



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

## ESTUDO DE RECOBRIMENTOS HIDROFÓBICOS DE CARBONO FLUORADO DEPOSITADOS SOBRE TECIDOS E PAPEL FILTRO

Ricardo Vieira Regis De Almeida Martins

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Rio de Janeiro

Maio de 2019

ESTUDO DE RECOBRIMENTOS HIDROFÓBICOS DE CARBONO FLUORADO  
DEPOSITADOS SOBRE TECIDOS E PAPEL FILTRO

Ricardo Vieira Regis De Almeida Martins

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:



Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr. D. Sc (Orientador)



Prof. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré D. Sc



Mauro Meliga Wyzard Jr. M. Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO de 2019

Martins, Ricardo Vieira Regis De Almeida  
Estudo de recobrimentos hidrofóbicos de carbono  
fluorado depositados sobre tecidos e papel filtro/ Ricardo  
Vieira Regis Almeida Martins. – Rio de Janeiro:  
UFRJ/ Escola Politécnica, 2019.

VIII, 48 p.: il; 29,7 cm.

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/  
Curso de Engenharia Metalúrgica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 45-48.

1. Deposição química a vapor assistida por plasma. 2.  
Recobrimentos hidrofóbicos. 3. Separação água-óleo  
4. Caracterização de superfícies.

I. Camargo, Sérgio. II. Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia  
Metalúrgica. III. Estudo de recobrimentos hidrofóbicos de  
carbono fluorado depositados sobre tecidos e papel filtro.

## AGRADECIMENTOS

Aos amigos e colegas, obrigado por todo o apoio, pela boa companhia e pelos sorrisos compartilhados. É difícil de agradecer a todos aqui, principalmente quando vários individualmente merecem páginas de agradecimento inteiras só para eles. Posso pelo menos dedicar alguns parágrafos aos colegas que estiveram comigo nesse percurso.

Ana Beatriz Dantas, minha grande amiga e anja da guarda do primeiro período ao último, você merecia uma foto sua aqui! Desde os puxões de orelha que eu mereci, o material de estudo compartilhado, as dúvidas sanadas até ser a pessoa com quem eu sempre pude contar. Sou muito grato pela nossa amizade e por tudo.

Thais Torres - porque minha memória não é curta -, espero ainda te ver muito por aí! Agradeço por todo o tempo que passamos juntos rindo e reclamando da UFRJ, além do apoio nas matérias.

Nath Quintão, nem sei por onde começar e menos ainda por onde terminar. Mas tenho certeza que meus agradecimentos só terminam quando eu já estiver no caixão.

Igor Candido e Ilusca Janeiro, pais do drive da metalmat com quem eu tive a alegria de ter uma bela amizade. Não tem outra palavra: vocês são f\*das!

Filipe Viana, meu amigo e fonte de inspiração! Minha contagem de vezes que te agradei já está nas centenas e aqui vai mais uma!

Mathias Gregorio Tarquini, sou muito grato pela nossa amizade. Também te agradeço por eu sempre me sentir mais inteligente e responsável quando estou do seu lado \*insira emoticon de coração ou sticker apropriado\*.

Aos “Blástidores”, o melhor grupo que já passou pela UFRJ em toda a sua história, o mal maior caiu e nós não.

Ao prof. e orientador Sérgio Camargo, agradeço pelo exemplo que sempre foi como professor e profissional e pelo exemplo que sempre foi como pessoa. Tens minha consideração e admiração, fostes uma inspiração.

Aos professores Rossana Thiré, Marcelo Mansur, Giselle Mattos F. Bastian, J. Payão, Rafaella Martins, Leonardo Salles e Adriana Cunha; vocês, mesmo que sem querer, conseguem nutrir boas memórias e nostalgia em todos nós alunos mesmo no meio de incontáveis obstáculos e decepções na graduação. Me sinto privilegiado por ter sido vossso aluno.

Ao caro leitor que lê essa página, tenha uma boa leitura. Um lembrete de que a gratidão é uma das formas mais intensas de felicidade.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

## ESTUDO DE RECOBRIMENTOS HIDROFÓBICOS DE CARBONO FLUORADO DEPOSITADOS SOBRE TECIDOS E PAPEL FILTRO

Ricardo Vieira Regis De Almeida Martins

Maio/2019

Orientador: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Curso: Engenharia Metalúrgica

Esse trabalho foi motivado pelo problema ambiental causado pelos derramamentos de petróleo em corpos de água, o qual a área acadêmica responde buscando o desenvolvimento de técnicas efetivas para a separação de água-óleo de baixo custo e energeticamente eficientes. No presente trabalho, com o objetivo de produzir filtros com propriedades hidrofóbicas, foi aplicada a deposição química a vapor assistida por plasma com gases hidrocarbonetos e fluorocarbonos em diferentes superfícies, como: malha de poliéster, algodão tricoline e papel filtro. As medidas de ângulo de contato revelam que todas as amostras confeccionadas são hidrofóbicas e variando tanto os substratos como os gases precursores obtêm-se ângulos de contato distintos. As morfologias dos depósitos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e são notáveis as mudanças em escala nanométrica que ocorrem na morfologia das fibras. Foram realizados testes de permeação dos substratos pelos líquidos de interesse comprovando que as amostras realizam filtração seletiva com auxílio de agitação. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier com a técnica de reflexão total atenuada demonstra que o tratamento produz radicais C-F<sub>n</sub>, onde n = 1, 2, 3, nas amostras, os quais ocorrem para o poliéster preferencialmente no anél aromático.

*Palavras-chave: Deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD), recobrimentos hidrofóbicos, separação água-óleo, caracterização de superfícies.*

Abstract of undergraduate project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

STUDY OF HYDROPHOBIC FLUORINATED CARBON COATINGS  
DEPOSITED ON FABRICS AND FILTER PAPER

Ricardo Vieira Regis De Almeida Martins

May/2019

Advisor: Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr.

Course: Metallurgical Engineering

This work was motivated by the world-wide environmental problem caused by the oil-spills in bodies of water, which the academic area answers by pursuing the development of effective low-cost and energy efficient technics of water-oil separation. In this work, with the aim of producing filters with hydrophobic properties, it was applied the plasma enhanced chemical vapor deposition with hydrocarbon and fluorocarbon gases on different surfaces as polyester mesh, tricoline cotton and filter paper. The water contact angle measures reveal that all the created samples are hydrophobic and by varying both the substrates and the precursor gases we obtain distinct contact angles. The morphologies of the deposits were evaluated by scanning electron microscopy and the nano scale changes that occur on the fiber morphology are noticeable. Permeation tests of the substrates were realized on the liquids of interest, testifying that the samples accomplish membrane separation with the aid of agitation. The attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy demonstrates that the treatment generates C-F<sub>n</sub> radicals, where n = 1, 2, 3, on the samples, which occur preferably on the aromatic ring to the polyester.

*Keywords: Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), hydrophobic coatings, water-oil separation, surfaces characterization.*

## SUMÁRIO

1.	Introdução .....	1
2.	Revisão Bibliográfica .....	2
2.1	Tensão Superficial .....	2
2.2	Hidrofobicidade .....	4
2.3	Deposição rf-PECVD .....	5
2.4	Diamond-Like-Carbon (DLC) .....	6
2.5	Hidrofobização via PECVD de Filmes de Carbono Fluorado .....	7
2.6	Tecidos Hidrofóbicos .....	8
2.7	Separação água-óleo .....	9
2.7.1	Oil-Skimmers .....	10
2.7.2	Queima localizada (In-situ burning) .....	10
2.7.3	Absorção seletiva .....	10
2.7.4	Filtração seletiva .....	11
2.7.5	Dispersantes químicos .....	11
3.	Materiais e Métodos .....	11
4.	Resultados e Discussão .....	14
4.1	Microscopia Óptica .....	14
4.2	Ângulos de contato e análise de variância .....	15
4.3	Tempos de permeação .....	18
4.4	Microscopia eletrônica de varredura .....	19
4.5	espectroscopia de infravermelho .....	21
4.6	Ângulos de contato e análise de variância – amostras pós-envelhecimento .....	29
4.7	Microscopia eletrônica de varredura das amostras pós-envelhecimento ..	32
4.8	Espectroscopia de infravermelho das amostras Pós-envelhecimento .....	36
5.	Conclusões .....	43

6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	43
7.	Referências .....	45

# 1. INTRODUÇÃO

Derramamentos de óleo em corpos de água são considerados um dos maiores problemas para o meio ambiente, podendo ocorrer de plataformas petrolíferas, refinarias de petróleo, rejeitos industriais, dentre outros, causando impacto severo no ecossistema marinho e indiretamente aos seres humanos pelo consumo de peixes e outros. A recuperação de um ecossistema de um derramamento de óleo pode demorar muitos anos. Além disso, a produção e consumo de óleo e petróleo tem crescido mundialmente nos últimos anos, assim aumentando o risco de ocorrência de mais incidentes do tipo [1].

Atualmente, as técnicas de separação água-óleo ainda estão em desenvolvimento. Elas enfrentam problemas como baixa eficiência energética, processos de fabricação complexos e de alto custo, dificuldade de produção em escala industrial e a maioria das superfícies hidrofóbicas produzidas possuem baixa durabilidade quando expostas a ambientes de alta temperatura, luz forte, forças mecânicas externas ou substâncias corrosivas [2]. Uma das técnicas mais promissoras para a separação de água-óleo é a filtração seletiva.

Nesse trabalho, utilizou-se a deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) com os substratos no anodo com dois gases, um hidrocarboneto e outro hidrocarboneto fluorado (ou fluorocarbono) em superfícies de diferentes materiais simples como: malha de poliéster, algodão tricoline e papel filtro. Com isso, esse trabalho pretendeu formar substratos hidrofóbicos de baixo custo maleáveis e com potencial para a filtração seletiva do óleo em emulsões água-óleo, determinar experimentalmente sua hidrofobicidade com medições de ângulo de contato com a água, sua capacidade de realizar separação seletiva de água e óleo via testes de permeação, sua resistência a imersão em água e em soluções água e sabão por longos períodos de tempo, caracterizar sua morfologia via microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e comparar os resultados obtidos para cada variação e após o envelhecimento das amostras.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 TENSÃO SUPERFICIAL

Para qualquer material, os átomos de sua rede cristalina (metais e cerâmicos) ou de suas moléculas (polímeros) tem suas ligações químicas satisfeitas. Porém, nas superfícies do material encontram-se átomos com ligações incompletas ou forças intermoleculares insatisfeitas, o que resulta em excesso de energia e instabilidade. Denominamos essa energia de energia superficial, e por unidade de área temos a tensão superficial (energia/m<sup>2</sup>) normalmente representada pela letra  $\gamma$ . Quanto mais cargas superficiais insatisfeitas um material apresenta, maior será a sua tensão superficial.

A tensão superficial entre dois materiais em contato cresce conforme o tipo de ligação, apolar ou polar, entre eles difere. Quanto maior a divergência, mais essas superfícies são incapazes de acomodar as cargas ou ligações incompletas presentes na outra. Pode-se concluir que as superfícies de contato entre materiais polares e materiais apolares têm alta energia superficial, enquanto a superfície entre dois materiais polares (de alta energia de superfície) ou dois materiais apolares (de baixa energia de superfície) tem suas cargas superficiais relativamente satisfeitas, logo, baixa energia superficial.

A tendência de um líquido molhar uma superfície sólida é chamada de molhabilidade, a qual depende da energia superficial líquido-sólido e da topografia da superfície. O ângulo de contato é o principal parâmetro de medição da molhabilidade de um material. O ângulo de contato, para superfícies idealmente lisas, se relaciona com às tensões superficiais como descrito na equação de Young (1) [3] :

$$\gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_l \cos \theta_c = 0 \quad (1)$$

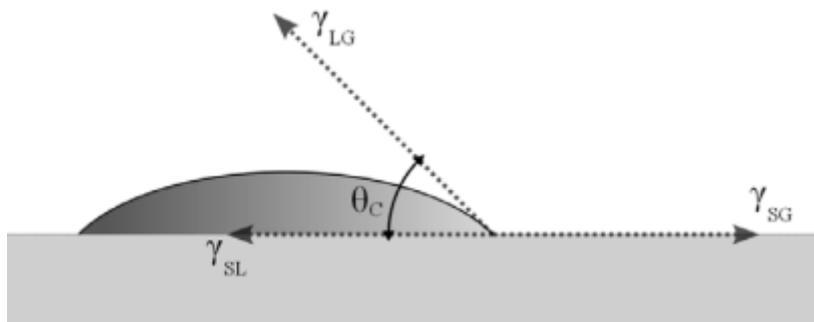


Figura 1: sistema superfície sólida, água e ar esquematizando o ângulo de contato formado entre a água e o sólido ou ângulo de young,  $\theta_c$ , onde  $\gamma_s$  é a tensão superficial sólido-ar,  $\gamma_{sl}$  é a tensão superficial sólido-líquido e  $\gamma_l$  é a tensão superficial líquido-ar.

A relação entre o ângulo de contato e a energia superficial para superfícies rugosas é descrito por duas equações. A equação de Wenzel (2) descreve a situação na qual o líquido penetra na rugosidade da superfície, e a equação de Cassie e Baxter (3) na qual há bolhas de ar retidas nas rugosidades da superfície, cuja área interior não está inteiramente em contato com o líquido [3].

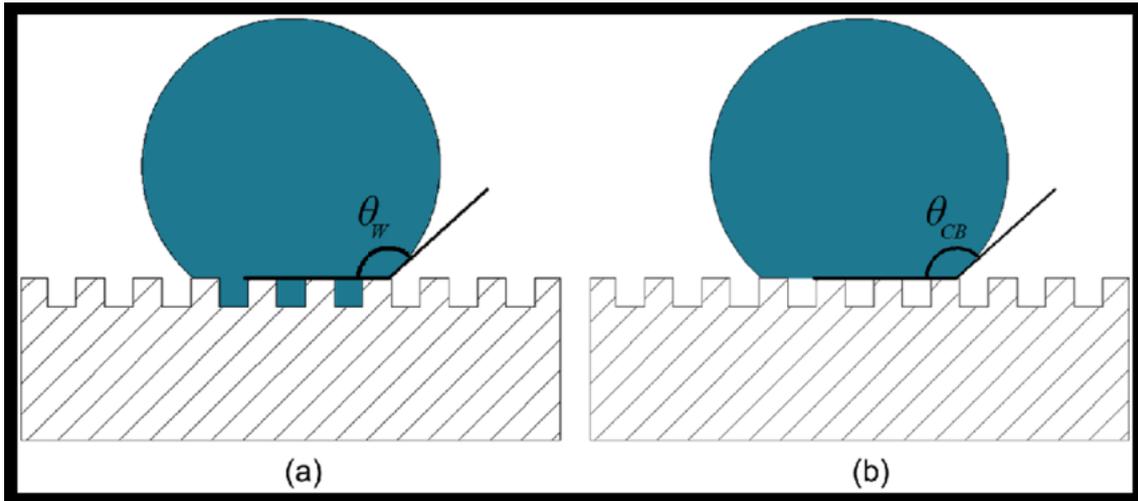


Figura 2: Representação esquemática do modelo de Wenzel (a) e do modelo de Cassie e Baxter (b). [4]

$$\cos\theta_w = R \cdot \cos\theta_y \quad (2)$$

Onde  $\theta_y$  é ângulo de contato do modelo de Young e  $R$  é a taxa de rugosidade da superfície, que é igual a área real da superfície molhada pelo líquido dividida pela área aparente ou nominal da superfície molhada.

$$\cos\theta_{cb} = R_f F \cos\theta_y + F - 1 \quad (3)$$

Onde  $\theta_y$  é ângulo de contato do modelo de Young,  $\theta_{cb}$  é o ângulo de contato aparente,  $R_f$  é a taxa de rugosidade da superfície e  $F$  a fração da área aparente da superfície que compartilha superfície de contato com o líquido. Observa-se que quando  $R_f = R$  e  $F = 1$ , a fórmula se torna idêntica à equação de Wenzel [5].

Ambas as equações de Wenzel e Cassie e Baxter demonstram a importância da rugosidade na molhabilidade de um sólido e na medição de energia superficial de materiais.

Outra medida de ângulo de contato é o ângulo de escorregamento (sliding angle), que mede a inclinação necessária em graus para que a gota escorregue.

Hoje, são aplicadas muitas técnicas de alteração de afinidade química e de topografia com o intuito de influenciar a molhabilidade. Alguns exemplos são a incorporação de silício [6],[7], fluoração [8], [9], recobrimento com carbon diamond-like-carbon (DLC)[10], dentre outros, muitos visando inclusive o controle da micro e nanoestruturação da superfície do substrato.

## **2.2 HIDROFOBICIDADE**

A hidrofobicidade indica a propriedade da superfície de um material evitar estar em contato com a água caso seja possível o contato com outro meio. Tornar uma superfície hidrofóbica significa diminuir a sua molhabilidade com a água, que é análogo a aumentar seu ângulo de contato com a mesma. Esse efeito é explicado pela tensão superficial elevada entre o material hidrofóbico e a água. Logo, na presença de outro(s) meio(s) com o(s) qual(is) o sólido possa formar superfície de contato, como o ar atmosférico, o equilíbrio termodinâmico envolvendo os três elementos desfavorece a formação de superfície entre o substrato hidrofóbico e a água.

Se o ângulo de contato for menor que  $90^\circ$ , a superfície é dita hidrofílica e se o ângulo de contato for maior que  $90^\circ$ , a superfície é dita hidrofóbica. O caso extremo da hidrofobicidade, que ocorre quando o ângulo de contato é maior do que  $150^\circ$  e o ângulo de escorregamento é menos que  $10^\circ$ , caracteriza a superfície como superhidrofóbica. O extremo contrário ocorre quando o ângulo de contato é menor do que  $5^\circ$ , o que caracteriza a superfície como superhidrofílica. A nomenclatura é análoga para os demais líquidos, como o óleo.

A formação de uma superfície hidrofóbica geralmente consiste de dois estágios. Inicialmente, a fabricação artificial de rugosidade em nano escala, cuja importância foi ressaltada pelas fórmulas de Wenzel (2) e Cassie e Baxter (3). Em segundo lugar, a modificação da superfície resultante visando a redução de sua energia superficial, análogo a aumentar sua tensão superficial com a água. Diversas técnicas foram criadas ou adaptadas para realizar individualmente esses dois estágios, como métodos eletroquímicos, hidrotérmicos, baseados em spray e na deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD) [11].

### 2.3 DEPOSIÇÃO RF-PECVD

A deposição química a vapor (CVD) consiste de posicionar o substrato a ser recoberto numa câmara a gás, aquecê-lo até alcançar a temperatura desejada e iniciar o fluxo de gás precursor. Com o substrato a altas temperaturas, as moléculas de gás que entram em contato com sua superfície alcançam a energia de ativação necessária para reagirem quimicamente produzindo o filme. A função dessas altas temperaturas na técnica CVD é fornecer a energia de ativação para quebrar as ligações químicas das moléculas de gás, tornando-as reativas. Os subprodutos da reação são carregados pelo fluxo contínuo do do gás, que faz a manutenção do processo.

Já a deposição química a vapor reforçada por plasma (PECVD) substitui o aquecimento do substrato pela aplicação de plasma. A técnica rf-PECVD consiste na abertura do plasma a partir de um campo elétrico alternado induzido por rádio frequência. A alternância desse campo arranca elétrons das moléculas do gás precursor, que parcialmente são reabsorvidos com emissão de fótons via efeito fotoelétrico, e causa movimentação das cargas entre os eletrodos (sem permitir o acúmulo de cargas mesmo para substratos dielétricos). Essa movimentação provoca choques de cargas aceleradas entre si ou dessas com espécies neutras, causando dissociação por impacto das moléculas [12]. Isso produz a dissociação e ionização dos radicais do gás precursor na câmara do reator, cumprindo a mesma função das altas temperaturas na técnica CVD. O movimento das cargas também promove colisões e adesões entre os radicais e o substrato, formando progressivamente o filme. Novamente, o fluxo contínuo de entrada de gás precursor na câmara renova as moléculas, radicais e faz a manutenção do plasma.

