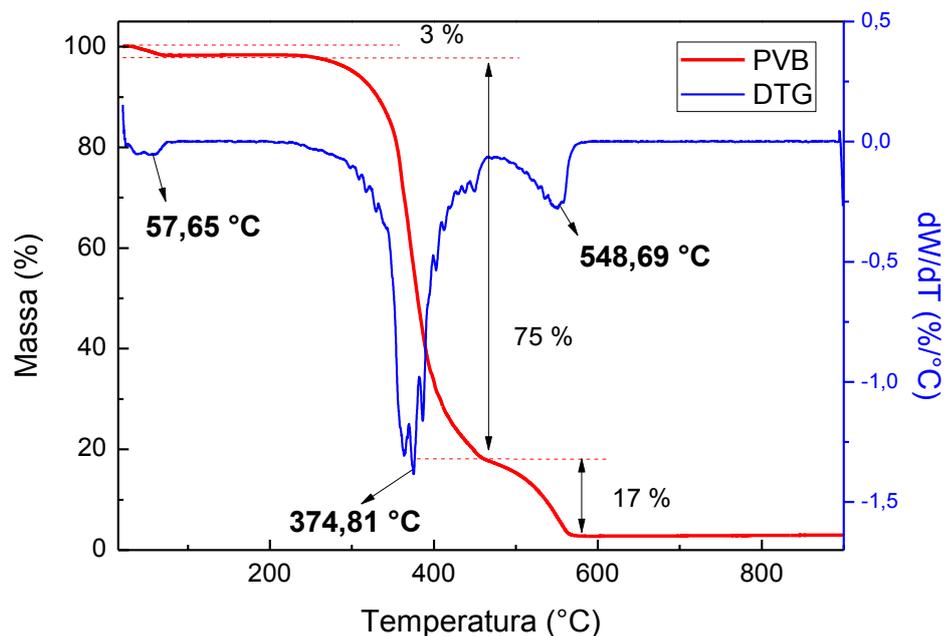
5.4 Caracterização dos polímeros

PVB

O PVB é um elastômero constituído por três unidades formadoras: vinil butiral, vinil álcool e vinil acetato. A unidade hidrofílica vinil álcool faz que o polímero apresente afinidade com materiais inorgânicos e a unidade hidrofóbica vinil butiral, que garante boa processabilidade térmica e solubilidade (WYPYCH, 2012). O material em forma de filme foi caracterizado por análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR).

A curva termogravimétrica é mostrada na Figura 29. A perda de massa ocorreu em três distintas regiões: entre 50-70 °C, 256-466 °C e 466-577 °C e correspondem a perdas de massa de 3, 75 e 17 %.

Figura 29. Curva termogravimétrica do PVB



(Imagem do autor)

Observou-se perda de massa inicial de 3 %, na faixa de 50 a 77 °C, atribuída às moléculas de etanol ainda inseridas na cadeia polimérica. Pela curva DTG observou-se um pico associado à perda de massa em 57,65 °C atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero (DHALIWAL & HAY, 2002). O segundo evento térmico observado ocorreu na faixa de 256-466 °C, com perda percentual de 75 % em

