

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

ENGENHARIA MECÂNICA

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO TECIDO 100% ALGODÃO TRATADO COM
PLASMA**

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Como parte dos requisitos para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

DUCIANE OLIVEIRA DE FREITAS

Orientador:

Prof. Dr. CLODOMIRO ALVES JÚNIOR

NATAL

AGOSTO/2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

ENGENHARIA MECÂNICA

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE TECIDO 100% ALGODÃO TRATADO COM
PLASMA**

DUCIANE OLIVEIRA DE FREITAS

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

Sendo aprovado em sua forma final.

Orientador

**Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior - Departamento de Engenharia Mecânica
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN**

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte / Biblioteca Central Zila Mamede

Freitas, Duciane Oliveira de.

Modificação superficial do tecido 100% algodão tratado com plasma /
Duciane Oliveira de Freitas. – Natal, 2009.

99 p. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do
Norte. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

1. Tensão superficial – Dissertação. 2. Tecidos de algodão –
Dissertação. 3. Plasma – Dissertação. 4. Repelência – Dissertação. I.
Alves Júnior, Clodomiro. II. Universidade Federal do Rio Grande do
Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621(043.3)

BANCA EXAMINADORA

Profº Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Profº Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Departamento de Engenharia dos Materiais
Universidade Federal de Campina Grande

“Sei que meu trabalho é como uma gota no oceano, mas sem essa gota ele seria
bem menor.”

Madre Teresa de Calcutá

A minha mãe,

A minha avó e ao meu pai (in memorium),

E a todos que batalham pela educação, a pesquisa e o desenvolvimento do nosso país, principalmente, a todos que engrandecem a Engenharia do Brasil.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me ter concedido chegar aonde cheguei com saúde e dignidade;

A todos os que fazem o Labplasma – Laboratório de Processamento de Materiais a Plasma da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, que direta ou indiretamente contribuíram para a finalização deste trabalho em particular a Haroldo Macedo, Júlio Cesar P. Barbosa, Marina Cardoso, Michelle Feitor, Márcio Willians, Márcio Cleto e Thércio Costa;

Ao meu orientador Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior pelo conhecimento a mim fornecido, acolhimento e serenidade frente aos percalços tão comuns ao longo do desenvolvimento de nosso trabalho;

Ao Prof. Dr. Clóvis de Medeiros Bezerra do Departamento de Engenharia Têxtil, quem me apresentou ao mundo da pesquisa;

Ao Prof. Dr. João Telésforo Nóbrega de Medeiros que, talvez sem saber, muito contribuiu para minha formação com seus ensinamentos, orientações oportunas e pela grande pessoa que é;

Ao meu amigo Eng. Dr. Alexsander Tressino e sua orientadora Professora Dra. Maria Lúcia Pereira da Silva, ambos, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo grande apoio, ajuda e amizade;

A minha colega Ana Maria que, quando ainda fazia parte do quadro de alunos do Labplasma, bem me recebeu no laboratório, me orientando e ajudando na realização dos meus processos de tratamento;

Ao amigo Eng. Mecânico MSc. Sidney Lins pelo apoio, amizade e companheirismo;

A todos os funcionários do Departamento de Física onde está locado o Labplasma, em particular a Dona Lindalva e seus assistentes;

Ao Laboratório Institucional do NEPGN – Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural, nas pessoas de Artejose e Érico Barreto Oliveira;

Ao PPGEM - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica;

A Capes – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo patrocínio deste trabalho;

A todos os meus familiares, amigos e colegas pelo apoio, admiração e palavras de força em todos os momentos.

O meu muito obrigada!