Podem também ser realizados pré-tratamentos de plasma para alterar a topografia do substrato antes da deposição. Mezzi et al [10] conseguiram um aumento da rugosidade superficial de filmes hidrocarbonos de 43,4 nm para 52,7 nm utilizando os efeitos do pré-tratamento de plasma de oxigênio em deposições PECVD.

O uso da técnica rf-PECVD permite realizar deposições sem alterar as propriedades iniciais dos substratos e permite versatilidade das propriedades dos filmes formados pela variação de parâmetros do processo [13], [14]. Seus usos vão desde a produção de filmes amorfos com ótimas propriedades tribológicas até filmes poliméricos com características anti-adesivas, é o método mais utilizado para deposição de recobrimentos a base de carbono e flúor. A deposição rf-PECVD se apresenta como

a técnica mais propícia para produção em escala industrial devido à sua possibilidade de recobrir grandes superfícies e às altas taxas de deposição que podem ser atingidas [15], [16].

## 2.4 DIAMOND-LIKE CARBON (DLC)

Ao realizar rf-PECVD com substratos no catodo com gases precursores a base de carbono, como alcanos, produz-se uma rede amorfa de carbono hibridizados  $sp^3$  e uma minoria de carbonos hibridizados  $sp^2$  com pouca presença de hidrogênio. A configuração de orbitais  $sp^3$  é a mesma configuração do diamante, forma alotrópica cristalina do carbono no qual ele forma forte ligações  $\sigma$  (sigma) com os átomos adjacentes. Essas ligações são responsáveis pela alta resistência mecânica do diamante, a maior de todos os sólidos [17]. Essa rede amorfa é denominada de diamond-like carbon (DLC) e possui módulo elástico e dureza que pode chegar até 90 % dos valores dos mesmos para o diamante, excelentes propriedades tribológicas, estabilidade química e resistência à corrosão, hidrofobicidade, alta aderência, biocompatibilidade, transparência, propriedades semi-condutoras, dentre outros [13][18][19].

A hibridização  $sp^2$  é característica do grafita, outra forma alotrópica do carbono. Os carbonos com hibridização  $sp^2$  formam ligações  $\sigma$  em um plano e fracas ligações  $\pi$  perpendiculars ao plano que os ligam aos demais planos paralelos da grafita. Existem várias estruturas amorfas do carbono DLC, e dependendo de suas frações de hibridizações  $sp^3$  e  $sp^2$  e da aplicação ou não de elementos introduzidos pode-se maximizar as propriedades desejadas. Essas características aliadas ao custo de produção muito inferior ao do diamante permitem o DLC ser utilizado em inúmeras aplicações.

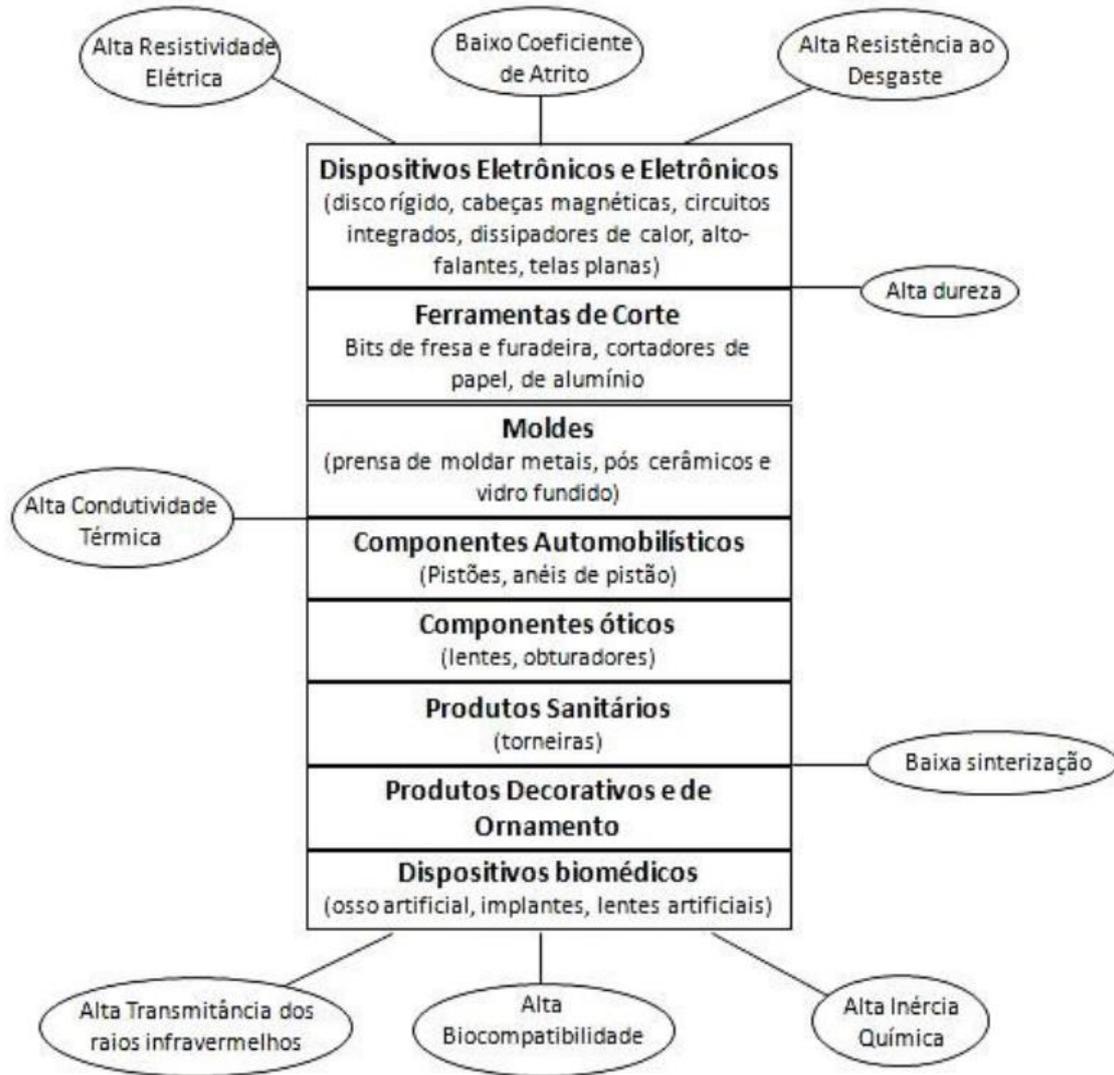


Figura 3: Propriedades e aplicações do DLC [20].

## 2.5 HIDROFOBIZAÇÃO VIA PECVD DE FILMES DE CARBONO FLUORADO

Sabe-se que a incorporação de flúor ao filme DLC, que dá origem a um material referido como DLC-F, ou a filmes de carbono fluorados aprimora as propriedades superficiais do filme diminuindo sua energia de superfície, logo tornando-a hidrofóbica.

Pela alta eletronegatividade do átomo de flúor, esperaria-se que a ligação C-F se configuraria como uma ligação covalente com caráter polar. Contudo, a ligação se demonstra altamente apolar na prática. Isso é explicado pela ligação entre os dois átomos ser altamente autossuficiente e, portanto, a nuvem eletrônica da ligação permanece contida entre os átomos dando à ligação uma característica fortemente apolar. Além disso, a alta eletronegatividade do flúor, que o torna mais reativo,

incentiva o decréscimo de grupos de carbono grafítico  $sp^2$  no filme ao se ligarem ao flúor. A perda de ligações  $\pi$  significa uma redução do número de elétrons livres na cadeira carbônica, tornando-a mais apolar [21]. Pela rejeição de cargas apolar e polar, anteriormente descrita na sessão sobre energia superficial, a deposição de um filme composto de ligações  $C-F_n$ , onde  $n = 2, 3$ , torna a amostra ou intensifica sua propriedade hidrofóbica. Experimentalmente foi concluído que o comportamento do ângulo de contato de filmes carbono fluorados depende da presença de estruturas químicas  $C-F_2$  e  $C-F_3$ , sendo  $C-F$  não significativa [22], [23]. Uma vez comprovado que não se pode depositar filmes utilizando somente gás precursor  $CF_4$  [24], tornou-se normal a utilização de hidro-fluorcarbonos ou uma mistura de hidrocarbonos e fluorcarbonos. Gases  $CH_4$ ,  $CF_4$  e  $C_2H_2$  são amplamente utilizados [25].

Quando se utiliza PECVD com substratos no catodo com gases precursores carbono fluorados produz-se o material DLC-F, citado anteriormente. Aumentos percentuais da quantidade de flúor na amostra intensificam a propriedade hidrofóbica do filme. Por exemplo, Butter et al. [25] elevaram o ângulo de contato de carbono amorfo de  $65^\circ$  para valores próximos de  $100^\circ$  adicionando  $CF_4$  como gás precursor. Contudo, isso ocorre em detrimento de suas propriedades mecânicas, pois sua presença resulta numa conversão da estrutura do carbono amorfo DLC para a estrutura grafítica [12]. Bendavid et al. [26] reduziram a tensão de compressão e dureza de filmes DLC pela metade com a incorporação de 20,7 % (em átomos) de flúor ao filme. Apesar disso, o substrato produzido ainda retém dureza e resistência consideráveis. Alternativamente, ao realizar deposição com os substratos no anodo não há a formação de DLC, mas de carbono amorfo hidrogenado. Isso ocorre pois esse eletrodo permanece aterrado, voltagem zero, e logo não possui potencial de auto-polarização (self-bias) e os radicais dissassociados e íons que incidem em sua superfície possuem menor energia de colisão. Nessa alternativa há perda ainda maior das propriedades mecânicas do filme o que é uma opção apreciável para evitar que o filme, caso depositado em substratos maleáveis como tecidos, sofra fragmentação e deslocamento.

## **2.6 TECIDOS HIDROFÓBICOS**

A demanda pelo uso de tecidos extremamente hidrofóbicos e hidrofílicos tem chamado atenção na comunidade científica nos últimos vinte anos. Tecidos superhidrofóbicos tem potencial para diversas aplicações como aparatos a prova d'água

e/ou auto-limpantes, adsorção de água, propriedades bioativas [18] e separação de água-óleo [11].

Todas as técnicas descritas anteriormente para controlar a molhabilidade, para tornar superfícies hidrofóbicas, além da utilização de PECVD com uma enorme gama de gases precursores podem ser utilizadas para a produção de tecidos hidrofóbicos.

Zhang et al. [2] produziram tecidos de algodão superhidrofóbicos superoleofílicos que realizam absorção seletiva de óleo em emulsões água-óleo com eficiências de separação de até 97,8 %. Os mesmos podem ser reutilizados por mais de 30 ciclos. Mezzi et al. [10] utilizaram PECVD para produzir substratos hidrofóbicos de DLC/algodão com pré-tratamento de plasma de oxigênio e obtiveram ângulos de contato com a água de 146 °. Após vinte ciclos de lavagem, esses substratos ainda mantinham ângulos de contato superiores a 135 °. Apesar desses resultados aparentemente promissores em relação a durabilidades dos tecidos, os presentes métodos ainda não conseguem cumprir o desafio de produzir amostras têxteis com recobrimentos hidrofóbicos estáveis e duráveis quando expostos a ambientes de alta temperatura, luz forte, forças mecânicas externas ou substâncias corrosivas [2].

## **2.7 SEPARAÇÃO ÁGUA-ÓLEO**

A separação de emulsões água-óleo tem tido peso na comunidade científica nos últimos anos devido aos recentes derramamentos de óleo em corpos d'água. Como dito anteriormente, a produção e consumo de óleo e petróleo tem crescido mundialmente nos últimos anos, o que aumenta o risco da reincidência desses incidentes [1]. Os derramamentos de óleo causam grandes impactos em organismos marinhos, ecossistemas próximos e ao ser humano. A recuperação de um ecossistema de um derramamento de óleo pode demorar muitos anos. Dessa forma, o desenvolvimento de técnicas efetivas para a separação de água-óleo tem sido pesquisado em escala global.

Ao ocorrer um derramamento de óleo, a primeira medida é a contenção do óleo com bóias, o que é possível devido a menor densidade do óleo em relação à água que o mantém na superfície do oceano. Em seguida se encontra-se o verdadeiro desafio, retirar o óleo do ambiente marinho. Das soluções mais empregadas para esse problema: Oil-Skimmers [27], In-situ burning, dispersantes químicos [28], absorção seletiva [29] e filtração seletiva [30], a filtração seletiva é considerada a mais facilmente aplicável, pragmática e de menor consumo energético [31],[32],[33]. As superfícies

superhidrofóbicas superoleofílicas recentemente emergiram como as candidatas ideais para a separação água-óleo por sua altíssima seletividade, capacidade de separação e relativamente boa reciclabilidade [2].

### **2.7.1 Oil-skimmers**

Oil-skimmers são estruturas flutuantes que fazem uso de uma estrutura rotatória de material oleofílico e hidrofóbico, geralmente polimérico, que entra em contato com a emulsão de água-óleo fazendo o óleo se adsorver em sua superfície. Essa estrutura em movimento cíclico é acoplada a uma bomba a vácuo a qual succiona o óleo dessa superfície e o bombeia para um reservatório, recuperando-o. Com a superfície novamente exposta, o oil-skimmer continua seu movimento cíclico podendo adsorver mais óleo. Contudo, a camada adsorvida de óleo é muito fina e, logo, a quantidade de óleo removida por ciclo é pequena. Assim, o processo requer longos períodos de tempo, sendo ineficiente. Além disso, a fabricação de Oil-Skimmers necessita condições complexas de processamento ou equipamento custoso como impressoras 3D [30].

### **2.7.2 Queima localizada (In-situ burning)**

In-situ burning consiste de queimar o óleo localizado na superfície. É uma solução rápida e pragmática, porém o óleo não é recuperado e são liberados gases nocivos em concentrações acima dos níveis de segurança aceitos pelas organizações ecológicas governamentais, que nada mais são do que poluição secundária [34].

### **2.7.3 Absorção seletiva**

Absorção seletiva consiste de utilizar um material poroso como esponjas e aerogels com características hidrofóbicas e oleofílicas intrínsecas ou adquiridas por tratamento para absorver o óleo em seu interior. As desvantagens do método são a necessidade de extrudar o óleo absorvido mecanicamente e a baixa capacidade de absorção, que se limita ao espaço dos poros, necessitando de uma quantidade em alta escala do material para remediar um derramamento de óleo [30]. Isso ocorre mesmo para aerogels, que podem armazenar até 900 vezes o peso deles ( $900\text{g g}^{-1}$ ) em óleo [29].

#### **2.7.4 Filtração seletiva**

A filtração seletiva consiste de uma membrana de permeação seletiva, pela qual os líquidos de interesse escoam e os demais são retidos. Ela tem sua capacidade de absorver limitada somente pelo tamanho do recipiente a qual for acoplada, não há necessidade de esforço mecânico para extrudar o óleo, é simples, pragmática, contínua e é uma medida de baixo requerimento energético. Como desvantagens, a confecção das membranas atualmente é de alto custo e sua reutilização é limitada. Apesar disso, a filtração seletiva é considerada o método mais efetivo e vantajoso para escalas industriais [33].

Uma variação do método de filtração seletiva é confeccionar o filtro na forma de um bote miniatura de fácil reutilização [35], o qual flutua sobre a mistura ou emulsão dos líquidos sendo permeado somente pelo líquido de interesse que fica retido em sua cavidade. Porém, sua confecção geralmente requer equipamento custoso e processamentos complexos [30].

#### **2.7.5 Dispersantes químicos**

A separação de água-óleo via dispersantes químicos consiste na aplicação de um agente surfactante, uma molécula heteropolar cuja parte polar se mantém em contato com a água e sua parte apolar com o óleo. Dessa forma, essa molécula surfactante engloba e segrega o óleo na emulsão, aumentando sua área de contato com a água e assim facilitando a ação de bactérias marinhas que consomem o óleo cru [28].

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Foram utilizados malha de poliéster, algodão tricoline o papel de filtro da marca Unifil faixa preta, com tamanhos de poros de 7 a 12 micrômetros. Inicialmente os tecidos foram limpos por um ultrassom Ultra Cleaner 1400 (Unique) com álcool isopropílico por 30 minutos e com jatos de água destilada. A deposição por PECVD foi realizada sobre apenas um dos lados da amostra utilizando os gases 1,1,1,2-tetrafluoretano, comercialmente conhecido como R-134A, e metano, com os substratos no anodo. Os principais parâmetros de deposição estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Principais parâmetros de deposição.

Potência de rádio frequência	20 watts
Frequência da fonte RF	13,56 MHz
Distância entre eletrodos	7,0 cm
Gases precursores	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> e CH <sub>4</sub>
Tempo de deposição	10 minutos
Temperatura do substrato	< 100°C

Foram adotadas duas diferentes proporções entre os gases: 100% de R-134A; e 50 % de R-134A e 50 % de metano. As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um goniômetro OCA20 (Dataphysics) com gotas de água destilada de 2 microlitros. Foram realizadas 10 medidas para cada superfície. A análise estatística dos dados foi realizada pelo teste de Tukey de significância honesta (HSD) com nível de significância de 0,05. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com sensor de elétrons secundários, voltagem de 10 a 20 kV em JSM-6460LV (Joel), todas as amostras foram metalizadas com ouro. A espectroscopia de infravermelho foi realizada com transformada de Fourier (FTIR), com comprimento de onda variando de 550 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup> em um equipamento Spectrum 100 (Perkin Elmer) empregando o modo de reflexão total atenuada (ATR) com profundidade de análise de até 5 micrometros para as amostras fluoradas de algodão e poliéster e para os substratos pré-tratamento.

Os testes de escoamento foram feitos com alíquotas de 10 ml de água e alíquotas de 10 ml de óleo de soja da marca 'Liza' e com uma emulsão de 5 ml de ambos que permaneceu 10 minutos em ultrassom Ultra Cleaner 1400 (Unique). Esses foram feitos para o substrato virgem, para o substrato já previamente forçado mecanicamente a se molhar com água via pressão e para o substrato previamente já molhado de óleo.