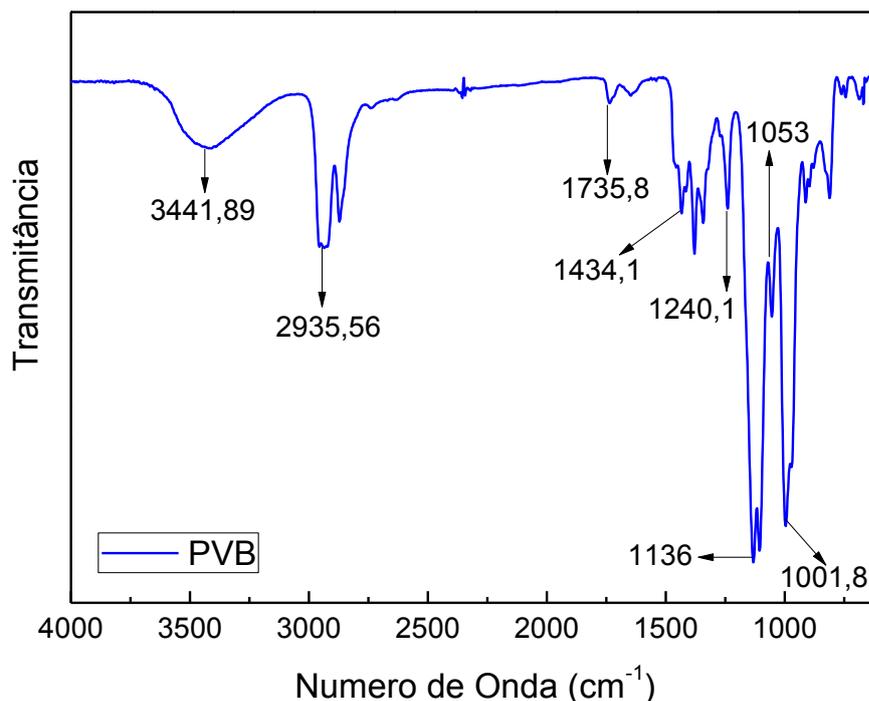
massa, que é associado à decomposição térmica do polímero, apresentando um ponto de inflexão em 374,81 °C, identificado pela curva derivativa, como de máxima taxa de perda de massa.

Dhaliwal & Hay (2002) em estudo acoplando TGA e espectrometria de massas, identificaram os produtos de degradação na faixa de 256-466 °C inicialmente como butiraldeído e butenal, produzidos pela eliminação de grupos butiral, seguido da eliminação de grupos acetato como ácido acético em temperaturas acima de 380 °C. Espécies aromáticas, como benzeno e tolueno, também foram observadas, provavelmente fruto dos polienos formados durante as reações de eliminação.

Em temperaturas acima de 466 °C observa-se o último evento térmico, com perda de massa de 17 %. Esta degradação foi associada à decomposição progressiva das unidades butiral e compostos com ligações cruzadas, apresentando uma temperatura máxima de 548,69 °C. Em aproximadamente 600 °C, o polímero é degradado quase totalmente, com resíduo de 1 % em massa.

O espectro FTIR no modo de refletância total atenuada ATR para o PVB na região 4000 a 600 cm^{-1} é mostrado na Figura 30. Os principais estiramentos característicos do PVB foram observados: ν -OH em 3441,89 cm^{-1} ; ν -ass C-H: 2935,56 cm^{-1} e 2869,98 cm^{-1} ; ν -C=O: 1735,8 cm^{-1} (VALERA & DEMARQUETTE, 2008).

Figura 30. Espectro FTIR-ATR do PVB.



(Imagem do autor)

Tabela 5. Atribuições das bandas no espectro FTIR-ATR do PVB.

PVB	
Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3440,89	ν O-H (ponte de hidrogênio)
2935,56	ν assimétrica C-H sp ³
2869,98	ν assimétrica C-H sp ³
1735,8	ν C=O
1450,4	Dobramento -CH ₃ assimétrico
1433	ν -C-O-H
1379	Dobramento -CH ₃ simétrico
1342	Dobramento C-H
1240,1	Dobramento C-C
1136,17	Estiramento C-O
1053,10	Deformação axial assimétrica-C-O-C
1001,8	C-COO

(Dados do autor)