RESUMO

O tecido 100% Algodão (CO)* tratado com plasma de metano (CH₄) tem aplicação direta em todas as áreas que necessitam de um material com maior repelência a soluções aquosas, como revestimentos e uniformes aplicados a área biomédica, aeronáutica, automobilística, entre outras. Amostras de tecido 100% CO foram tratadas com plasma utilizando duas atmosferas diferentes: gás CH₄, com tempos que variaram de 10 em 10 min. até 60 min., e uma mistura de metano/argônio (CH₄/Ar), em proporções 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 e 9:1, durante 30 min. O fluxo utilizado nos dois processos foi de 5 cm³/s (centímetro cúbicos por segundo), a uma pressão de 6 mbar, voltagem de 490 V e corrente de 0,15 A. O objetivo do trabalho foi medir a variação da tensão superficial do tecido 100% CO após tratado com plasma; Utilizando medidas de ângulo de contato da água e do glicerol com a superfície. As amostras foram testadas imediatamente após o tratamento, com 8 e 12 meses, a fim de verificar a duração do efeito desta modificação superficial. Verificou-se um aumento da hidrofobicidade através dos valores do teste da gota sessil que variaram entre 116,69° a 137,85° e se mantiveram após 12 meses; As amostras não tratadas apresentam ângulo de contato igual a 0°. Análises de espectroscopia de emissão ótica (EEO) e espectroscopia Raman (ER) foram realizadas, bem como, análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) a qual confirmou presença de oligômeros. O processo a plasma é ambientalmente correto e se torna superior em comparação aos tratamentos convencionais.

Palavras-chave: Tensão superficial, tecido de algodão, plasma, repelência a água

*CO – sigla derivada da palavra inglesa *cotton* que significa algodão.

ABSTRACT

The 100% cotton fabric (CO)* treated with plasma of methane CH₄ has direct application in all areas that needs of aqueous solutions repellent material like coatings and uniforms applied biomedical, aeronautics, and automobile between others. 100% cotton fabric (CO) samples were treated by plasma with two different atmosphere: Methane gas (CH₄), treatment time was varied in 10 in 10 min. until 60 min., and mixture methane/argon (CH₄/Ar), it was varied the proportion 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 e 9:1, with treatment time of 30 minutes. In both, the fluxe was 5 sccm (second cubic centimeter), pressure 6 mbar, voltage 490 V and current 0,15A. The objective of work was measure the superficial tension of 100% CO then it treated with plasma, using contact angle measures of water and glycerol with the surface. The samples were tested after treatment, with 8 and 12 months to verify the superficial modification effects. It was verified an increase of hydrophobility with the Sessile drop values varied between 116,69° to 137,85° and it carried on after 12 months. The no treated samples shows contact angle equal 0°. OES analysis and Raman spectroscopy were accomplished. In the SEM analysis was verified oligomers. The plasma treatment is correct environmental, It turning greater than conventional treatments.

Key words: superficial tension, cotton fabric, plasma, water repellent

*CO – abbreviature originates of english work *cotton*.

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	17
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1. Plasma.....	25
2.1.1. Geração do plasma.....	26
2.1.2. Modificação superficial de polímeros.....	28
2.1.3. Tecidos de algodão tratados com plasma.....	31
2.2. Fibra de Algodão.....	32
2.2.1 Histórico.....	32
2.2.2. Estrutura e propriedades.....	34
2.3. Processos de acabamento industrial – Repelência a	
água.....	36
2.3.1. Mecanismo de repelência.....	38
2.3.2. Repelência a água e impermeabilidade.....	39
2.4. Molhabilidade.....	40
2.4.1. Ângulo de contato.....	41
2.4.2. Tensão superficial ou energia de superfície.....	43
2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
2.6. Espectroscopia de emissão ótica (EEO).....	47
2.7. Espectroscopia Raman (ER).....	48