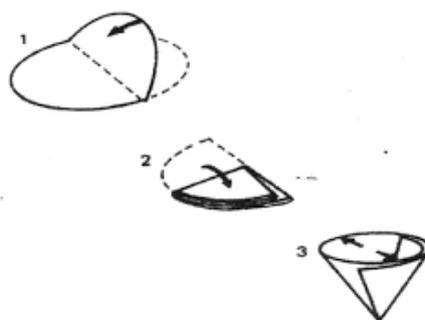


Figura 4 – Dobra dos substratos para o teste de permeação

As medidas de ângulo de contato, micrografias eletrônicas de varredura e análises de espectro FTIR foram refeitas para as amostras envelhecidas em placa de Petri sob ação temperatura e umidade ambiente por 22 meses. Separadamente disso, medidas de ângulo de contato foram realizadas para amostras novas após imersão em água destilada seguida de 6 meses de envelhecimento e após essas duas etapas seguidas de imersão em solução de água e sabão. Ambas as imersões duraram 24 horas. A solução de água e sabão era constituída por 100 ml de água e 1,5 ml de sabão líquido concentrado da marca 'Ariel'.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

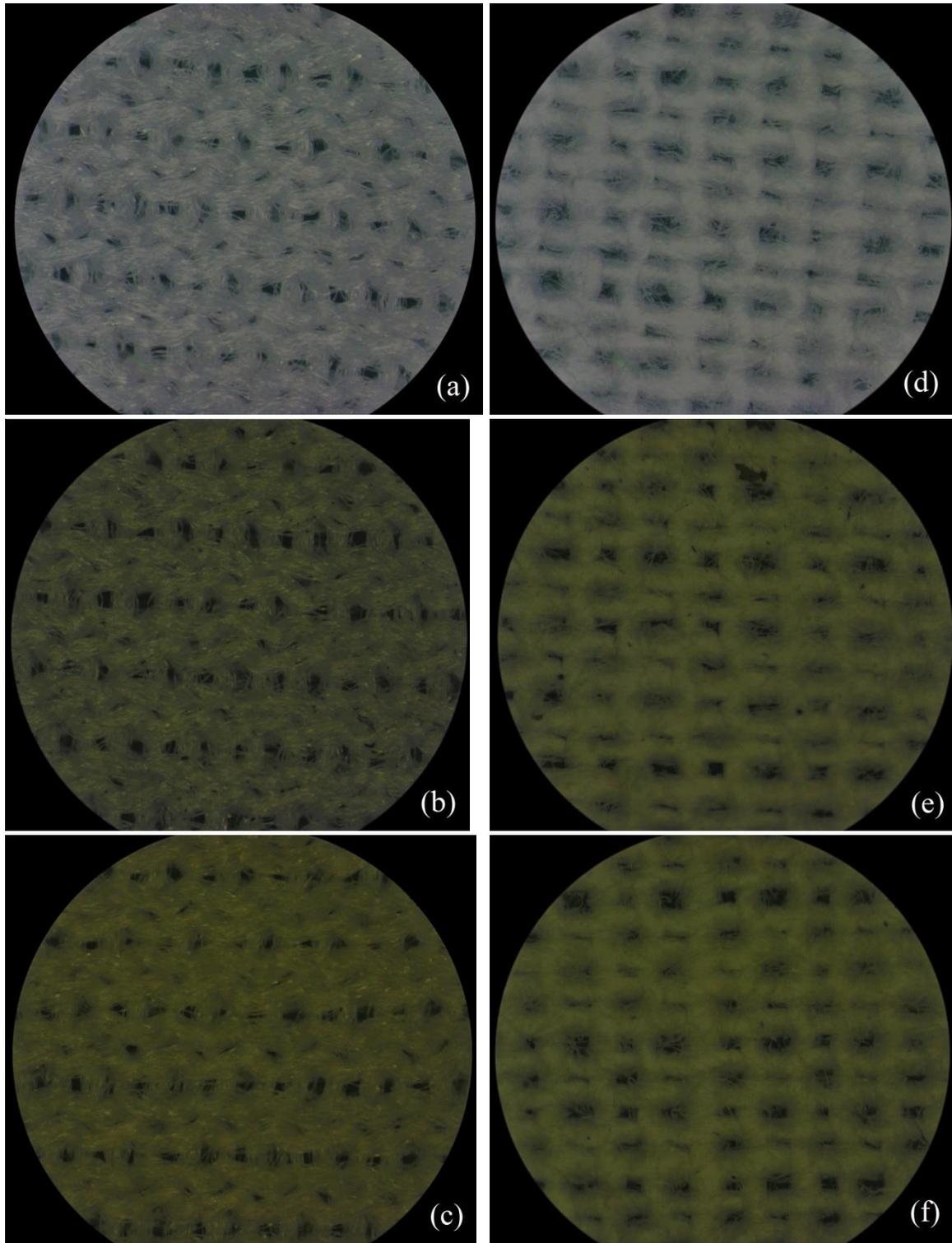


Figura 5: malha de poliéster (a esquerda): pura (a), tratada com a mistura de gases (b) e fluorada (c) e algodão tricolini (a direita): puro (d), tratado com a mistura de gases (e) e fluorado (f). Microscópio óptico. Brilho aumentado em 140 % e contraste em 100%.

O aspecto mais notável nos substratos pós-tratamento é sua coloração amarelada, a cor típica do filme de carbono fluorado. Essa é mais intensa nas amostras de gás fluorado, como esperado. Já, em ambas as amostras tratadas com a mistura de gases, figuras 5(b) e 5(d), observa-se que o filme criado sofreu fratura e delaminação, principalmente para o algodão. Isso ocorreu em menor intensidade para o algodão fluorado, mas não para o poliéster do mesmo tipo.

O aumento das imagens via microscópio óptico não foi suficiente para produzir imagens adequadas do papel filtro, que por esse motivo não está aqui representado. Contudo, obteve-se as mesmas faixas de coloração amarelada dos demais substratos para cada tipo de tratamento.

#### 4.2 ÂNGULOS DE CONTATO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA.

Enquanto o gás precursor R-134A incentiva ligações C-F<sub>n</sub>, n =1, 2, 3, na superfície da amostra, o gás precursor metano incentiva ligações C-H. Sabe-se que a ligação carbono-flúor é mais apropriada que a ligação C-H para tornar a superfície do substrato hidrofóbica [26][25], pois é mais apolar que a ligação carbono-hidrogênio. Contudo, é de interesse dessa pesquisa avaliar as variações obtidas do tratamento com gás 100 % fluorado para a mistura de gases 50 % fluorado e 50% metano.

Previamente ao tratamento de deposição, as superfícies dos materiais puros absorviam água imediatamente, sem haver tempo para medir seu ângulo de contato. Somente a malha de poliéster (P) mantinha um ângulo de contato com a água, de aproximadamente 122 ° em alguns de sua superfície pontos antes de absorver completamente a gota.

Tabela 2: Média e desvio padrão dos ângulos de contato (°) obtidos das amostras frente e verso.  
A notação '50 - 50 %' refere-se ao tratamento com a mistura de gases.

Amostras	Média ± desvio padrão (°)
Poliéster fluorado frente	139,4 ± 2,3
Poliéster fluorado verso	136,0 ± 1,7
Poliéster 50 - 50 % frente	131,5 ± 2,1
Poliéster 50 - 50 % verso	132,1 ± 1,5
Algodão tricoline fluorado frente	141,1 ± 2,4
Algodão tricoline fluorado verso	139,4 ± 2,8
Algodão tricoline 50 - 50 % frente	136,4 ± 2,4
Algodão tricoline 50 - 50 % verso	133,3 ± 2,0
Papel filtro fluorado frente	130,3 ± 1,8
Papel filtro fluorado verso	132,0 ± 2,1
Papel filtro 50 - 50 % frente	128,3 ± 2,1
Papel filtro 50 - 50 % verso	127,9 ± 4,3

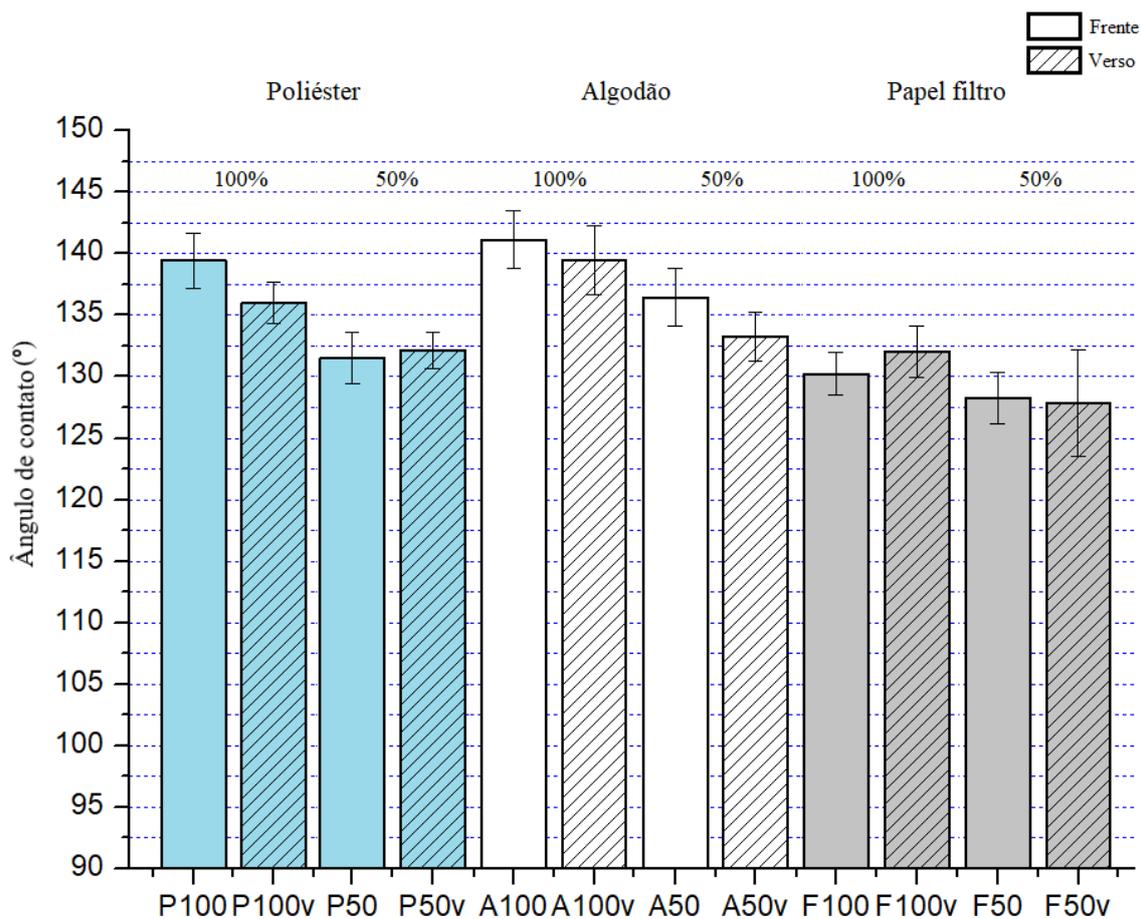


Figura 6 – Ângulo de contato das amostras de poliéster, algodão e papel filtro (P, A e F respectivamente) obtidas após tratamento a plasma com proporção de gases 50% R-134A e 50% metano ('50') e 100% R-134A ('100'), frente e verso ('v').

Ao observar a figura 6, é perceptível que ambas as proporções de gás precursor tornaram a amostra hidrofóbica e que, de forma geral, a amostra de algodão apresentou os maiores ângulos. Isso ocorreu mesmo sendo o poliéster o material mais hidrofóbico inicialmente, o que indica a importância da interação substrato-filme. Os substratos com gás precursor R-134A puro obtiveram maior ângulo de contato como esperado.

A hidrofobização do verso dos substratos é oportuna, pois pode-se obter a característica hidrofóbica a partir do método utilizado nos dois lados do substrato em um único tratamento e sem mudanças da coloração do verso.

Na produção convencional de papel e papel filtro a umidade é removida principalmente por uma única superfície da folha, o que tem potencial de produzir uma folha com duas superfícies cuja composição e microestrutura diferem. Essas diferenças estruturais podem resultar em diferentes propriedades de absorção de líquido [36], o que pode justificar o verso do papel filtro fluorado, não exposto ao plasma durante o tratamento, ser mais hidrofóbico que a face frontal.

Tabela 3 – Análise de variância pelo teste de Tukey de significância honesta (HSD) com nível de significância de 0,05. ‘100’ se refere ao gás R-134A puro, ‘50’ à mistura de 50% do gás metano e 50% do R-134A e ‘v’ ao verso da amostra. ‘\*’ indica às amostras que apresentam diferença estatisticamente significativa.

Amostras analisadas	Diferença da média (°)
<b>Poliéster 100 x Poliéster 50</b>	7,9*
<b>Algodão 100 x Algodão 50</b>	4,7*
<b>Papel filtro 100 x Papel filtro 50</b>	2,0*
<b>Poliéster 100 frente x Poliéster 100 verso</b>	3,5*
<b>Algodão 100 frente x Algodão 100 verso</b>	1,7
<b>Papel filtro 100 frente x Papel filtro 100 verso</b>	1,8
<b>Poliéster 50 frente x Poliéster 50 verso</b>	0,6
<b>Algodão 50 frente x Algodão 50 verso</b>	3,2*
<b>Papel filtro 50 frente x Papel filtro 50 verso</b>	0,4
<b>Poliéster 100 x Algodão 100</b>	1,7
<b>Poliéster 100 x Papel filtro 100</b>	9,2*
<b>Algodão 100 x Papel filtro 100</b>	10,9*
<b>Poliéster 50 x Algodão 50</b>	4,9*
<b>Poliéster 50 x Papel filtro 50</b>	3,3*
<b>Algodão 50 x Papel filtro 50</b>	8,2*

Embora em alguns casos a variação da superfície ou tipo de filme não tenha influenciado significativamente o valor do ângulo de contato, no geral os resultados mostram que tanto a superfície quanto o gás utilizado são parâmetros estatisticamente importantes.

Com base no teste de significância honesta, houve casos nos quais a frente e o verso dos materiais não apresentam diferença estatisticamente significativa apesar de somente um dos lados ser exposto ao plasma durante o tratamento. Isso ocorreu independentemente de só a frente dos substratos exposta ao plasma ter mudado de coloração, demonstrando que a coloração não é um parâmetro de avaliação da hidrofobicidade da superfície. Ressalta-se que o tamanho de poros da malha de poliéster e de algodão são macroscópicos, visíveis ao olho nu, e o tamanho dos poros do papel filtro é de 7 a 12 nm. Apesar disso, há substratos de papel filtro com seu verso estatisticamente indiferenciável de sua frente.

Além disso, percebe-se que todos os substratos tratados com gás fluorado são significativamente diferentes de seus pares tratados com a mistura de gases.

Como o papel filtro é o substrato invariavelmente menos hidrofóbico, logo, menos propício para a função de separar água e óleo por filtração seletiva, não foi posteriormente testado no teste de permeação e via espectroscopia no infravermelho.

### 4.3 TEMPOS DE PERMEAÇÃO

Tabela 4: tempos de permeação de poliéster e algodão por alíquotas de 10 ml de água ou 10 ml de óleo. Substratos puros ou fluorados, secos ou previamente molhados com óleo ou água.

Substratos	Tempo de permeação (s):	
	Água	Óleo
Poliéster		
Poliéster puro	2,3	36
Poliéster + água	0,9	57
Poliéster + óleo	Requer agitação	37
Poliéster fluorado	Não permeia	44
Poliéster fluorado + água	Não permeia	Requer agitação
Poliéster fluorado + óleo	Não permeia	46
Algodão		
Algodão puro	1,6	45
Algodão + água	1,2	Requer agitação
Algodão + óleo	2,6	47
Algodão fluorado	Não permeia	56
Algodão fluorado + água	Não permeia	Requer agitação
Algodão fluorado + óleo	Não permeia	60

O teste foi realizado somente para os substratos de algodão e de poliéster de filme 100% fluorado, que apresentavam maior hidrofobicidade que as demais variações. Esse teste demonstra que sem a aplicação de uma pressão considerável a água não permeia os substratos. Para molhar previamente os substratos fluorados com água era necessária a aplicação de pressão via jatos d'água. Ao realizar o teste com a emulsão de água e óleo era necessária agitação para que a permeação ocorresse, por isso o tempo desses testes não foi registrado. Ao fim do experimento, observa-se que somente óleo permeia o substrato e no filtro fica retida uma emulsão de água e óleo com teor visivelmente menor de óleo, enquanto no passante de óleo não se observa a presença macroscópica de água. Apesar do alto tempo requerido para a permeação das amostras por óleo, ressalta-se que elas estavam dobradas sobre si para se fixarem no funil. Os tempos de permeação seriam diminuídos para a permeação de uma única camada da amostra.

Quando o substrato é previamente molhado com água, a passagem do óleo é dificultada e requer agitação para ocorrer assim como para a emulsão. Nota-se que após a primeira passagem de óleo por um substrato virgem, as passagens de óleo seguintes são mais demoradas. Pode-se inferir que isso seja causado pelo acúmulo de camadas de óleo ligadas ao substrato dificultando o fluxo de mais líquido.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

É notável a mudança em escala nanométrica que ocorre na morfologia das fibras pós-tratamento, que pode ser responsável pela hidrofobicidade adquirida.

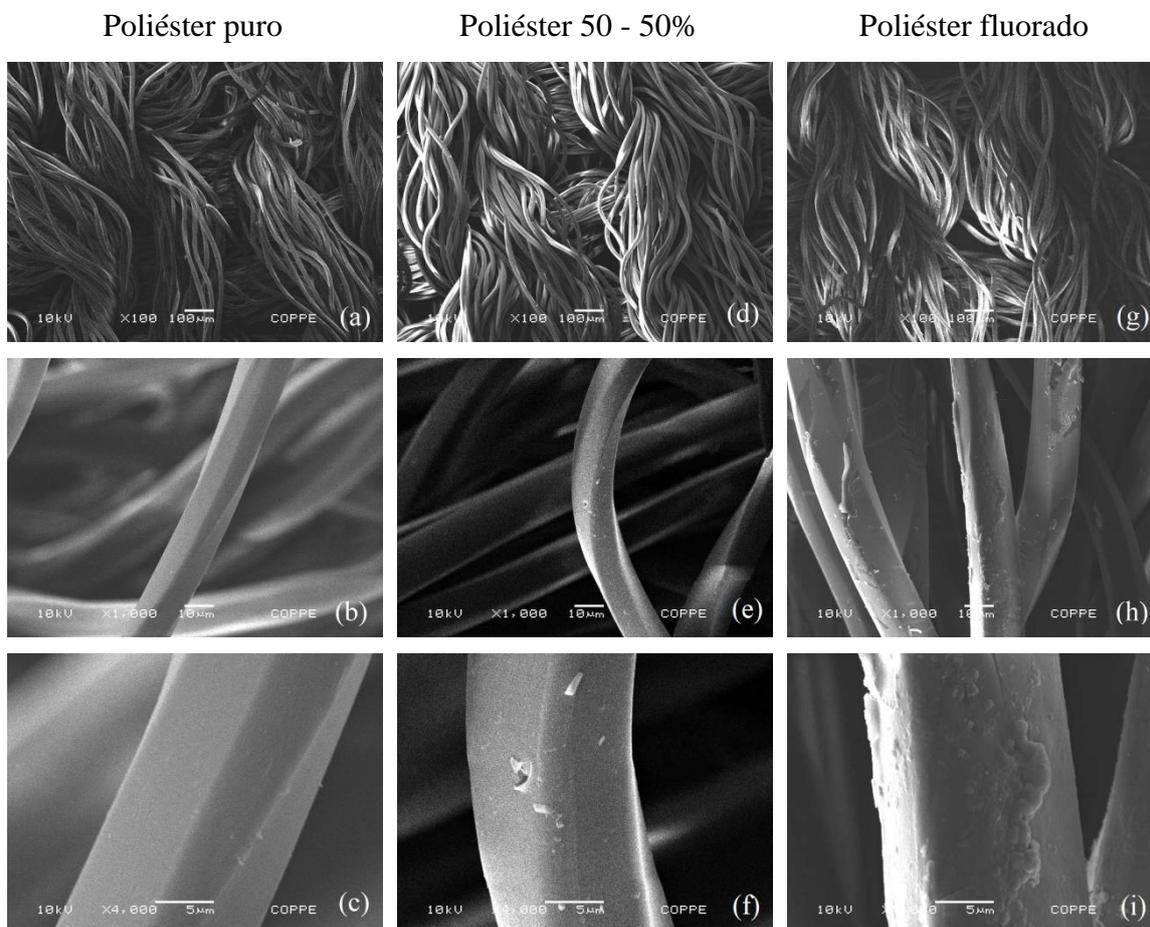


Figura 7: Poliéster puro (coluna esquerda), poliéster tratado com a mistura de gases (Poliéster 50 - 50%, coluna central) e tratado com gás fluorado (coluna direita). Microscopia eletrônica de varredura.

A rugosidade das fibras do poliéster não pôde ser observada via MEV, o que pode ser devido à ação conjunta da baixa condutividade do poliéster, mesmo após metalização de sua superfície, aliada à uma possível rugosidade em nanoescala das fibras em questão. Apesar disso, observa-se no poliéster 50 - 50 %, figuras 7 (d), (e) e (f), que houve a produção de filme sobre a fibra. E, no poliéster fluorado, figuras 7 (g), (h) e (i), o filme forma protuberâncias amorfas de escala micrométrica.