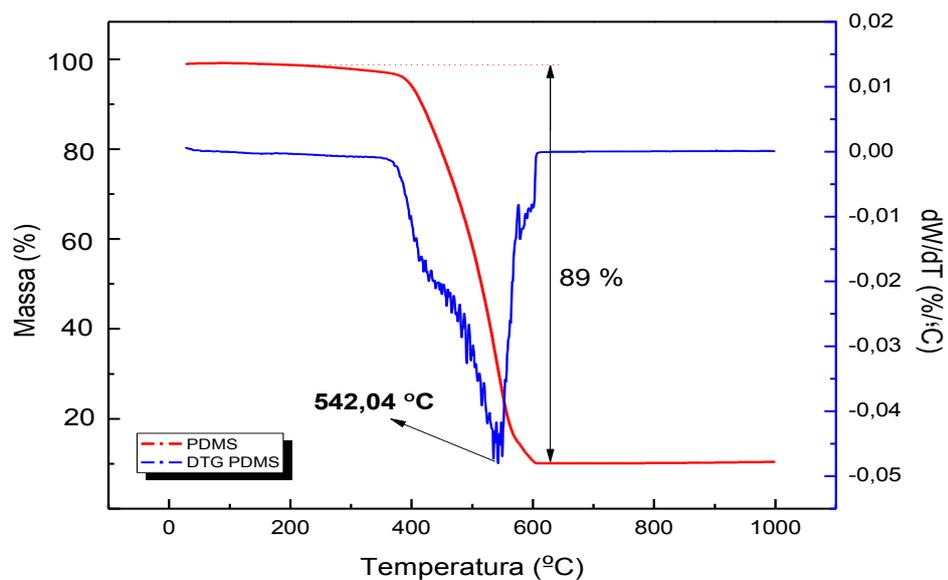
Todas as atribuições aos estiramentos ativos no infravermelho observados são apresentadas na Tabela 5. O pico em 1434,1 cm⁻¹ foi atribuído ao dobramento das vibrações ν -C-O-H presentes nas três unidades formadoras, enquanto que o pico em 1053,10 cm⁻¹ foi associado à deformação axial assimétrica da ligação C-O-C das unidades vinil butiral e vinil acetato. O pico em 1001,8 cm⁻¹ é característico do estiramento C-COO presente no vinil acetato. O pico em 1136,17 cm⁻¹ foi atribuído ao estiramento C-O. Os picos em 1450,4 cm⁻¹ e 1379 cm⁻¹ foram atribuídos ao dobramento -CH₃ assimétrico e ao dobramento -CH₃ simétrico, respectivamente. Os picos em 1342 cm⁻¹ e 1240,1 cm⁻¹ foram atribuídos ao dobramento C-H e dobramento C-C, respectivamente.

PDMS

O PDMS é um elastômero de silicone, da família dos polisiloxanos, estruturalmente formado por uma matriz análoga a da sílica (SiO_2) onde há alternância na ligação oxigênio-silício ($-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) com grupos $-\text{CH}_3$ como grupos laterais ao silício. O polímero apresenta estabilidade química, baixa expansão térmica e pequenos níveis de deformação. (WEIBEL et al., 2007), (ACIKGOZ et al., 2011). O material em forma de filme foi caracterizado por análise termogravimétrica e espectroscopia no infravermelho no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR).

A curva termogravimétrica é mostrada na Figura 31. A perda de massa ocorreu em uma única região: entre 349-606 °C, e corresponde a uma perda de 89 %.

Figura 31. TGA e DTG do PDMS.