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	51
3.1 Reator de plasma a vácuo.....	52
3.2 Amostras do tecido 100% algodão.....	54
3.3. Tratamento das amostras.....	55
3.4. Espectroscopia de emissão ótica (EEO).....	56
3.5. Análise da Molhabilidade.....	56
3.6. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
3.7. Análise de espectroscopia Raman (ER).....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
4.1. Amostras tratadas em atmosfera CH ₄	61
4.1.1. Ângulo de contato.....	61
4.1.2. Tensão superficial.....	63
4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
4.3. Espectroscopia de emissão ótica (EEO).....	69
4.4. Espectroscopia Raman (ER).....	70
4.5. Amostras tratadas em atmosfera CH ₄ /Ar.....	72
4.5.1. Ângulo de contato.....	72
4.5.2. Tensão superficial.....	74
4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) CH ₄ /Ar....	74
4.7. Microscopia de emissão ótica (EEO) CH ₄ /Ar.....	77
4.8. Espectroscopia Raman (ER).....	82
5. CONCLUSÃO.....	87
6. ANEXOS.....	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Visão esquemática do plasma (a) e da descarga (b).....	27
Figura 2:	Esquema das reações que acontecem durante a polimerização por plasma.....	30
Figura 3:	Desenho esquemático das etapas de formação de filme produzido por plasma.....	31
Figura 4:	Fórmula estrutural da Celulose.....	34
Figura 5:	Capulho de algodão.....	35
Figura 6:	Ângulo de Contato.....	42
Figura 7:	Possíveis configurações para uma gota em contato com uma superfície sólida.....	42
Figura 8:	Expressão gráfica da equação de Fowkes para determinar a tensão superficial.....	45
Figura 9:	Esquema de um espectrômetro de emissão ótica 1 e 2) conjunto de espelhos, 3) rede de difração, 4 e 5) espelhos receptores dos comprimentos de onda, 6) sensor óptico. As leituras de corrente elétrica são interpretadas pelo “Spectrahub” e transformadas em dados computacionais.....	48
Figura 10:	Espectro Raman despolarizado de fibras de urdume e trama no alcance de $950-1550\text{ cm}^{-1}$. Acima, estrutura molecular da cadeia de celulose.....	49
Figura 11:	Reator de plasma a vácuo.....	52
Figura 12:	Esquema de funcionamento do reator de plasma a vácuo.....	53
Figura 13:	Imagem das amostras do tecido 100% CO sendo tratadas no reator de plasma.....	54
Figura 14:	Desenho esquemático do aparato para captura de imagens do ângulo de contato.....	57
Figura 15:	(A) Imagem da gota de água sobre amostra de tecido 100% Algodão tratada com plasma. (B) Obtenção do ângulo de contato com o programa Suftens.....	57

Figura 16:	Gráfico do ângulo de contato, usando água, nas amostras de tecido 100% CO tratadas com plasma de CH ₄ em função do tempo de tratamento, após 12 meses.....	61
Figura 17:	Gráfico do ângulo de contato, usando glicerol, nas amostras de tecido 100% CO tratadas com plasma de CH ₄ em função do tempo de tratamento, após 12 meses.....	61
Figura 18:	Gráfico da tensão superficial das amostras de tecido 100% algodão tratadas com plasma de CH ₄ após 12 meses.....	63
Figura 19:	Imagem de MEV da amostra não tratada.....	64
Figura 20:	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ por 10 minutos.....	64
Figura 21:	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ por 20 minutos.....	65
Figura 22:	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ por 30 minutos.....	66
Figura 23:	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ por 40 minutos.....	66
Figura 24:	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ por 50 minutos.....	67
Figura 25:	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ por 60 minutos.....	67
Figura 26:	Gráfico de EEO do tratamento de tecido 100% CO com plasma de CH ₄ em 30 minutos de tratamento.....	69
Figura 27:	Gráficos da análise de ER para a amostra de tecido de 100% CO não tratada.....	70
Figura 28:	Gráficos da análise de ER para as amostras tratadas com plasma de CH ₄ em 30 minutos.....	70
Figura 29:	Gráfico do ângulo de contato, usando água, nas amostras de tecido 100% CO tratadas com plasma de CH ₄ /Ar em função da porcentagem de CH ₄ na mistura, após 12 meses.....	71
Figura 30:	Gráfico do ângulo de contato, usando glicerol, nas amostras de tecido 100% CO tratadas com plasma de CH ₄ /Ar em função da porcentagem de CH ₄ na mistura, após 12 meses.....	72