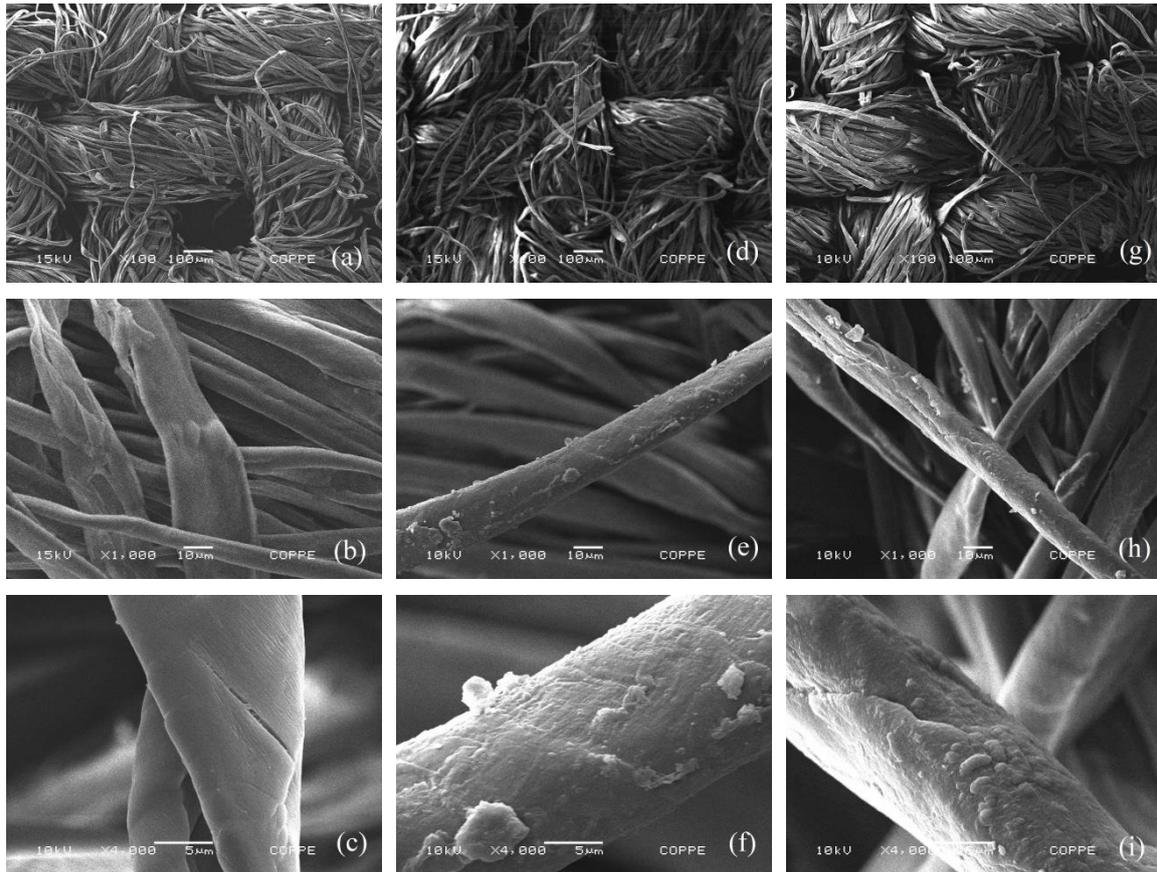


Figura 8: Algodão puro (coluna esquerda), algodão tratado com a mistura de gases ( 50 - 50 %, coluna central) e tratado com gás fluorado (coluna direita). Microscopia eletrônica de varredura.

Pode-se observar a rugosidade em nanoescala na fibra pura de algodão. Essa se apresenta como uma série de linhas altas quase paralelas intercaladas por vales, vide figura 8(c). Nas figuras 8(f) e 8(i), há resquícios sutis desse padrão. Em ambas as amostras de algodão tratadas observa-se ilhas de filme e para a amostra fluorada, 8(i), nota-se protuberâncias aciculares.

A rugosidade natural da fibra de papel filtro, figura 9, é substituída pós-tratamento por uma morfologia fibrosa, principalmente para a amostra 50 - 50 %. Supõe-se que o tratamento a plasma teria causado a ablação da lignina que envolve as fibras de celulose, e a morfologia final observada seriam essas fibras remanescentes recobertas pelo filme. A ablação da lignina seria o principal fator na mudança de morfologia do substrato. Na amostra 50-50 observa-se que o filme sofreu fragmentação, o que pode estar correlacionado às lascas de filme macroscópicas formadas nas amostras 50 – 50 %, figuras 9(e) e 9(f).

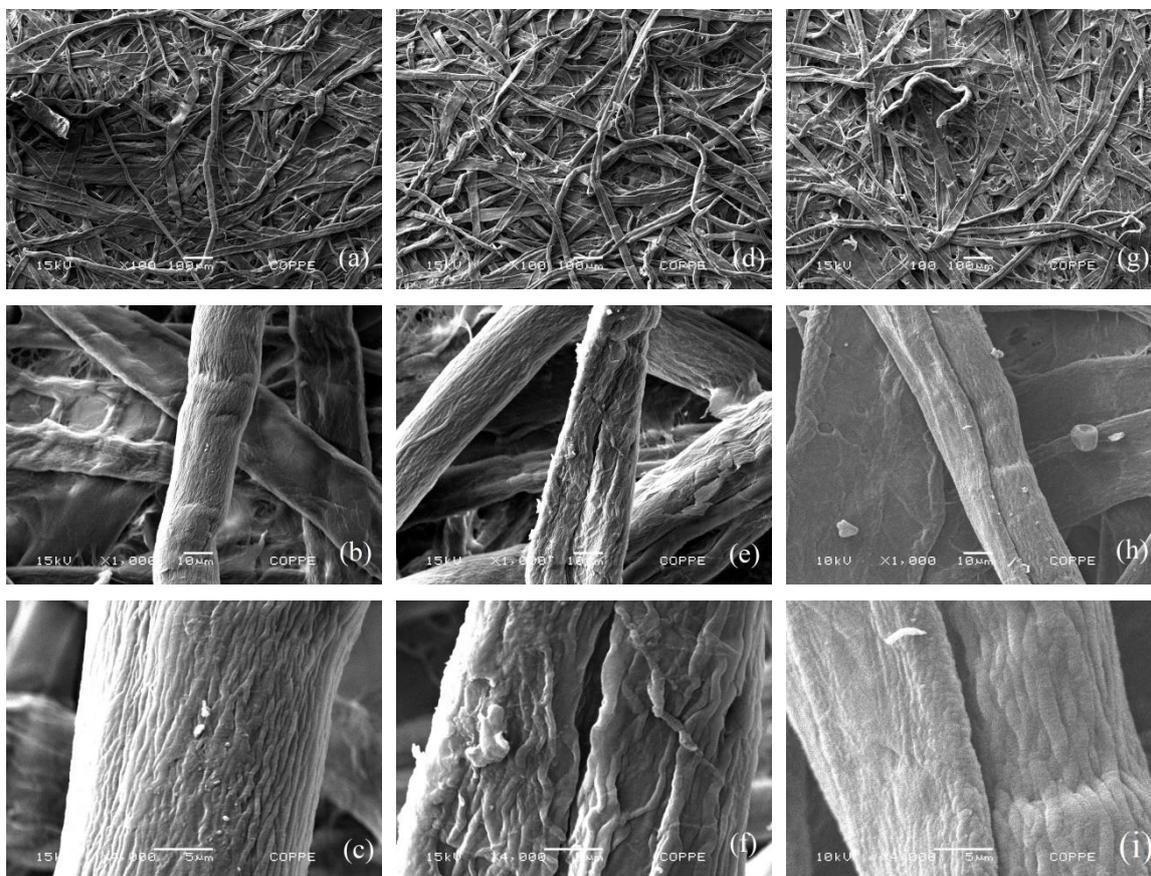


Figura 9: Papel filtro puro (coluna esquerda), papel filtro tratado com a mistura de gases (50 - 50 % coluna central) e tratado com gás fluorado (coluna direita). Microscopia eletrônica de varredura.

#### 4.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

No modo de reflexão total atenuada, a energia total da onda de infravermelho incidente na amostra é uma incógnita, pois ela depende fortemente da angulação entre o cristal e sua amostra. Os cálculos para descobrir a energia total são demasiadamente complexos e fogem do escopo desse trabalho. Além disso, todas as ligações das amostras originais analisadas, poliéster e algodão, são sujeitas à reações durante o tratamento de plasma. Logo, não há um pico cuja ligação permanece inalterada para todas as amostras que possibilitaria normalizar os espectros FTIR via um fator de correção. Dessa forma, o tratamento dos dados dos espectros de infravermelho obtidos nesse trabalho leva em conta a posição dos picos e a alturas relativa dos mesmos entre si, porém não os valores numéricos absolutos de absorbância obtidos. Dessa forma, os

gráficos de absorvância e delta absorvância são avaliados de forma majoritariamente qualitativa.

Sabe-se que o espectro FTIR de compostos carbônicos polifluorados possui uma série de bandas intensas na região 1090 a 1360  $\text{cm}^{-1}$  [37]. Ressalta-se a não contribuição dos grupos C-F para a hidrofobicidade do substrato [22], [23], cujo estiramento da ligação C-F ocorre na banda entre 1000 e 1360  $\text{cm}^{-1}$  [37].

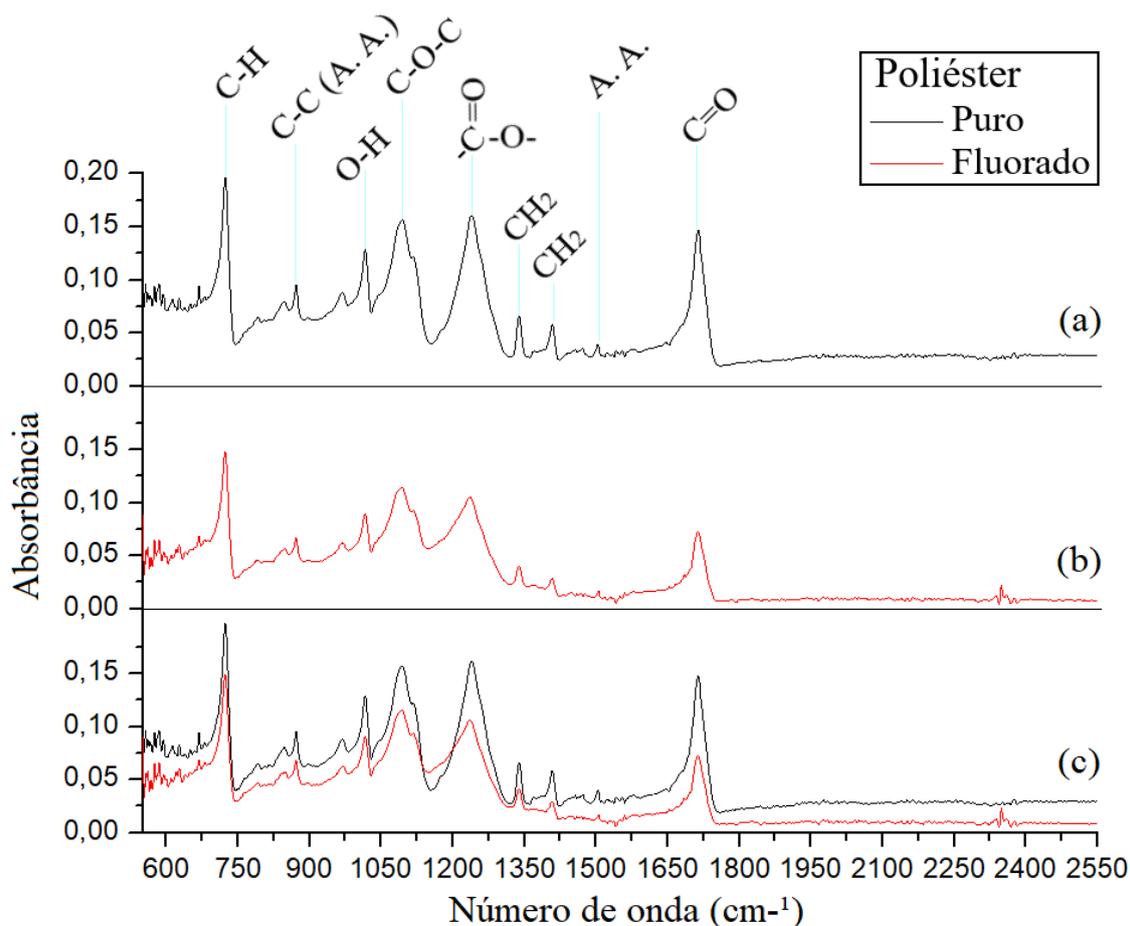


Figura 10: Espectro FTIR-ATR para o poliéster pré-tratamento (preto - a), fluorado (vermelho - b) e ambos sobrepostos (c). 'A. A.' refere-se a anel aromático.

O espectro FTIR-ATR do poliéster puro obtido, figura 10(a), foi similar ao encontrado na literatura: com picos em 721, 788, 845, 871, 966, 1018, 1095, 1121, 1240, 1340, 1413 e 1716  $\text{cm}^{-1}$  [38]. Atribuem-se os picos experimentais 721  $\text{cm}^{-1}$  à vibrações simétricas de C-H no anel aromático, 871  $\text{cm}^{-1}$  à vibrações C-C do anel aromático fora do plano, 1018  $\text{cm}^{-1}$  à vibrações O-H fora do plano, 1091  $\text{cm}^{-1}$  à sequências C-O-C, 1240  $\text{cm}^{-1}$  a grupos ester, 1340 e 1413  $\text{cm}^{-1}$  à  $\text{CH}_2$ , 1501  $\text{cm}^{-1}$  à vibrações do anel aromático e 1726  $\text{cm}^{-1}$  à vibrações simétricas de C=O [37][39][40].

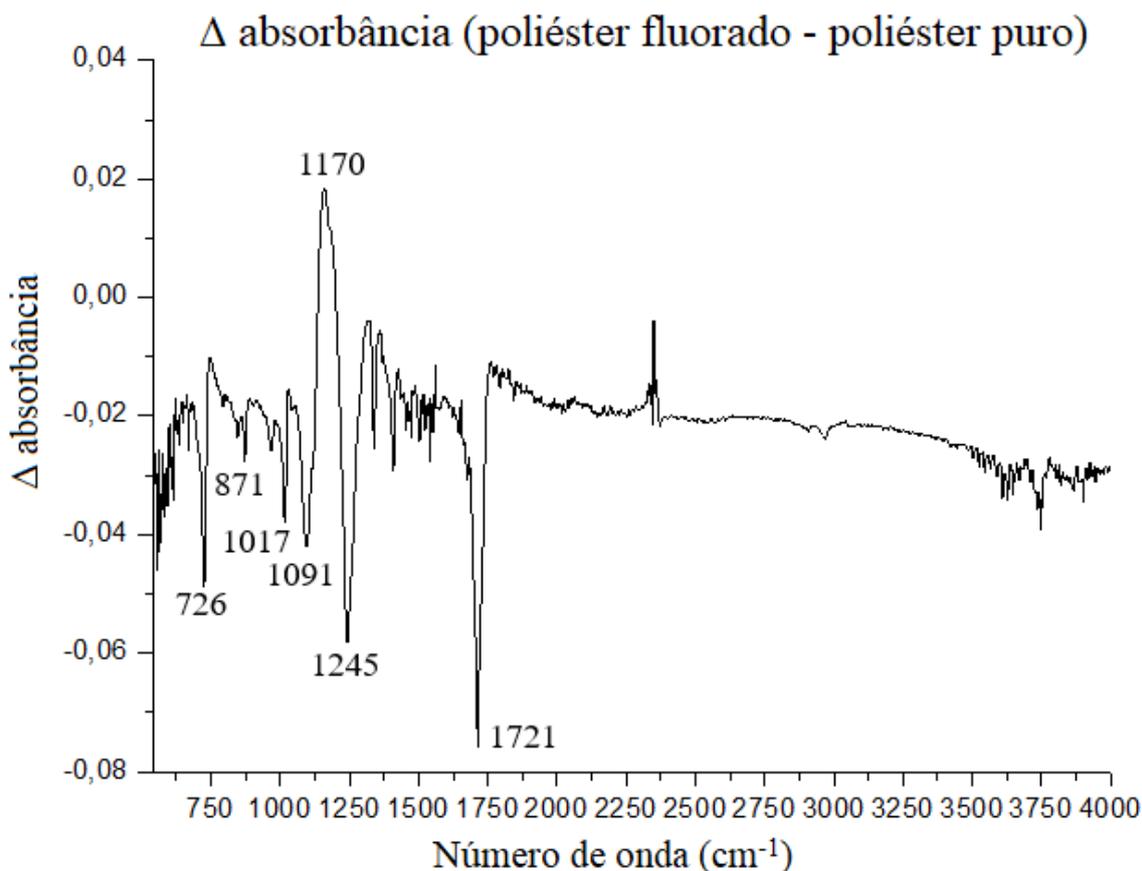


Figura 11: Subtração da absorvância do poliéster fluorado pela absorvância do poliéster puro.

A região na qual houve ganho expressivo de energia absorvida é a região entre  $1130-1205\text{ cm}^{-1}$ , vide as figuras 10(c) e 11. Esse ganho foi atribuído à presença de grupos  $\text{C-F}_3$  nos anéis aromáticos do poliéster, que possuem picos característicos em  $1140$  e  $1180\text{ cm}^{-1}$ [37][41]. Isso sugere uma preferência pelas reações do gás precursor com o anel aromático em detrimento de reações com o restante da cadeia, o que é justificável pela instabilidade do anel aromático. Esses radicais fluorados justificam diretamente o ganho de hidrofobicidade do substrato, que aumentou seu ângulo de contato com a água para até  $143,1^\circ$ . Ressalta-se que compostos de anéis aromáticos fluorados tem bandas nas regiões  $375-420\text{ cm}^{-1}$  [37], região na qual o Spectrum 100 (Perkin Elmer) utilizado não pode realizar a análise no modo ATR.

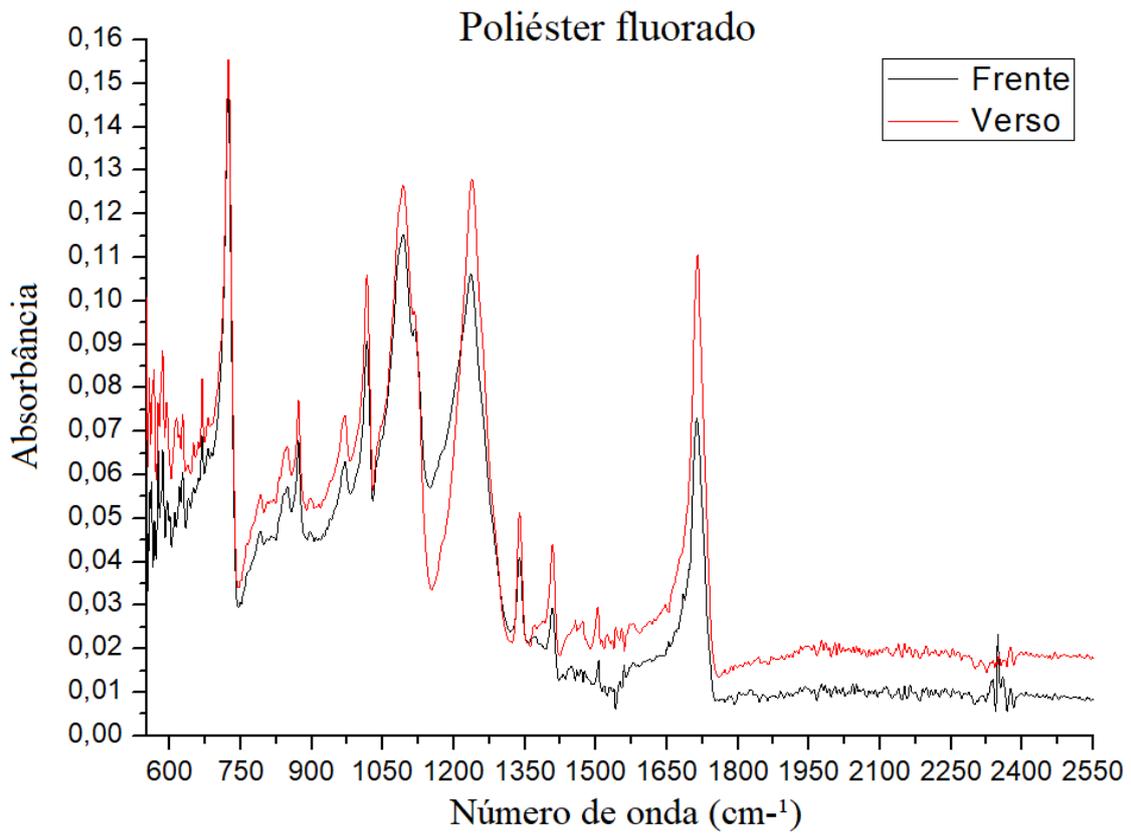


Figura 12: Espectro FTIR-ATR do poliéster fluorado face frontal (preto) e verso (vermelho) sobrepostos.