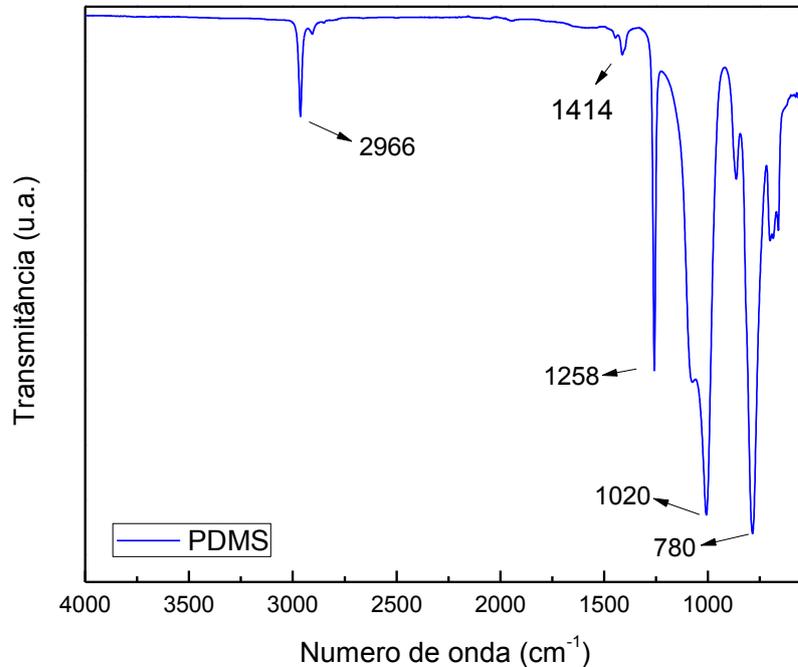
(Imagem do autor)

A curva termogravimétrica do elastômero comercial PDMS é mostrada na Figura 31. Pode-se observar um único evento de perda de massa iniciado em 349-606 °C e que corresponde uma perda em massa de 89 %. Pela curva DTG observa-se um pico máximo em 542.04 °C. Em 600 °C o polímero é degradado quase totalmente, permanecendo um resíduo de 1 %, de unidades de $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$.

O espectro FTIR no modo de refletância total atenuada ATR para o PDMS na região 4000 a 600 cm^{-1} é mostrado na Figura 32, página 68. Os principais estiramentos

característicos do PDMS foram observados: $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_2-$, $2905\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ e $1020\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$, Si-CH_3 $1245\text{-}1275\text{ cm}^{-1}$ e $760\text{-}845\text{ cm}^{-1}$ (NOUR et al., 2012).

Figura 32. FTIR no modo de refletância total atenuada ATR para o PDMS.



(Imagem do autor)

Tabela 6. Atribuições das bandas no espectro FTIR-ATR do PDMS.

PDMS	
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
2966	ν assimétrica $-(\text{CH}_3)_2\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_2-$
1414	ν Si-CH=CH_2
1258	ν assimétrica Si-CH_3
1020	ν assimétrica Si-O-Si
780	ν simétrica Si-CH_3

(Dados do autor)

6 Considerações finais

Esta dissertação apresentou a obtenção de filmes super-hidrofóbicos via soft lithography, utilizando como modelos as nano e microestruturas presentes nas superfícies das folhas de espécies vegetais endêmicas da Caatinga e da *Colocasia esculenta* 'black magic', espécie vegetal exótica. Foi realizada uma expedição ao Vale do Catimbau para coleta de plantas hidrofóbicas endêmicas que foram taxonomicamente identificadas e a morfologia da superfície das folhas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Os ângulos de contato aferidos para as espécies da Caatinga variaram entre 103° a 148° , apontando que as superfícies obedecem a um regime hidrofóbico. Este fato é um indício de que as plantas evoluíram suas superfícies para resistir ao regime de estresse hídrico da região, prevenindo evaporação de água se fosse retida na superfície das folhas e aos altos índices de incidência radiação UV. Para a obtenção dos filmes, primeiramente obteve-se a estrutura complementar negativa da superfície vegetal por meio da deposição do elastômero polidimetilsiloxano (PDMS) sobre a folha. As estruturas complementares positivas foram obtidas como filme por meio da deposição do polivinilbutiral (PVB) sobre as superfícies negativas.

Os filmes biomiméticos foram caracterizados por análise termogravimétrica e por espectroscopia FTIR-ATR onde verificou-se o perfil térmico e os modos vibracionais presentes no polímero, respectivamente.

As superfícies dos filmes foram caracterizadas por SEM e verificou-se a reprodução e a fidelidade dimensional das estruturas hierárquicas presentes nas plantas. Foi utilizado o modelo de molhabilidade de Cassie-Baxter para determinação da tensão superficial das superfícies e os filmes biomiméticos apresentam valores de ângulo de contato para água de 79 a 131° , cerca de 30° menor que o natural, mostrando a influência da energia de superfície. A atenuação e amplificação da tensão superficial dos líquidos e evolução dos ângulos de contato foram realizados com soluções de água-etanol e água-NaCl. As superfícies biomiméticas apresentaram-se como um dispositivo para avaliação da qualidade de águas em função do ângulo de contato, e utilizou-se a salinidade na prova de conceito.

Referências

- ACIKGOZ, C.; HEMPENIUS, M. A.; HUSKENS, J.; VANCSO, G. J. Polymers in conventional and alternative lithography for the fabrication of nanostructures. **Eur. Polym. J.**, n. 47, p. 2033-2052, 2011.
- BAR-COHEN, Y. Biomimetics—using nature to inspire human innovation. **Bioinsp. Biomim.** n. 1, p. P1-P12, 2006.
- BARTHLOTT, W.; MAIL, M.; NEINHUIS, C. Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: evolution, structural principles and biomimetic applications. **Phil. Trans. R. Soc. A**, n. 374, 20160191, 2016.
- BELL, M.S.; SHAHRAZ, A.; FICHTHORN, K.A.; BORHAN, A. Effects of Hierarchical Surface Roughness on Droplet Contact Angle. **Langmuir**, n. 31, p. 6752-6762, 2015.
- BHUSHAN, B; e JUNG, Y.C.; Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces. **Nanotechnology**, n. 17, p. 2758-2772, 2006.
- BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C.; KOCH, K. Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. **Phil. Trans. R. Soc. A**, n. 367, p. 1631–1672, 2009.
- BITA, C.E.; GERATS, T. Plant tolerance to high temperature in a changing environment: scientific fundamentals and production of heat stress-tolerant crops. **Front Plant Sci.** n. 31, v. 4, article 273, 2013.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Biodiversidade Brasileira: Avaliação e identificação de áreas e ações prioritárias para a conservação, utilização sustentável e repartição dos benefícios da biodiversidade nos biomas brasileiros. Brasília: **MMA/SBF**, 2002. 404 p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências. **Diário Oficial [da] União da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.
- CAPE, J.N. Contact angles of water droplets on needles of scots pine (*Pinus sylvestris*) growing in polluted atmospheres. **New Phytol.** n. 93, p. 293-299, 1983.