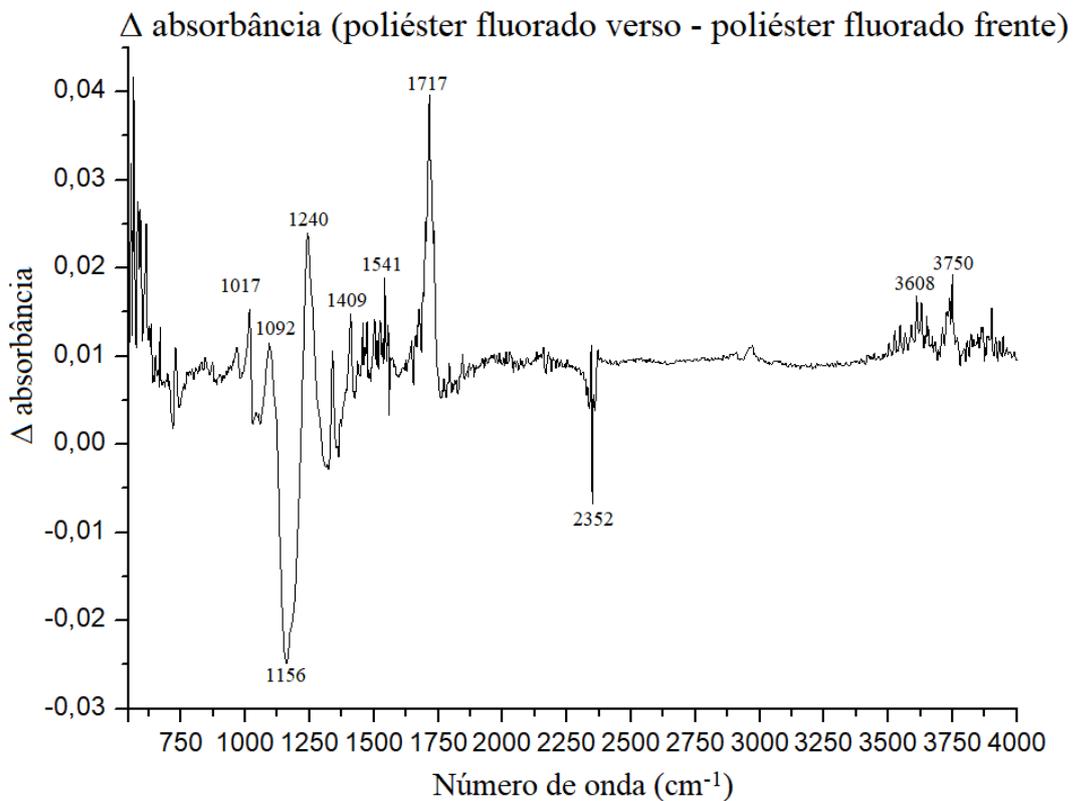


Figura 13: Subtração da absorbância do poliéster fluorado (verso) pelo Espectro FTIR-ATR do poliéster fluorado (frente).

A região na qual a superfície frontal tem maior absorbância que o verso é a banda entre 1122 e 1214  $\text{cm}^{-1}$ , vide as figuras 12 e 13. A maior variação de absorbância ocorreu no número de onda de 1156  $\text{cm}^{-1}$ , o que sugere uma presença menos significativa de radicais  $-\text{CF}_3$  nos anéis aromáticos [37], justificando a menor hidrofobicidade dessa superfície cujo ângulo de contato médio com água foi 3,5 ° menor em relação à face frontal.

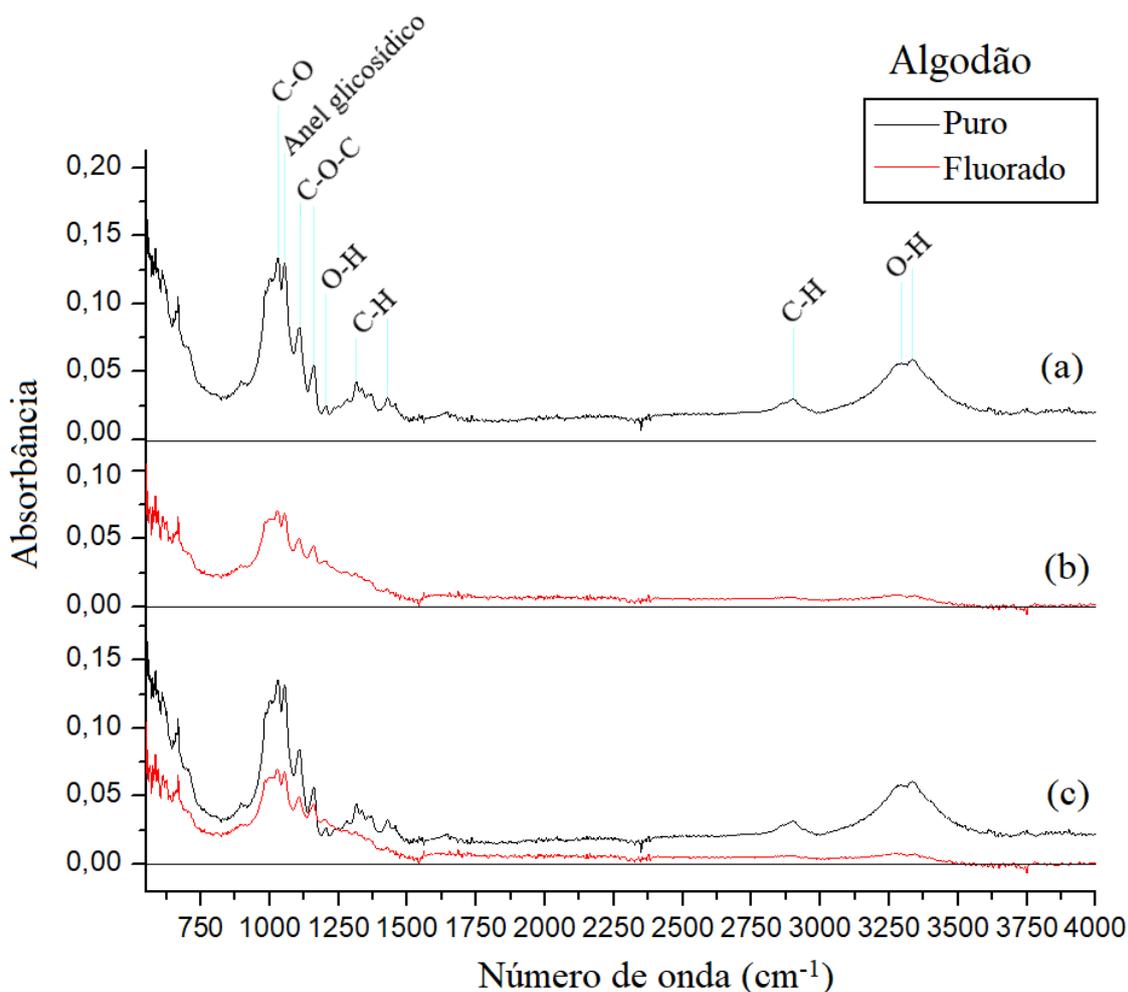


Figura 14: Espectro FTIR-ATR do algodão tricoline puro (preto - a), fluorado (vermelho - b) e ambos sobrepostos (c).

O espectro do algodão tricoline obtido, figura 14(a), é semelhante ao encontrado na literatura [42].

Tabela 5: Frequências de absorção do algodão e impurezas.

Picos experimentais (cm <sup>-1</sup> )	Literatura (cm <sup>-1</sup> )	Pico característico
1025	1042	Estiramento C-O
1056	1092	Estiramento assimétrico no anel glicosídico.
1112	1130	Estiramento assimétrico C-O-C
1160	1178	Estiramento assimétrico C-O-C
1207	1204	Deformação angular de O-H no plano
1313	1320	Deformação angular assimétrica C-H fora do plano (abano)
1434	1430	Deformação angular C-H no plano (balanço)
2902	2918	Estiramento da ligação C-H
3292 e 3332	3200-3570	Alongamento da ligação O-H

A região na qual há ganho de absorbância da amostra fluorada em relação à amostra pura é a banda de 1176 a 1246 cm<sup>-1</sup>, vide as figuras 14(c) e 15. Esse ganho foi atribuído à presença de grupos C-F<sub>n</sub>, onde n = 2, 3, que tem bandas intensas nas regiões de 1090 a 1360 cm<sup>-1</sup> [37] e seriam responsáveis pelo ganho de hidrofobicidade do substrato, que alcançou ângulos de até 144,9°. Na figura 14(b) há ausência dos picos 2902, referente ao estiramento da ligação C-H, e dos picos 3292 e 3332 cm<sup>-1</sup>, referentes ao alongamento da ligação O-H, respectivamente. Isso poderia inferir que as reações químicas de produção do filme ocorram substituindo esses radicais, contudo, pelos resultados da espectroscopia de infravermelho das amostras de algodão fluorado pós-envelhecimento, figuras 24 a 27, acredita-se que elas foram somente recobertas pelo filme depositado.

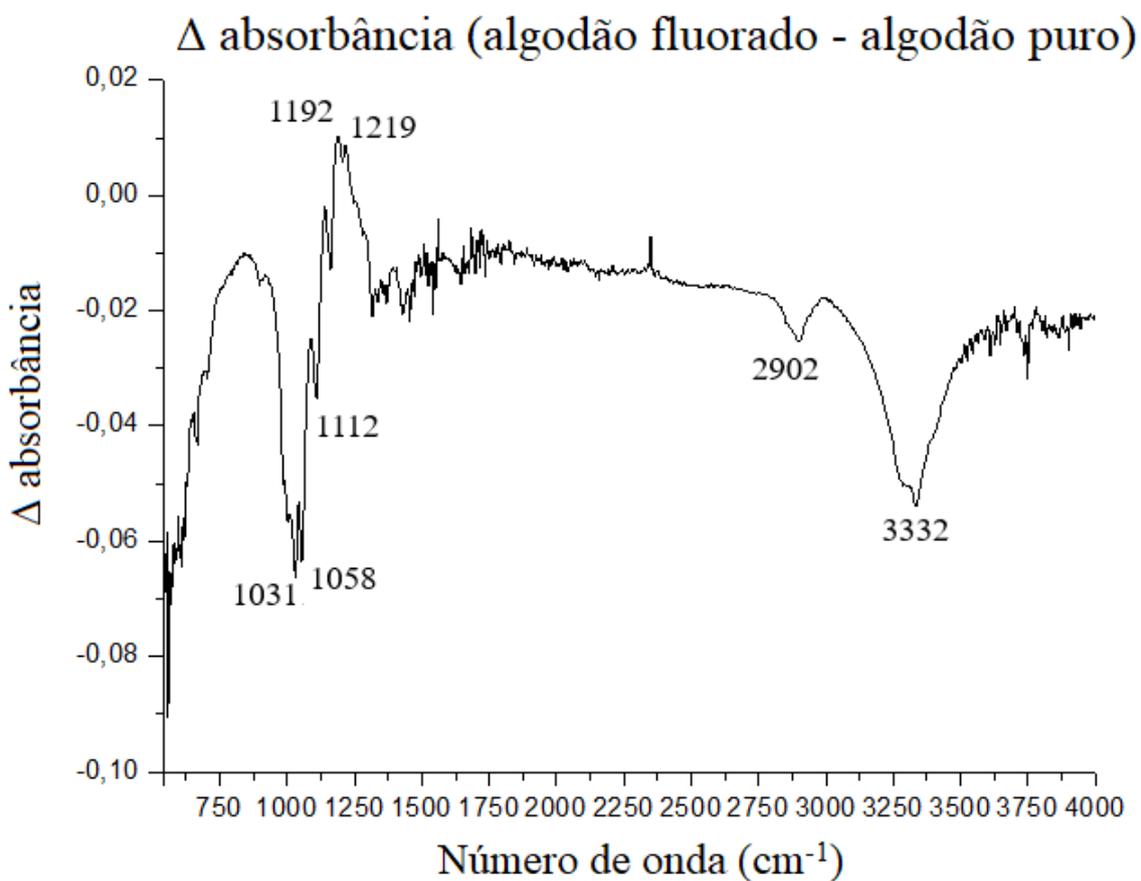


Figura 15: Subtração da absorvância do algodão fluorado pela absorvância do algodão puro.

Os picos originais do algodão puro, que estão ausentes na face frontal do algodão fluorado: 2902, 3292 e 3332  $\text{cm}^{-1}$  - citados anteriormente -, estão presentes no espectro do verso, figura 16. Os demais picos do algodão original estão presentes em ambos. Pode-se observar nas figuras 16 e 17 que há uma maior absorvância por parte da face frontal na banda entre 1177 e 1298  $\text{cm}^{-1}$ , região típica de ligações  $\text{C-F}_n$ , sendo  $n=1,2,3$ , como já citado anteriormente. É um resultado que condiz com a maior hidrofobicidade adquirida pela superfície frontal.

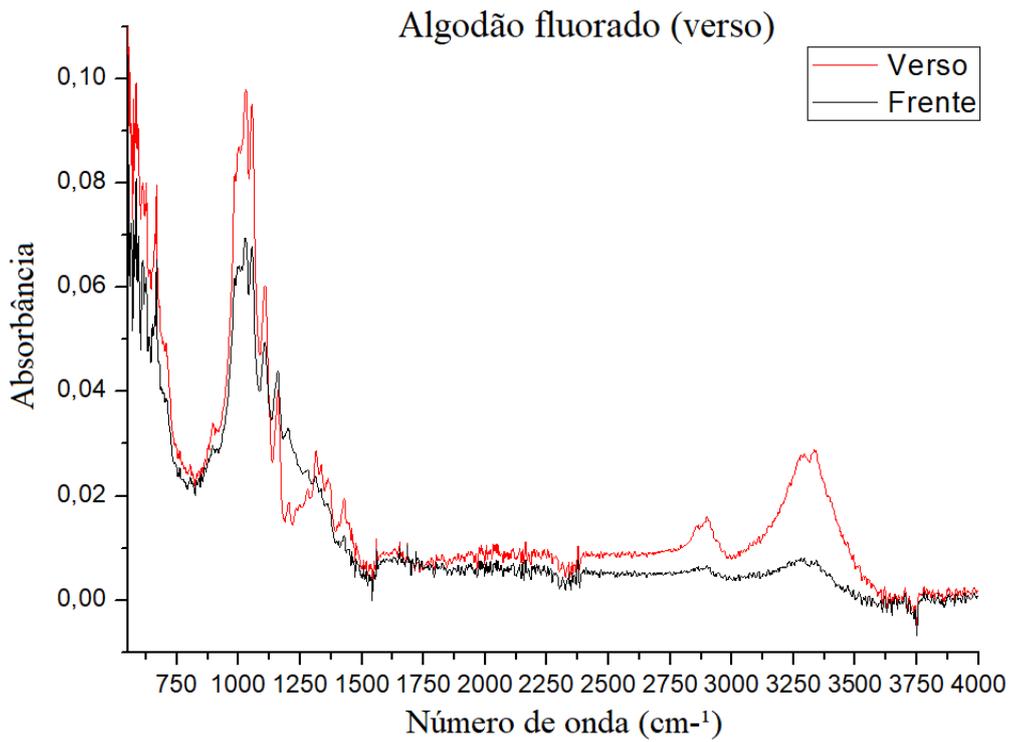


Figura 16: Espectro FTIR-ATR do poliéster fluorado face frontal (preto) e verso (vermelho) sobrepostos.

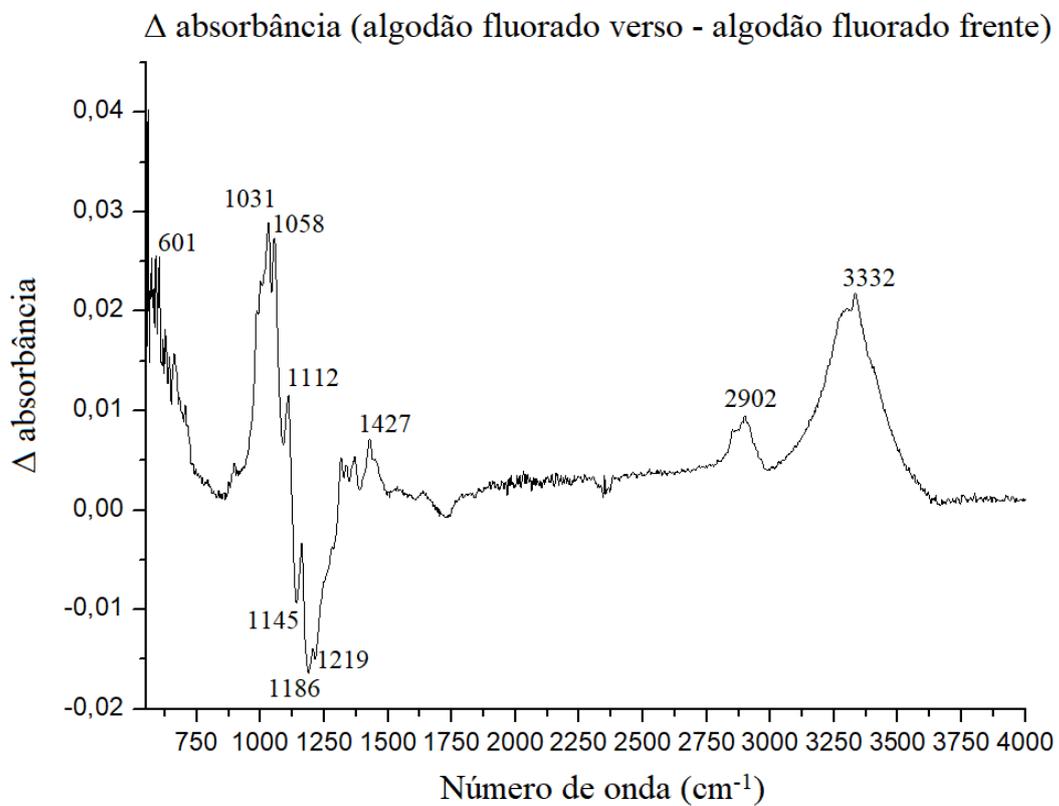


Figura 17: Subtração da absorbância do algodão fluorado verso pela absorbância do algodão fluorado frente

#### 4.6 ÂNGULOS DE CONTATO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA – AMOSTRAS PÓS-ENVELHECIMENTO

Inicialmente, todas as amostras fluoradas após envelhecimento em placa de Petri por 22 meses preservam seu caráter hidrofóbico. Seus ângulos de contato médios permanecem próximos dos originais, com valores de 88,5 até 96,5 %, vide tabela 7 e figura 18. Porém, ressalta-se que a face frontal da amostra de algodão fluorado possuía áreas de sua superfície que, apesar de manterem um ângulo de contato, iam progressivamente absorvendo a microgota ao decorrer de dezenas de minutos.

Pode-se observar a amostra de poliéster tratada com a mistura de gases pós-envelhecimento perde sua característica hidrofóbica, vide tabela 6. O substrato de algodão mantém essa característica e possui valores de ângulo de contato de 89,0 e 98,8 % dos originais para frente e verso, respectivamente. Esses dados novamente ressaltam a importância da interação filme-substrato. A face frontal da amostra de algodão 50 - 50 % envelhecida absorvia a microgota assim como a amostra fluorada envelhecida, porém isso ocorria em toda sua superfície e de forma ainda mais rápida, em minutos. É possível que o verso das amostras de algodão tenha sido menos afetado durante o envelhecimento por estar em contato direto com a superfície da placa de Petri, enquanto a face frontal estava diretamente exposta ao ar.

Tabela 6: Média e desvio padrão dos ângulos de contato (°) com a água dos substratos após envelhecimento. A cor vermelha indica as amostras que absorviam a microgota progressivamente.