- CASSIE, A.B.D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. 1944.
- CHAUDHURI R.G.; PARIA S. The wettability of PTFE and glass surfaces by nanofluids. **J Colloid Interface Sci.** 2014,15; 434:141-51.
- DARMANIN, T.; GUITTARD, F. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. **Materials Today.** n. 5, v. 18, p. 273-285, 2015.
- DEPARIS, O.; MOUCHET, S.; DELLIEU, L.; COLOMER J.-F.; SARRAZIN, M. Nanostructured surfaces: bioinspiration for transparency, coloration and wettability. **Materials Today: Proceedings**, 1S, p. 122-129, 2014.
- DHALIWAL, A. K.; HAY, J. N.; The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis. **Thermochim Acta**, n. 391, p. 245–25, 2002.
- ENSIKAT, H.J.; DITSCHKE-KURU, P.; NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. **Beilstein J. Nanotechnol.** n. 2, p. 152–161, 2011.
- GREWAL, H.S.; CHO I.-J.; YOON E.-S. The role of bio-inspired hierarchical structures in wetting. **Bioinspir. Biomim.** n. 10, p. 026009, 2015.
- GOOD, R.J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. **J. Adhesion Sci. Technol.** n. 12, v. 6, p. 1269-1302, 1992.
- GÜCKEL W. AND SYNNTATSCHKE G. Techniques for Measuring the Wetting of Leaf Surfaces. **Pestic. Sci.** n. 6, p. 595-603, 1975.
- GUO, Z.; ZHOU, F.; HAO, J.; LIU, W.; Stable Biomimetic Super-Hydrophobic Engineering Materials. **J. Am. Chem. Soc.**, n.127, p. 15670-15671, 2005.
- FLORA DO BRASIL 2020 <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/>
- HAN J.-S., CHANG J.W. and HAN J.H. An aerodynamic model for insect flapping wings in forward flight. **Bioinspir. Biomim.** n. 12, p. 036004, 2017.
- HOBBAEK, T. C.; LEINAN, K. G.; LEINAAS, H. P.; THAULOW, C.; Surface Nanoengineering Inspired by Evolution. **BioNanoSci.**, n. 1, p. 63–77, 2011.
- JANG W.-D.; SELIM, K.M.K.; LEE C.-H.; KANG I.-K. Bioinspired application of dendrimers: From bio-mimicry to biomedical applications. **Prog. Polym. Sci.**, n. 34, p. 1–23, 2009.
- KAWAMURA, A.; KOHRI, M.; MORIMOTO, G.; NANNICH, Y.; TANIGUCHI, T.; KISHIKAWA, K. Full-Color Biomimetic Photonic Materials with Iridescent and Non-Iridescent Structural Colors. **Scientific Reports.** n. 6, p. 33984, 2016.

- KOCH, K.; BHUSHAN, B.; BARTHLOTT, W. Diversity of structure, morphology and wetting of plant surfaces. **Soft Matter**, n. 4, p. 1943–1963, 2008.
- KUO, A.C.M. Poly(dimethylsiloxane). In: MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. 2nd ed, Oxford University Press, 2009. p. 411-435.
- KWOK, D.Y.; NEWMANN, A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Adv. Colloid Interface Sci.** n. 81, p. 167-249, 1999.
- LAMOUR, G.; HAMRAOUI, A.; BUVAILO, A.; XING, Y.; KEULEYAN, S.; PRAKASH, V.; EFTEKHARI-BAFROOEI, A.; BORGUET, E. Contact Angle Measurements Using a Simplified Experimental Setup. **J. Chem. Edu.**, n. 12, v. 87, 2010.
- LEPORA N F, Verschure P and Prescott T J. The state of the art in biomimetics. **Bioinspir. Biomim.** n. 8, 013001 (11pp), 2013.
- LEVITT, J. High-Temperature or Heat Stress. In: Levitt, J. Vol. I **Chilling, Freezing, and High Temperature Stresses**. 2nd ed, London, Academic Press. p. 347–393, 1980.
- LIESNER, R. 2002. **Field techniques used by Missouri Botanical Garden**. Disponível em: <www.mobot.org>. Acesso em 15 Abr. 2017.
- MATHEWS J A. The renewable energies technology surge: A new techno-economic paradigm in the making? **Futures**, n. 46, p. 10–22, 2013.
- MILNE A.J.B. e AMIRFAZLI, A. The Cassie equation: How it is meant to be used. **Adv. Colloid Interface Sci.**, n. 170, p. 48–55, 2012.
- NOUR, M., BEREAN, K., BALENDHRAN, S., OU, J.Z., PLESSIS, J. Du., MCSWEENEY, C., BHASKARAN, M., SRIRAM, S., KALANTAR-ZADEH, K. CNT/PDMS composite membranes for H₂ and CH₄ gas separation. **Int. J. Hydrogen Energy**, n. 38, p. 10494-10501, 2013.
- OLABISI, O.; ADEWALE, K. P.; **Handbook of Thermoplastics**, 2nd ed.: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.
- RADWAN, G.A.N.; OSAMA, N. Biomimicry, an approach, for energy efficient building skin design. **Procedia Environ. Sci.**, n. 34, p. 178 – 189, 2016.
- RAWLINGS, A.E.; BRAMBLE, J.P.; STANILAND, S.S. Innovation through imitation: biomimetic, bioinspired and biokleptic research. **Soft Matter**, n. 8, p. 6675-6679, 2012.
- RIPLEY RL, BHUSHAN B. 2016 Bioarchitecture: bioinspired art and architecture—aperspective. **Phil. Trans. R. Soc. A**, n. 374, 20160192, 2016.