Amostras	Média e desvio padrão (°)
Poliéster fluorado envelhecido frente	123,3 ± 1,7
Poliéster fluorado envelhecido verso	122,1 ± 1,6
Poliéster tratado com a mistura de gases frente	0
Poliéster tratado com a mistura de gases verso	0
Algodão tricolini fluorado envelhecido frente	136,2 ± 2,3
Algodão tricolini fluorado envelhecido verso	133,4 ± 2,9
Algodão tratado com a mistura de gases frente	125,6 ± 5,2
Algodão tratado com a mistura de gases verso	131,7 ± 2,5

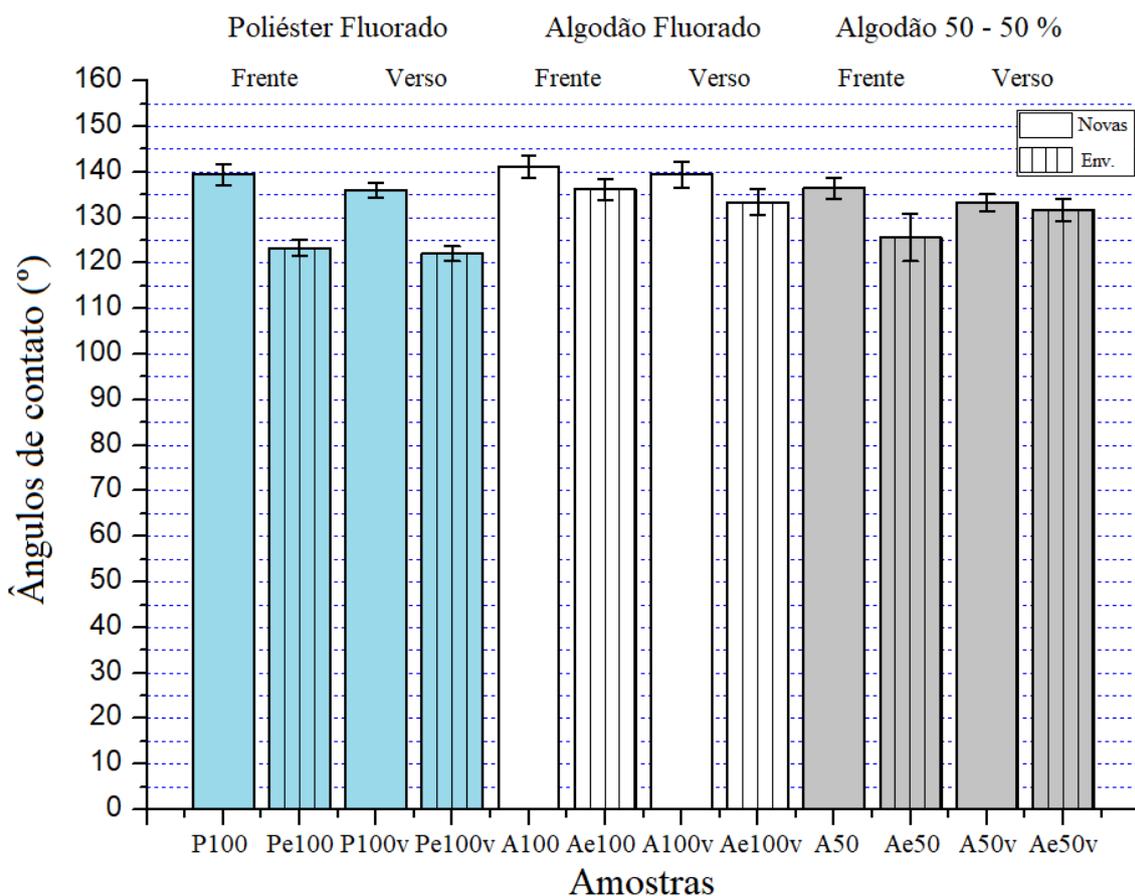


Figura 18: Ângulo de contato das amostras de poliéster fluorado (em azul): frente (P100), verso (P100v), envelhecido frente (Pe100) e envelhecido verso (Pe100v); de algodão fluorado (em branco): frente (A100), verso (A100v), envelhecido frente (Ae100) e envelhecido verso (Ae100v); de algodão 50 - 50 % (em cinza): frente (A50), verso (A50v), envelhecido frente (Ae50) e envelhecido verso (Ae50v).

Tabela 7: comparação descritiva das médias pelo teste de Tukey de significância honesta (HSD) com nível de significância de 0,05. '50 - 50 %' indica as amostras tratadas com a mistura de gases, o asterisco indica que há diferença estatística significante.

Comparação novas x env.	Diferença da média (°)	% do ângulo de contato original
Poliéster fluorado	16,1*	88,5
Poliéster fluorado (verso)	13,9*	89,8
Poliéster 50-50 %	131,5*	0
Poliéster 50-50 % (verso)	132,1*	0
Algodão fluorado	4,9*	96,5
Algodão fluorado (verso)	6,1*	95,6
Algodão 50-50 % frente	10,8*	89,0
Algodão 50-50 % verso	1,6	98,8

O teste de Tukey de significância honesta (HSD), tabela 7, demonstra que todas as amostras envelhecidas, salvo o algodão 50 - 50 %, possuem diferença estatística significativa das respectivas amostras novas.

Não foram encontrados experimentos que analisassem variações de ângulo de contato para períodos de tempo de meses ou anos na literatura. Contudo, os resultados obtidos para as amostras de poliéster fluorado, que não absorvem a gota em nenhum ponto de sua superfície e mantém ângulos de contato médios de 88,5 e 89,8 % dos originais, foram considerados promissores.

## 4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS PÓS-ENVELHECIMENTO

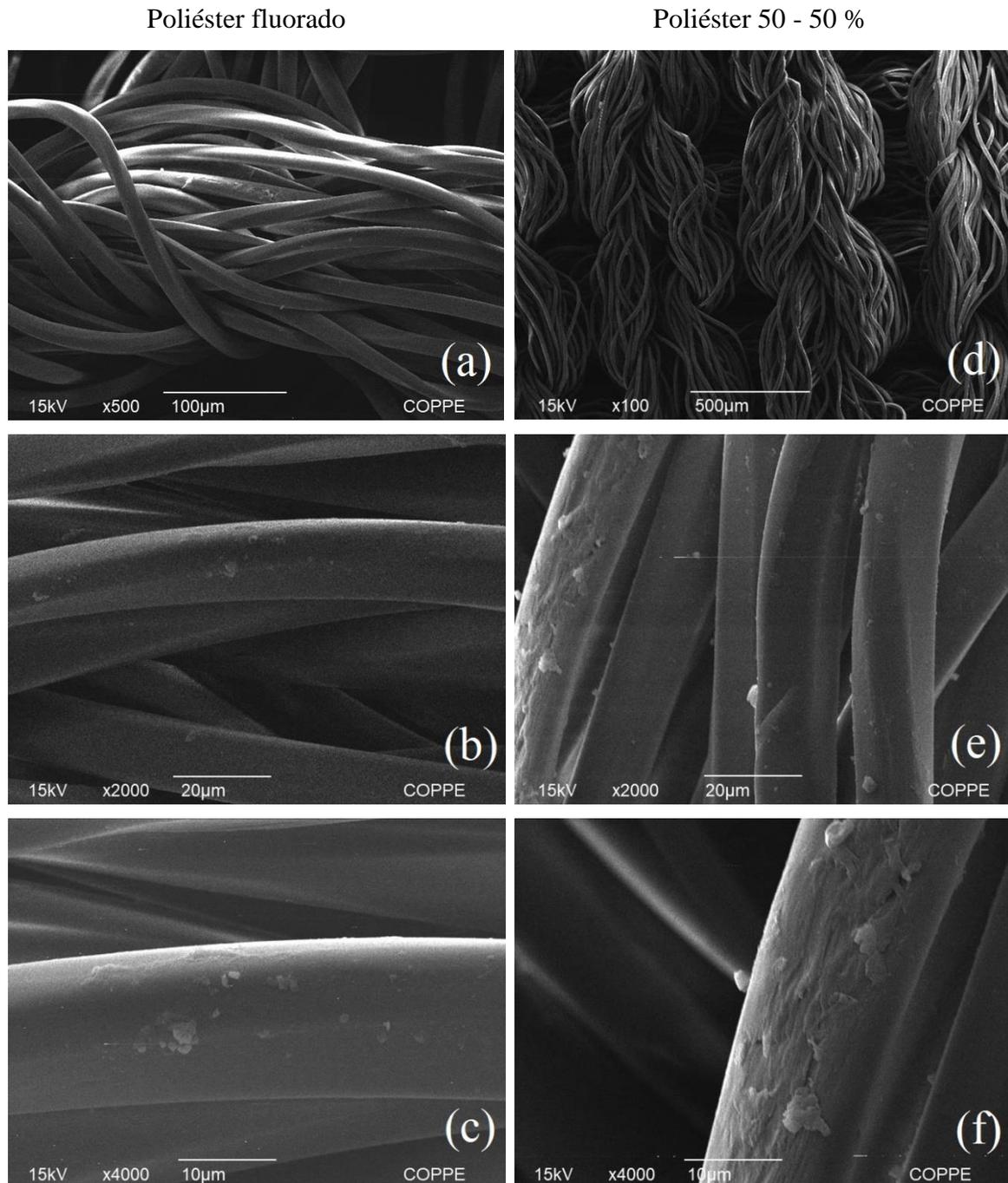


Figura 19: Amostras de poliéster envelhecido tratadas com gás fluorado (a esquerda) e com a mistura de gases ('50 - 50 %' a direita). Microscopia eletrônica de varredura.

Como foi dito anteriormente, a baixa condutividade do poliéster talvez aliada à rugosidade em possível nanoescala de sua superfície dificulta a obtenção de imagens em

alta resolução. Da figura 7(i) para a 19(c) há uma redução aparente do volume do filme. Contudo, pela falta de resolução ideal não pode-se tomar conclusões definitivas.

Ressalta-se que o poliéster tratado com a mistura de gases após envelhecimento perdeu sua propriedade hidrofóbica e o mesmo, figuras 19(d), (e) e (f), possui as únicas micrografias do poliéster obtidas por MEV nas quais pode-se observar a morfologia do filme. As figuras (e) e (f) apresentam lascas de filme em escala micrométrica dispersas e, em oposição às demais micrografias, uma superfície com reentrâncias.

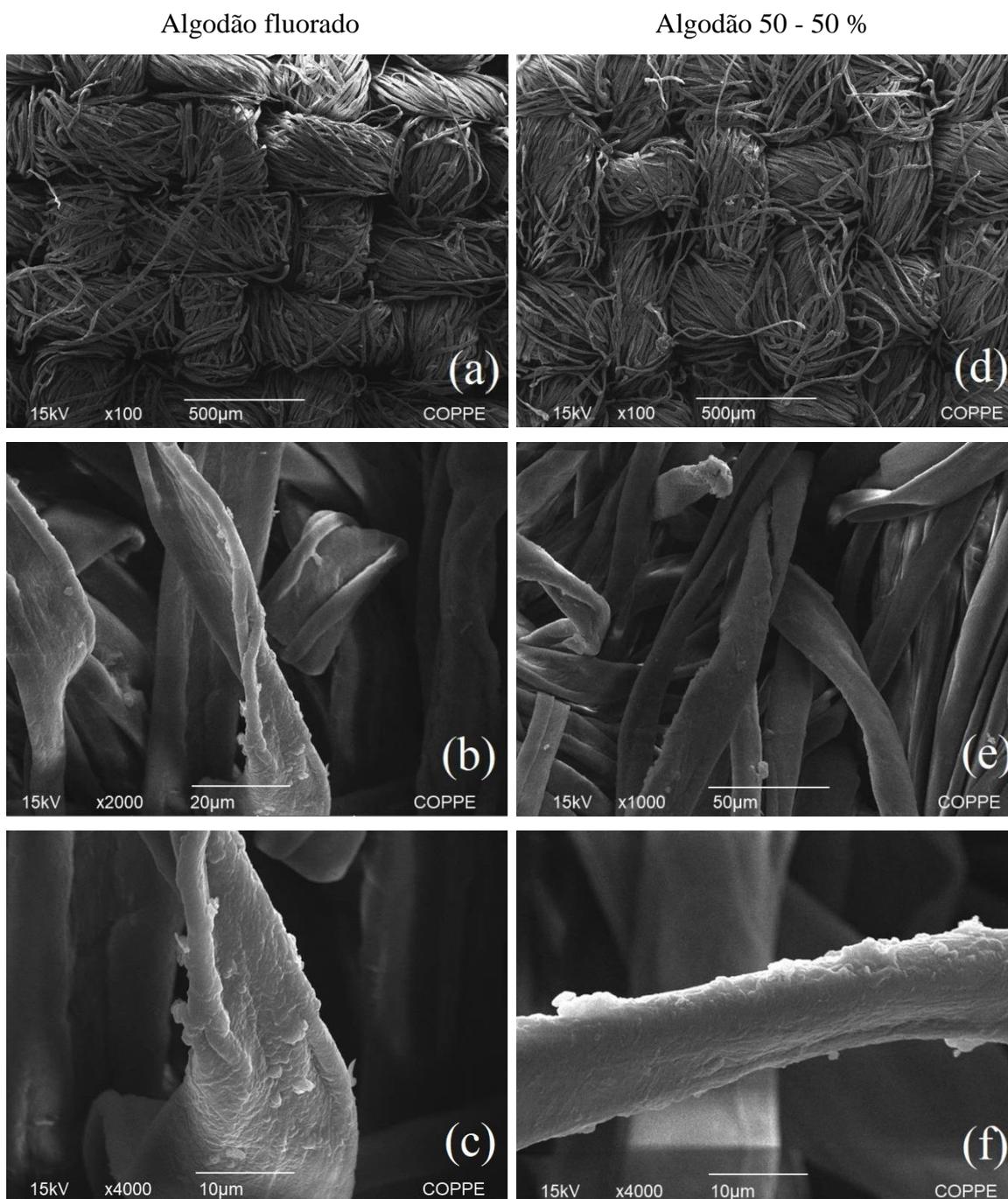


Figura 20: Amostras de algodão pós-envelhecimento tratadas com gás fluorado (a esquerda) e com a mistura de gases ('50 - 50 %' a direita). Microscopia eletrônica de varredura.

Nas micrografias da amostra de algodão fluorada nova ou pós-envelhecimento, figura 20, não se observa mudanças qualitativas ou significativamente quantitativas na morfologia do filme. Essa afirmativa é corroborada pela preservação do ângulo de contato original com a água de 96,5 % e 95,7 % da frente e verso da amostra, respectivamente.

O padrão de rugosidade da fibra pura do algodão, figura 8(c) - uma série de linhas quase paralelas - continuam sutilmente visíveis nas amostras 50 - 50 % pós-envelhecimento, vide figura 20(f), assim como a morfologia do recobrimento e as ilhas de filme continuam semelhantes.

Com os dados atuais, especular a intensidade da propriedade hidrofóbica das amostras a partir da morfologia de seus filmes é inviável. Com mais medições de ângulo de contato com a água e microscopias para períodos de envelhecimento mais extensos pode ser possível constatar um padrão ou obter mais informações.

No papel filtro fluorado pós-envelhecimento, figuras 21 (a), (b), e (c), ocorre uma morfologia fibrosa semelhante às amostras fluorada e tratada com a mistura de gases novas, figuras 9 (e), (f), (h) e (i), que foi atribuída à exposição das fibras de celulose do papel filtro devido à ablação da lignina que as envolvia. Nota-se conexões aciculares de filme entre as fibras do papel filtro recobertas nas figuras 21(b) e 21(c). Fora isso, não há outras mudanças visíveis.

Para o papel filtro 50 - 50 % pós-envelhecimento, figuras 21 (d), (e) e (f), notam-se morfologia e rugosidades diferentes. Seu filme apresenta conexões aciculares de filme entre as fibras do papel recobertas assim como a amostra fluorada pós-envelhecimento. Algumas dessas conexões estão rompidas. A morfologia inicial fibrosa com alta rugosidade aparenta ter sido alongada resultando em um filme mais liso. Essa mudança de rugosidade ocorreu somente para a amostra de papel filtro. Uma vez observada essa inconsistência foram realizadas dez medições do ângulo de contato com a água para a face frontal da amostra de papel filtro. O ângulo de contato médio medido foi  $108,2^\circ \pm 3,2^\circ$ , demonstrando que a amostra mantém seu carácter hidrofóbico apesar da modificação de sua rugosidade.

Papel filtro fluorado

Papel filtro 50 - 50 %

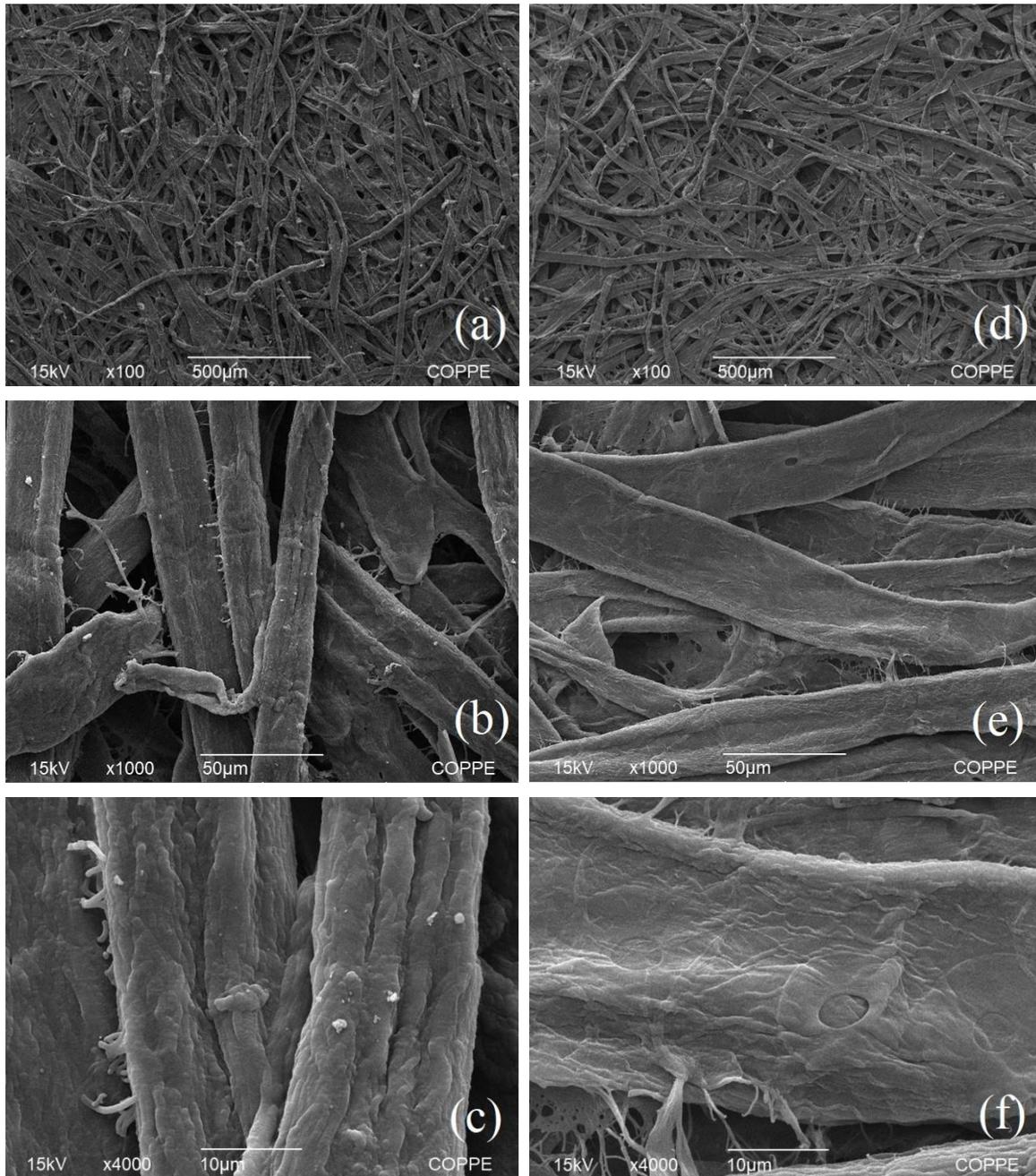


Figura 21: Amostras de papel filtro envelhecido tratadas com gás fluorado (a esquerda) e com a mistura de gases ('50 - 50 %' a direita). Microscopia eletrônica de varredura.

## 4.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS PÓS-ENVELHECIMENTO

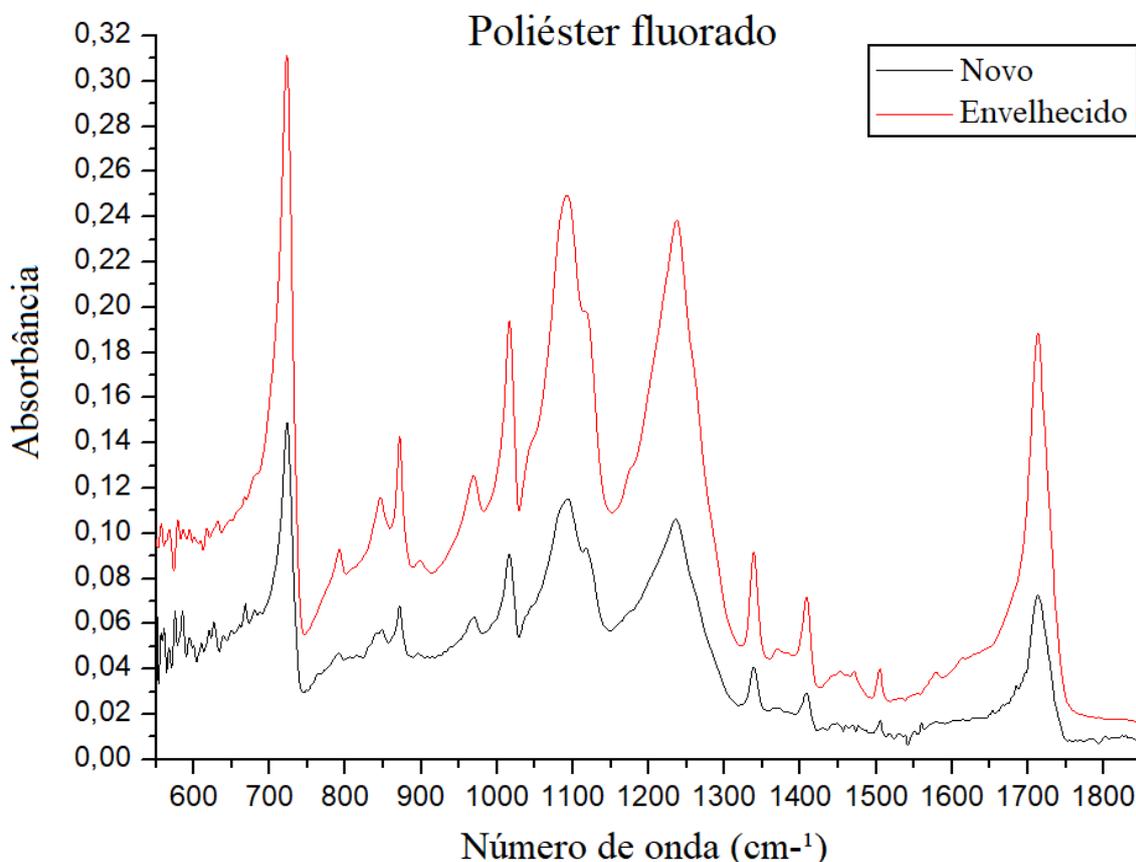


Figura 22: Espectro FTIR-ATR da absorbância de poliéster fluorado novo (em preto) e envelhecido (em vermelho) sobrepostos.

Os picos de ambos os espectros do poliéster, figura 22, são muito similares, só havendo diferenças para as regiões abaixo de 650 cm<sup>-1</sup> ainda que sutis. A banda de 520 a 830 cm<sup>-1</sup> é característica da vibração de alongamento da ligação C-F [37]. A diferença da quantidade dessas ligações na amostra nova e pós-envelhecimento pode originar a diferença entre seus espectros. Caso isso esteja correto, se a origem dos grupos C-F for a quebra de ligações C-F de grupos C-F<sub>2</sub> e C-F<sub>3</sub>, a perda de hidrofobicidade do substrato pós-envelhecimento seria justificada.

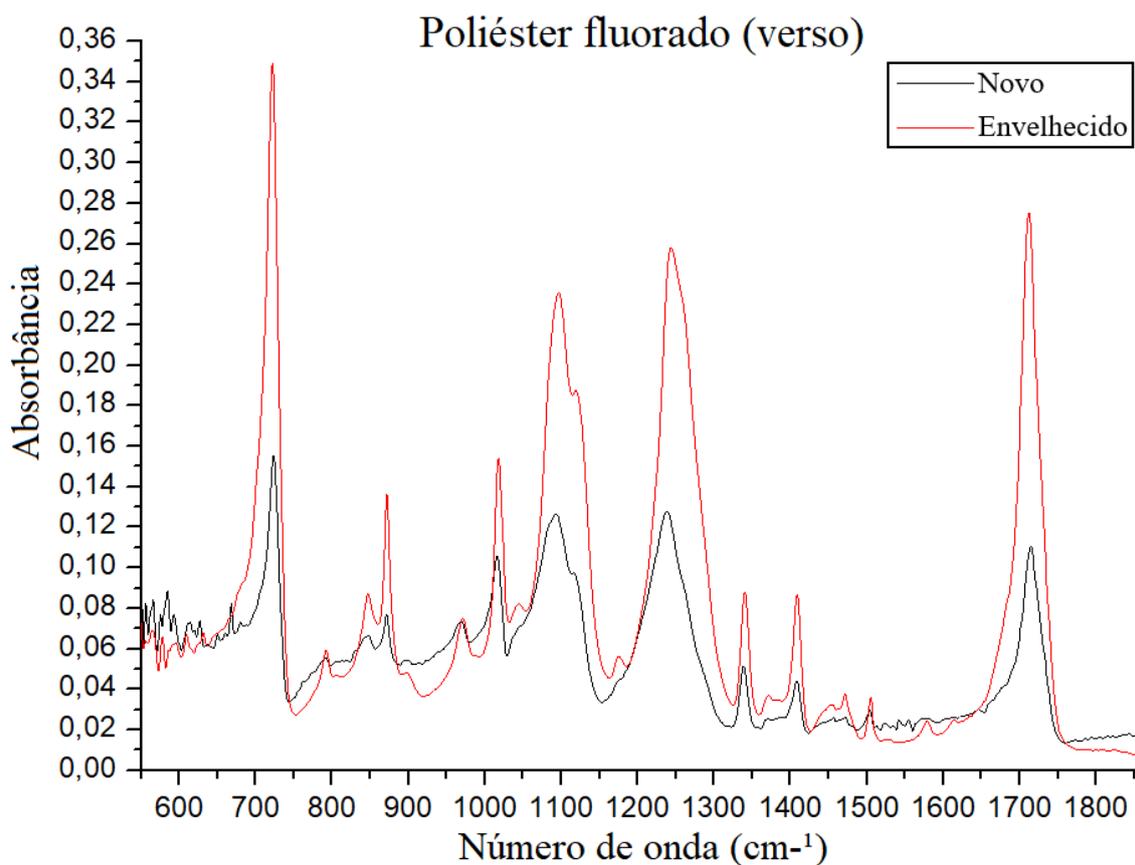


Figura 23: Espectro FTIR-ATR da absorbância do verso da amostra de poliéster fluorado novo (na cor preta) e envelhecido (em vermelho) sobrepostos.

No espectro do verso da amostra de poliéster fluorada, figura 23, observa-se diferenças um pouco mais notáveis: translações, ainda que inferiores a  $10\text{ cm}^{-1}$ , de picos e diversas regiões entre os picos do espectro da amostra nova com absorbâncias acima da amostra envelhecida. Essas sendo as regiões de  $640\text{ cm}^{-1}$  e inferiores,  $743\text{ a }780\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ a }830\text{ cm}^{-1}$ ,  $886\text{ a }967\text{ cm}^{-1}$ ,  $980\text{ a }1007\text{ cm}^{-1}$ ,  $1485\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$ . É possível que as espécies reativas surgidas pós-tratamento se transformaram em outras mais estáveis durante o envelhecimento, cuja amostra tem picos mais intensos, porém não se pode fazer conclusões.

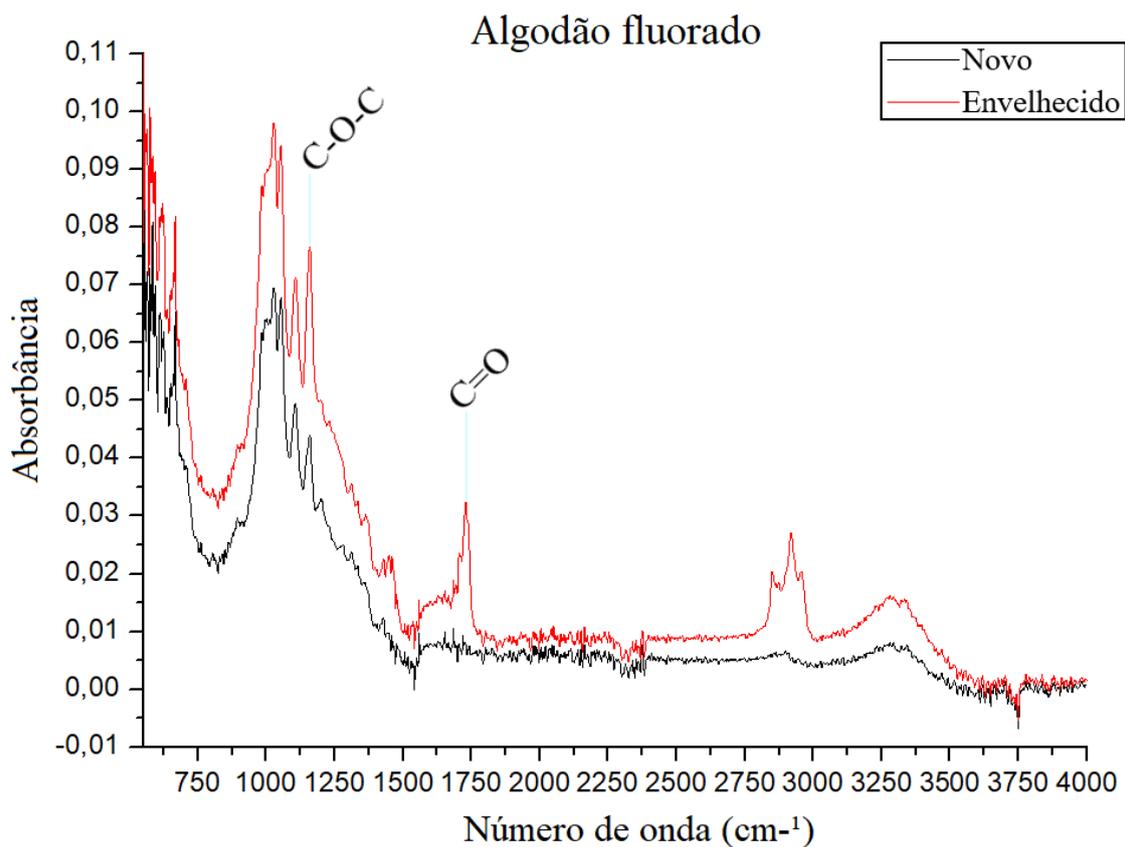


Figura 24: Espectro FTIR-ATR da absorbância da amostra de algodão fluorado nova (preto) e pós-envelhecimento (vermelho) sobrepostas.

Inicialmente, pela figura 24 percebe-se que a amostra de algodão fluorado envelhecida apresenta diversos dos picos originais do algodão puro, figura 14(a), assim como a amostra fluorada nova. A diferença da amostra envelhecida para a nova está no aparecimento dos picos de 1730, 2847, 2877, 2902, 3292 e 3332  $\text{cm}^{-1}$  e no crescimento do pico de 1160  $\text{cm}^{-1}$ .

Os picos de 2902  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao alongamento da ligação de C-H, 3292 e 3332  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao alongamento da ligação O-H, são presentes no algodão puro, figura 14(a). Esses picos não aparecem na face frontal do algodão fluorado novo. O reaparecimento delas na face frontal da mesma amostra envelhecida sugere que elas somente são recobertas devido ao tratamento via plasma e conforme a amostra envelhece ocorre a reexposição dessas ligações. Os picos 2847 e 2877  $\text{cm}^{-1}$  também são referentes ao alongamento da ligação C-H, e sua aparição recebe a mesma justificativa.

O pico de 1730  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído ao alongamento da ligação C=O e o pico de 1160  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento da ligação C-O-C. Essas ligações não podem ser explicadas pela reexposição das mesmas durante o envelhecimento da amostra, pois o pico de 1730

$\text{cm}^{-1}$  não é presente na amostra de algodão puro e a intensidade do pico  $1160 \text{ cm}^{-1}$  no algodão puro é expressivamente menor do que no algodão fluorado envelhecido, vide figura 25. Logo, pode-se supor que as mudanças nesses grupos são resultado da exposição da amostra à umidade. Essa suposição é reforçada pelas medidas de ângulo de contato obtida para as amostra pós-envelhecimento.

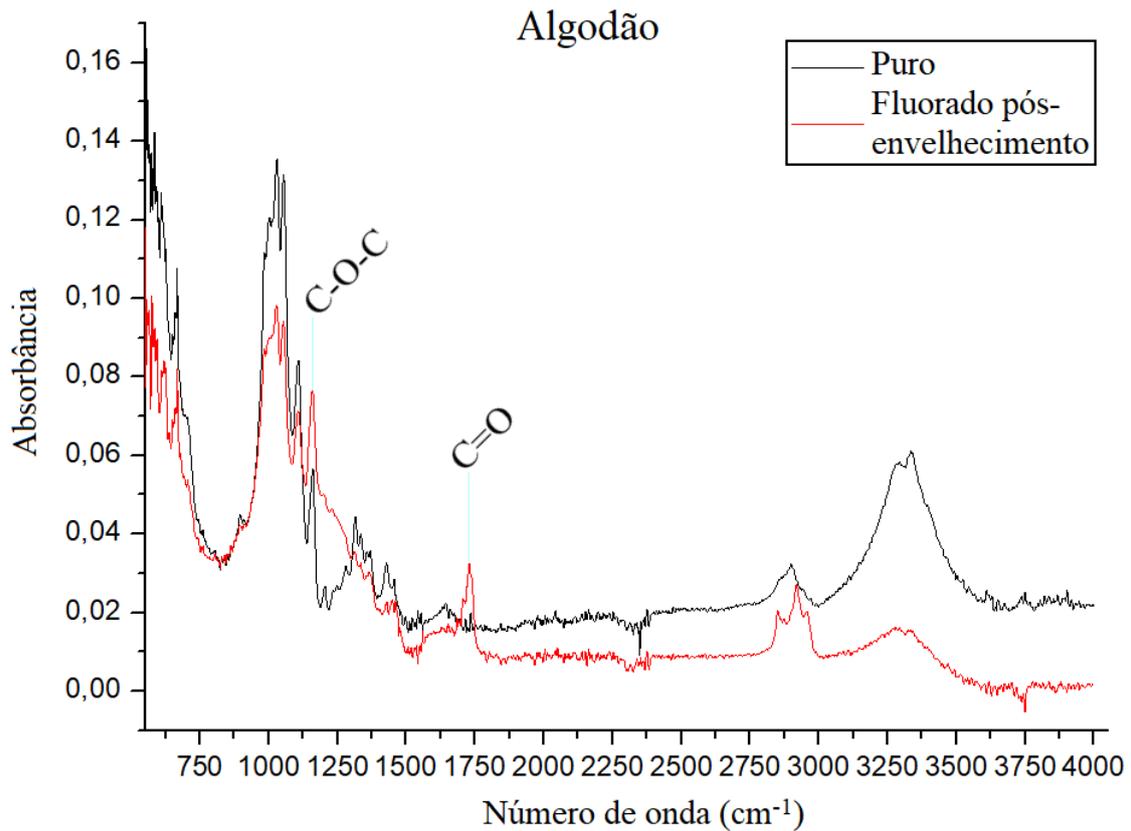


Figura 25: Espectro FTIR-ATR da absorbância da amostra de algodão puro (preto) e fluorada pós envelhecimento (vermelho) sobrepostas.

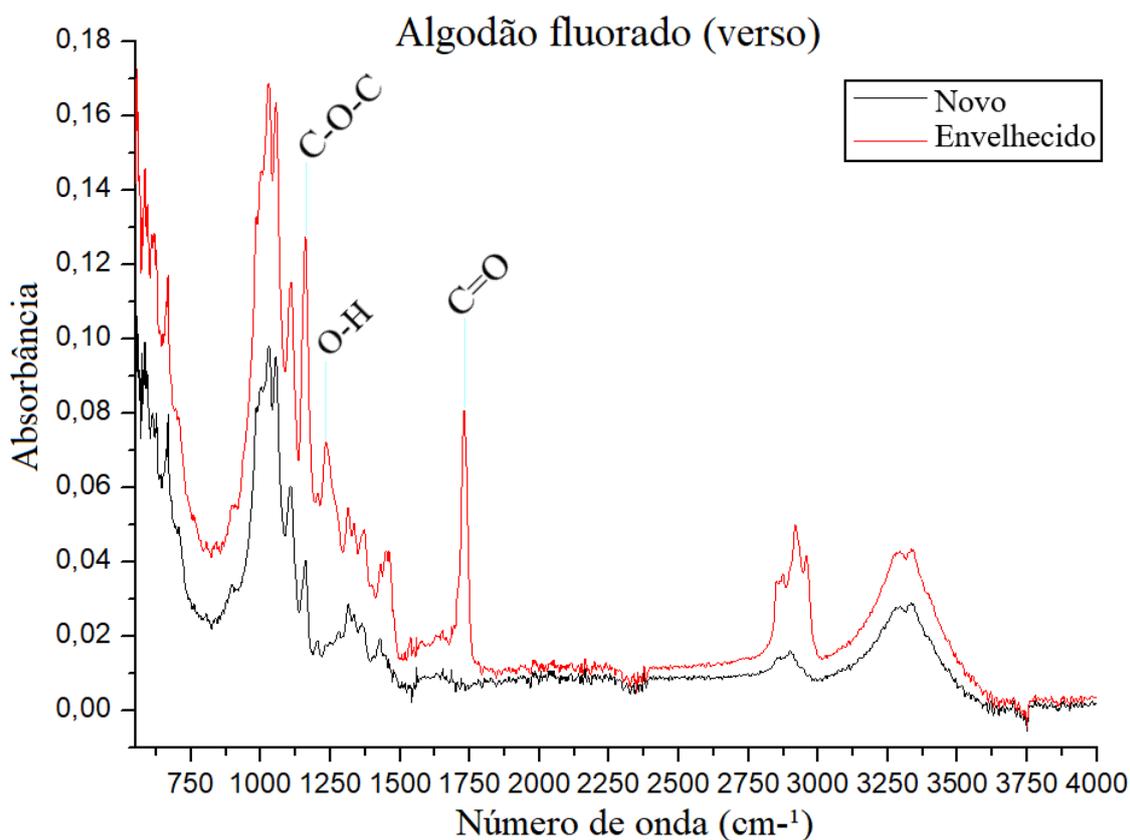


Figura 26: Espectro FTIR-ATR da absorvância do verso da amostra de algodão fluorado nova (preto) e pós-envelhecimento (vermelho) sobrepostas.

Observando a figura 26, percebe-se o aparecimento dos picos 1731, 2871 e 2955  $\text{cm}^{-1}$  e o aumento dos picos 1160 e 1238 e 2920  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos 2871, 2920 e 2955  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos ao alongamento da ligação C-H. Novamente, explica-se o aparecimento e aumento desses picos pela sua reexposição durante o envelhecimento da amostra, semelhante ao ocorrido para a face frontal da amostra.