- SCHIFT, H.; KRISTENSEN, A. **Nanoimprint lithography - patterning of resists using molding**. In: Bhushan, B. Springer Handbook of Nanotechnology, 3rd ed., p. 271-312, 2010.
- SHIRTCLIFFE, N.J.; MCHALE, G.; ATHERTON, S.; NEWTON, M.I. An introduction to superhydrophobicity. **Adv. Colloid Interface Sci.**, n. 161, p. 124–138, 2010.
- SILVA, G.; DI SERIO, L.C. The sixth wave of innovation: are we ready? **RAI Revista de Administração e Inovação**, n. 13, p. 128–134, 2016.
- SOLUTIA, Butvar Polyvinyl butyral properties and uses. on-line **Technical Bulletin Nº. 2008084E**. St. Louis, Mo: Solutia , Inc., 2008.
- VALERA, T.S.; DEMARQUETTE, N.R. Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier. **Eur. Polym. J.**, n. 44, p. 755–768, 2008.
- VÁZQUEZ, G.; ALVAREZ, E.; NAVAZA, J.M. Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C. **J. Chem. Eng. Data**, n. 40, p. 611-614, 1995.
- WEIBEL, D.B.; DILUZIO, W.R.; WHITESIDES, G.M. Microfabrication meets microbiology. **Nature Reviews - Microbiology**, v. 5, p. 209 - 218, 2007.
- WENZEL, R.N. Resistance of Solid Surfaces to wetting by water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 28, n. 8, p. 988-994, 1936.
- WOLFE, D.B.; LOVE, J.C.; WHITESIDES, G.M. Nanostructures Replicated by Polymer Molding. **Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, p. 2657-2666, 2004.
- WYPYCH, G. **Handbook of polymers**, 2nd ed., USA, Chem TEc Publising, p 615-617, 2012.
- XIA, F.; JIANG, L. Bio-Inspired, Smart, Multiscale Interfacial Materials. **Adv. Mater.**, n. 20, p. 2842–2858, 2008.
- XU, J.; LI, Y.; GE, D.; LIU, B.; ZHU, M. Experimental investigation on constitutive behavior of PVB under impact loading. **Int. J. Impact Eng.**, n. 38, p. 106-114, 2011.
- XU, Q.; ZHANG, W.; DONG, C.; SREEPRASAD, T.S.; XIA, Z. Biomimetic self-cleaning surfaces: synthesis, mechanism and applications. **J. R. Soc. Interface**, n. 13, 20160300, 2016.
- YAO, X.; SONG, Y.; JIANG, L. Applications of Bio-Inspired Special Wettable Surfaces. **Adv. Mater.**, n. 23, p. 719–734, 2011.
- YE, Q.; ZHOU, F.; LIU, W. Bioinspired catecholic chemistry for surface modification. **Chem. Soc. Rev.**, n. 40, p. 4244–4258, 2011.

- YUAN, Y.; LEE, R. **Contact Angle and Wetting Properties**. In: Bracco, G.; Holst, B. (Eds) *Surface Science Techniques*. Springer, p 1-34, 2013.
- ZISMAN, W.A. *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*. *Advances in Chemistry*; American Chemical Society: Washington, DC, 1964.
- ZORBA, V.; STRATAKIS, E.; BARBEROGLOU, M.; SPANAKIS, E.; TZANETAKIS, P.; ANASTASIADIS, S. H. e FOTAKIS, C.; *Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf*. **Adv. Mater.**, n. 20, p. 4049–4054, 2008.