Os picos 1160 e 1731  $\text{cm}^{-1}$  mais uma vez são atribuídos ao estiramento da ligação C-O-C e ao alongamento da ligação C=O, respectivamente, enquanto o pico 1238  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à deformação angular de O-H no plano. Analogamente à face frontal da amostra fluorada envelhecida, os picos 1160 e 1731  $\text{cm}^{-1}$  estão presentes no verso e são ausentes (ou presentes com uma intensidade notavelmente menor) na amostra pura ou fluorada nova, vide as figuras 24 a 27. Isso também ocorre para o pico 1238  $\text{cm}^{-1}$ , porém exclusivamente para o verso. Logo, em ambas as faces, as modificações dos picos são devidas ao envelhecimento da amostra. É justificável supor que a origem dos grupos C=O e O-H e a maior presença do grupo C-O-C seja devido à exposição da amostra à umidade.

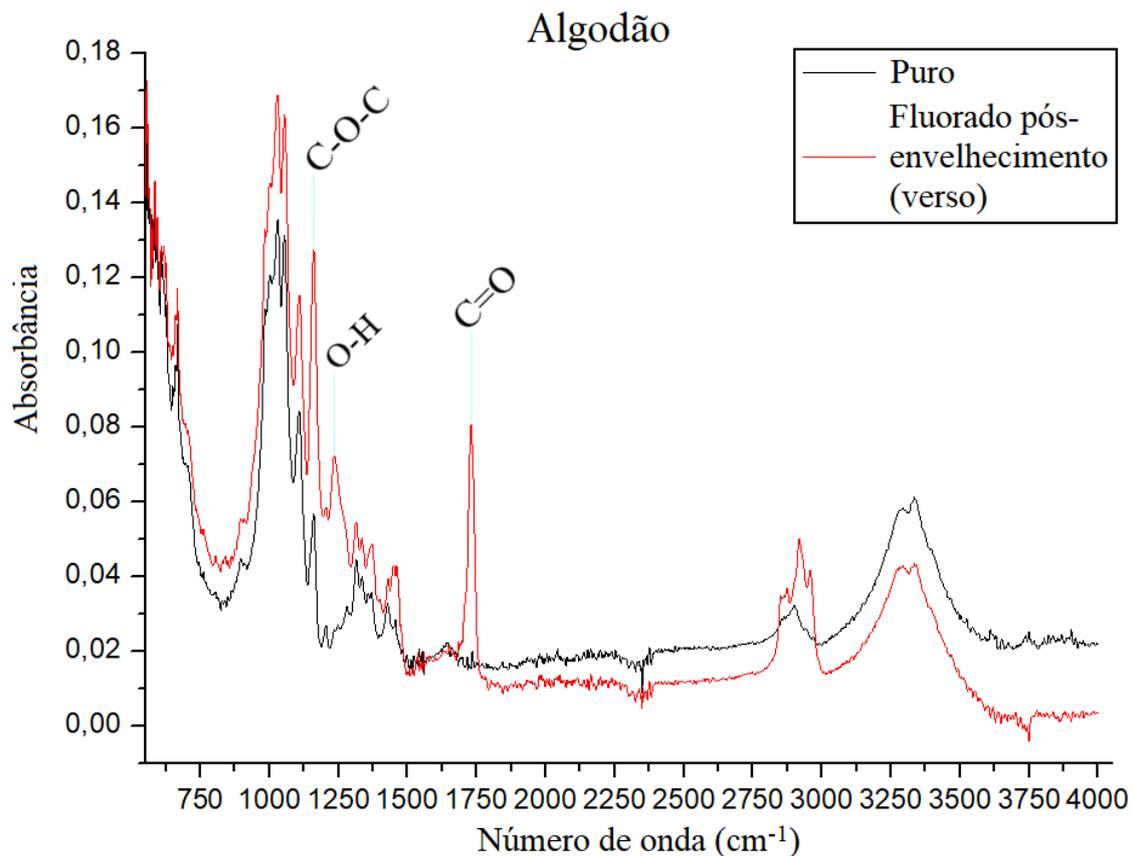


Figura 27: espectro FTIR-ATR da absorbância do algodão puro (preto) e do verso da amostra de algodão fluorado pós-envelhecimento (vermelho) sobrepostas.

#### 4.9 ÂNGULOS DE CONTATO E ANÁLISE DE VARIÂNCIA APÓS TESTES DE IMERSÃO

As imersões em solução de água e sabão visam averiguar a capacidade das amostras atuarem como vestimentas a prova d'água, uma aplicação distinta da separação água-óleo. Atualmente as vestimentas a prova d'água produzidas perdem a propriedade hidrofóbica na maior parte de sua superfície logo após a primeira lavagem

Tabela 8: Análise de variância pelo teste de Tukey de significância honesta (HSD) com nível de significância de 0,05. O asterisco indica que há diferença estatisticamente significativa. WCA se refere a water contact angle (ângulo de contato com a água).

Amostras analisadas	Diferença da média WCA (°)
Poliéster fluorado antes e após imersão em água	4,2*
Poliéster fluorado antes e após imersão em água e sabão	11,1*
Algodão fluorado antes e após imersão em água	4,1*
Algodão fluorado após imersão em água e sabão	15,3*

Tabela 9: Média e desvio padrão dos ângulos de contato (°) obtidos das amostras pós imersão em água e pós imersão em solução de água e sabão.

Amostras	Média e desvio padrão (°)	% do ângulo de contato original
Poliéster fluorado após imersão em água	134,7 ± 3,1	96,6
Poliéster fluorado após imersão em água e sabão	128,3 ± 1,9	92,0
Algodão fluorado após imersão em água	137,0 ± 2,5	97,1
Algodão fluorado após imersão em água e sabão	125,8 ± 7,3	89,2

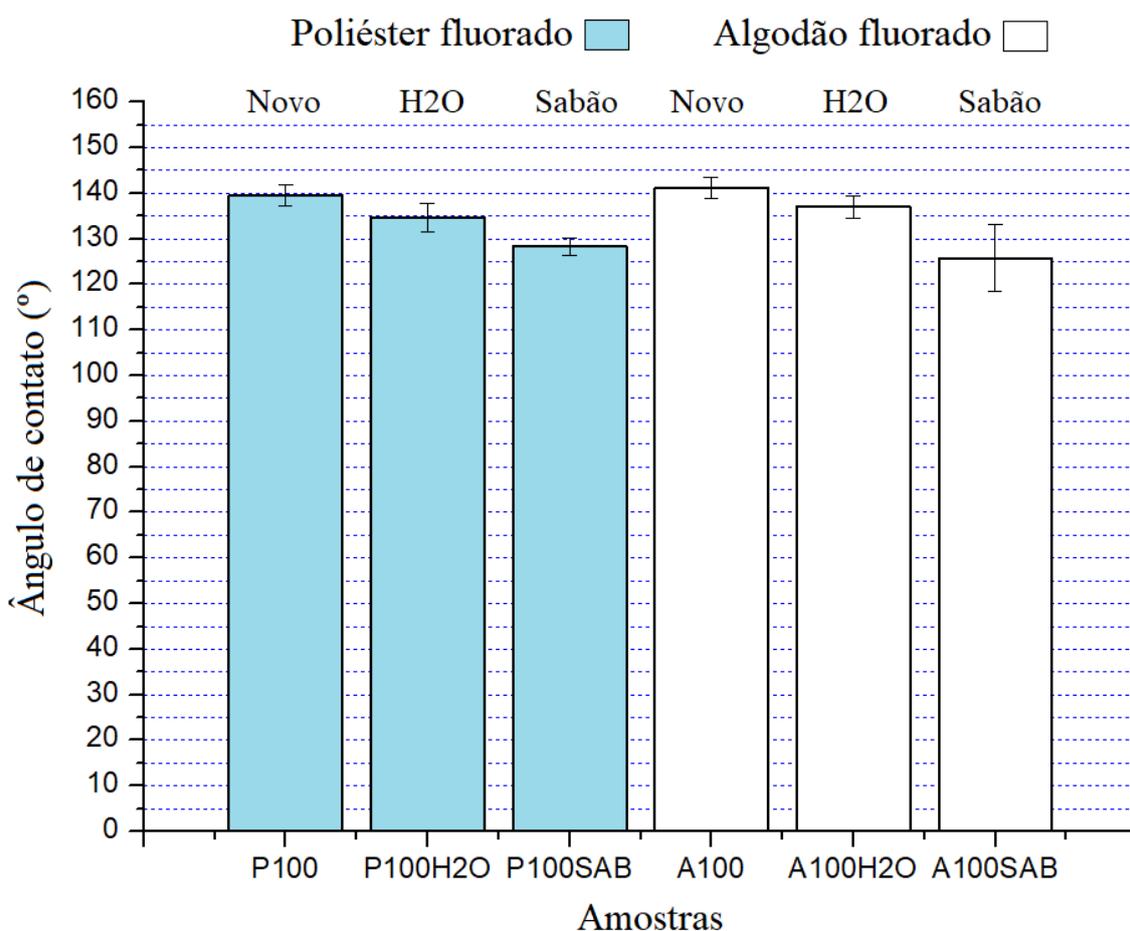


Figura 28: Ângulos de contato médios das amostras de poliéster (P - azul) e algodão (A - branco) fluoradas. A notação '100' indica as amostras novas, 'H2O' indica após imersão em água (P100H2O) e 'SAB' após imersão em água e solução de água e sabão.

Pelo teste de Tukey significância honesta (HSD) com nível de significância de 0,05, tabela 8, todas as amostras após imersão em água ou solução de água e sabão são estatisticamente diferentes de suas amostras originais. Contudo, elas ainda preservam altas porcentagens de seus ângulos de contato médios originais, de 89,2 a 97,1 %, vide tabela 9 e figura 28.

Pode-se notar o desvio padrão relativamente alto do algodão fluorado após sua imersão em solução de água e sabão.

De forma geral, as amostras se demonstram resistentes ao contato direto prolongado com água e soluções de água e sabão. Contudo, os resultados dos experimentos conduzidos não são uma indicação da resistência das amostras à lavagem em máquina devido à ausência de forças externas, como agitação, nos experimentos realizados.

## **5. CONCLUSÕES**

Ambos os tratamentos tornam as superfícies hidrofóbicas e mudam a coloração da face frontal, principalmente para o gás R-134 A puro, enquanto a mistura de gases metano e R-134A promove a formação de filmes sujeitos a fratura e delaminação. Uma mudança de material ou gás precursos ainda assim pode não influenciar o resultado quantitativamente. A interação filme-substrato demonstra-se o fator preponderante.

O tratamento produz grupos carbono fluorados nas amostras e há mudança em escala nanométrica na morfologia dos substratos pós-tratamento. Por fim, as amostras fluoradas realizam filtração seletiva de água-óleo em emulsões com o auxílio de agitação.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A requerimento de agitação para realizar a filtração seletiva pode ser contornado utilizando um substrato com tamanho maior de poros. Outra alternativa viável para contornar esse problema é utilizar o tecido hidrofóbico para a confecção de um mini barco, o qual bóia sobre emulsões água-óleo enquanto absorve o óleo, vide Wang et al [35]. Também pode-se esquematizar e realizar testes de permação com as amostras totalmente planas com áreas de escoamento dos líquidos maiores.

A resistência das amostras à imersões em soluções com pH ácidos e básicos podem ser testadas, como fizeram Mezzi et al. [10], principalmente em relação à sua propriedade hidrofóbica. O mesmo vale para imersões em água do mar.

O tratamento das amostras por PECVD com a mistura de gases produziu fratura, deslocamento e laminação. Parâmetros como tempo de deposição e potência de rádio frequência podem ser variados para evitar esse efeito.

Realizar micrografias eletrônicas de varredura para as amostras após imersão em água e água-sabão para averiguar possíveis mudanças no recobrimento.

Por fim, realizar a análise do espectro FTIR das amostras de papel filtro, cujas fibras originalmente são compostas de lignina e celulose assim como o algodão, que pode esclarecer questões não respondidas por esse trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] M. Khosravi and S. Azizian, “Preparation of superhydrophobic and superoleophilic nanostructured layer on steel mesh for oil-water separation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 366–373, 2017.
- [2] X. Zhou *et al.*, “Robust and durable superhydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. ACS Appl Mater Interfaces 5 (15): 7208–7214,” 2013.
- [3] M. A, “Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be?,” *Langmuir*, vol. 19, no. 2, p. 8343, 2003.
- [4] Y. Gu *et al.*, “Research progress of biomimetic superhydrophobic surface characteristics, fabrication, and application,” *Adv. Mech. Eng.*, vol. 9, no. 12, pp. 1–13, 2017.
- [5] A. Marmur and G. Wolansky, “Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 381–388, 1999.
- [6] C. H. Choi, D. H. Ko, B. Park, Y. Choi, W. Choi, and D. P. Kim, “Air-water interfacial fluidic sonolysis in superhydrophobic silicon-nanowire-embedded system for fast water treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 358, no. August 2018, pp. 1594–1600, 2019.
- [7] L. Gao and T. J. McCarthy, “The ‘lotus effect’ explained: Two reasons why two length scales of topography are important,” *Langmuir*, vol. 22, no. 7, pp. 2966–2967, 2006.
- [8] M. Stephen and J. L. Hoon, “Design of a Superhydrophobic Surface Using Woven Structures,” *Langmuir*, vol. 23, no. 11, p. 6004, 2007.
- [9] Z. Li, Y. Xing, and J. Dai, “Superhydrophobic surfaces prepared from water glass and non-fluorinated alkylsilane on cotton substrates,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 7, pp. 2131–2135, 2008.
- [10] D. Caschera *et al.*, “Ultra Hydrophobic/Superhydrophilic Modified Cotton Textiles through Functionalized Diamond-Like Carbon Coatings for Self-Cleaning Applications,” 2013.
- [11] X. Yue, J. Li, T. Zhang, F. Qiu, D. Yang, and M. Xue, “In situ one-step fabrication of durable superhydrophobic-superoleophilic cellulose/LDH membrane with hierarchical structure for efficiency oil/water separation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 328, pp. 117–123, 2017.

- [12] R. De Padua and O. Sá, “Produção e caracterização de recobrimentos de carbono com flúor via técnica rf-PECVD a partir de gás convencional de refrigeração,” 2017.
- [13] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 37, pp. 129–281, 2002.
- [14] E. Sardella *et al.*, “Plasma enhanced chemical vapour deposition of nanostructured fluorocarbon surfaces,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 6, no. SUPPL. 1, pp. 57–60, 2009.
- [15] R. E. Sah, B. Dischler, A. Bubenzer, and P. Koidl, “Amorphous carbon coatings prepared by high rate rf plasma deposition from fluorinated benzenes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, no. 8, pp. 739–741, 1985.
- [16] C. E. Bottani, A. Lamperti, L. Nobili, and P. M. Ossi, “Structure and mechanical properties of PACVD fluorinated amorphous carbon films,” *Thin Solid Films*, vol. 433, no. 1–2 SPEC., pp. 149–154, 2003.
- [17] J. C. Angus, Y. Wang, and M. Sunkara, “Metastable Growth of Diamond and Diamond-Like Phases,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 221–248, 2003.
- [18] F. R. Marciano, L. F. Bonetti, N. S. Da-Silva, E. J. Corat, and V. J. Trava-Airoldi, “Wettability and antibacterial activity of modified diamond-like carbon films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 20, pp. 8377–8382, 2009.
- [19] N. E. Capps, N. M. Mackie, and E. R. Fisher, “Surface interactions of CF<sub>2</sub>radicals during deposition of amorphous fluorocarbon films from CHF<sub>3</sub>plasmas,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 9, pp. 4736–4743, 1998.
- [20] E. YASUDA, “Carbon alloys novel concepts to develop carbon science and technology, 1 ed.” Elsevier Science, Amsterdam, p. 547, 2003.
- [21] L. Zhang, F. Wang, L. Qiang, K. Gao, B. Zhang, and J. Zhang, “Recent advances in the mechanical and tribological properties of fluorine-containing DLC films,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 13, pp. 9635–9649, 2015.
- [22] H. Kasai, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, “Surface structure estimation by plasma fluorination of amorphous carbon, diamond, graphite and plastic film surfaces,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 11, 1986.
- [23] D. Flösch, G. Clarotti, K. E. Geckeler, F. Schué, and W. Göpel, “Characterization of plasma-treated poly (hydroxybutyrate) membrane surfaces by ESCA and contact angle measurements,” *J. Memb. Sci.*, vol. 73, no. 2–3, pp. 163–172, 1992.

- [24] L. G. Jacobsohn, D. F. Franceschini, M. E. H. Maia da Costa, and F. L. Freire, “Structural and mechanical characterization of fluorinated amorphous-carbon films deposited by plasma decomposition of CF<sub>4</sub>–CH<sub>4</sub> gas mixtures,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 18, no. 5, p. 2230, 2002.
- [25] R. S. Butter, D. R. Waterman, A. M. Lettington, R. T. Ramos, and E. J. Fordham, “Production and wetting properties of fluorinated diamond-like carbon coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 311, no. 1–2, pp. 107–113, 1997.
- [26] A. Bendavid, P. J. Martin, L. Randeniya, and M. S. Amin, “The properties of fluorine containing diamond-like carbon films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 66–71, 2008.
- [27] K. F. V. Wong and E. Barin, “Oil spill containment by a flexible boom system,” *Spill Sci. Technol. Bull.*, vol. 8, no. 5–6, pp. 509–520, 2003.
- [28] S. W. Benner, V. T. John, and C. K. Hall, “Simulation Study of Hydrophobically Modified Chitosan as an Oil Dispersant Additive,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 23, pp. 6979–6990, 2015.
- [29] H. Cheng, B. Gu, M. P. Pennefather, T. X. Nguyen, N. Phan-Thien, and H. M. Duong, “Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup,” *Mater. Des.*, vol. 130, no. February, pp. 452–458, 2017.
- [30] G. Ren, Y. Song, X. Li, Y. Zhou, Z. Zhang, and X. Zhu, “A superhydrophobic copper mesh as an advanced platform for oil-water separation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 428, pp. 520–525, 2018.
- [31] C. Su, H. Yang, H. Zhao, Y. Liu, and R. Chen, “Recyclable and biodegradable superhydrophobic and superoleophilic chitosan sponge for the effective removal of oily pollutants from water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 330, no. July, pp. 423–432, 2017.
- [32] J. Ge, H. Y. Zhao, H. W. Zhu, J. Huang, L. A. Shi, and S. H. Yu, “Advanced Sorbents for Oil-Spill Cleanup: Recent Advances and Future Perspectives,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 47, pp. 10459–10490, 2016.
- [33] Y. Si and Z. Guo, “Superwetting Materials of Oil–Water Emulsion Separation,” *Chem. Lett.*, vol. 44, no. 7, pp. 874–883, 2015.
- [34] S. Lei *et al.*, “Durable superhydrophobic cotton fabric for oil/water separation,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 533, pp. 249–254, 2017.
- [35] G. Wang *et al.*, “Low Drag Porous Ship with Superhydrophobic and

- Superoleophilic Surface for Oil Spills Cleanup,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 47, pp. 26184–26194, 2015.
- [36] H. T. Sahin, “RF-CF 4 plasma surface modification of paper: Chemical evaluation of two sidedness with XPS/ATR-FTIR,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 9, pp. 4367–4373, 2007.
- [37] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, 3rd ed. 2001.
- [38] S. Vahur, A. Teearu, P. Peets, L. Joosu, and I. Leito, “ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm<sup>-1</sup>,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 408, no. 13, pp. 3373–3379, 2016.
- [39] Q. Zhu and C. C. Han, “Synthesis and crystallization behaviors of highly fluorinated aromatic polyesters,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 13, pp. 3624–3631, 2007.
- [40] R. A. Bernal, P. Chen, J. D. Schall, J. A. Harrison, Y. R. Jeng, and R. W. Carpick, “Influence of chemical bonding on the variability of diamond-like carbon nanoscale adhesion,” *Carbon N. Y.*, vol. 128, pp. 267–276, 2018.
- [41] N. P. Prorokova, T. Y. Kumeeva, and S. Y. Vavilova, “Improving the wettability of polyester fabric with using direct fluorination,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 219, no. November 2018, pp. 115–122, 2019.
- [42] C. Chung, M. Lee, and E. K. Choe, “Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 58, no. 4, pp. 417–420, 2004.