Figura 31	Gráfico da tensão superficial das amostras de tecido 100% algodão tratadas com plasma de CH ₄ /Ar após 12 meses tempo de tratamento.....	73
Figura 32	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ /Ar na proporção de 1:9 CH ₄ / Ar por 30 minutos.....	74
Figura 33	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ /Ar na proporção de 4:6 CH ₄ / Ar por 30 minutos	74
Figura 34	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ /Ar na proporção de 5:5 CH ₄ / Ar por 30 minutos.....	75
Figura 35	Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH ₄ /Ar na proporção de 9:1 CH ₄ / Ar por 30 minutos.....	75
Figura 36	Imagem de MEV de uma amostra não tratada de tecido de 100% CO.....	76
Figura 37	EEO de amostra tratada com plasma de mistura 1:9 CH ₄ / Ar.....	77
Figura 38	EEO de amostra tratada com plasma de mistura 4:6 CH ₄ / Ar.....	77
Figura 39	EEO de amostra tratada com plasma de mistura 6:4CH ₄ /Ar.....	78
Figura 40	Exemplos de possíveis formações de radicais pós tratamento com plasma. A) quebra da ligação oxigênio – hidrogênio do grupo hidroxila. B) quebra na ligação do C com OH, se ligando a CH ₃	79
Figura 41	EEO de amostra tratada com plasma de mistura 8:2 CH ₄ / Ar.....	80
Figura 42	EEO de amostra tratada com plasma de mistura 9:1CH ₄ / Ar.....	81
Figura 43	Espectroscopia Raman de amostra não tratada de tecido 100% CO.....	82
Figura 44	Espectros de Raman correspondentes as áreas A ₁ e A ₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 9:1 CH ₄ / Ar.....	83
Figura 45	Espectros de Raman correspondentes as áreas A ₁ e A ₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 8:1 CH ₄ /Ar	84
Figura 46	Espectros de Raman correspondentes as áreas A ₁ e A ₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 7:3 CH ₄ / Ar.....	84
Figura 47	Espectros de Raman correspondentes as áreas A ₁ e A ₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 6:4 CH ₄ / Ar	85
Figura 48	Espectros de Raman correspondentes as áreas A ₁ e A ₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 5:5 CH ₄ / Ar.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Tecidos repelentes a água e impermeáveis.....	40
Tabela II – Valores das tensões superficiais dos líquidos usados.....	44
Tabela III – Parâmetros do tratamento com gás de metano (CH_4).....	55
Tabela IV – Parâmetros do tratamento com mistura de gases CH_4/Ar	55
Tabela V – Valores dos ângulos de contato, usando água, nas amostras tratadas com plasma de CH_4	89
Tabela VI – Valores das tensões superficiais dos líquidos usados.....	90
Tabela VII – Valores dos ângulos de contato, usando água, nas amostras tratadas com plasma de CH_4/Ar	91
Tabela VIII – Valores do ângulo de contato, usando glicerol, nas amostras tratadas com plasma de CH_4/Ar	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PACVD	Deposição a vapor químico por plasma assistido
Labplasma	Laboratório de processamento de materiais a plasma
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EEO	Espectroscopia de Emissão ótica
ER	Espectroscopia Raman
°C	Graus Celsius
CH₄	Metano
CF₄	Tetrafluorometano
C₃ F₆	Hexafluoropropano
(C₆H₁₀O₅)_n	Fórmula empírica da Celulose
Ar	Argônio
V_{rf}	Voltagem
V_b	Tensão de ruptura
Yd	Jardas – unidade de comprimento inglesa
mJ/ m⁻²	miliJoule por metro quadrado – Unidade de medida de tensão superficial
γ_c	Tensão superficial
γ_l	Tensão superficial do Líquido
γ_s	Tensão superficial do sólido
γ_g	Tensão superficial do gás

KPa	Unidade de medida de pressão – quilo Pascal
F	Força
Ne	Unidade de fiação inglesa
θ_e	Ângulo de contato estático

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A repelência à água de produtos fabricados com a fibra de algodão tem despertado o interesse de pesquisadores (Zhang, 2003). Apesar do conforto e da maciez que a fibra de algodão proporciona, ela apresenta um grau elevado de absorção de água e umidade que facilita a impregnação das partículas de sujeira e manchas em geral, restringindo ou dificultando, em alguns casos, sua utilização.

Visando a diversidade de produtos multifuncionais, a indústria têxtil busca inovações que vão ao encontro das necessidades dos consumidores e do mercado em geral. Para tanto, acabamentos finais têxteis conferem aos tecidos características especiais, entre elas, a repelência à água.

Dentre os tratamentos convencionais está o processo de dispersão poliuretânica em água. Trata-se de um dos agentes para acabamento de tecidos de algodão que consiste em uma polimerização em cadeia do tipo catiônica, onde a molécula do monômero de poliuretana está presente como partícula sólida dispersa em água. Os monômeros de poliuretanas em água, aplicados por espatulagem*, penetram mais facilmente no tecido de algodão, porém cola entre os fios deixando um toque rígido, necessitando de pré-tratamentos como a calandragem**. Por esse motivo, as soluções que utilizam monômeros de poliuretanas em solventes são mais utilizadas, pois o toque é macio e não necessita de tratamento prévio. Entretanto, trazem riscos a saúde dos usuários e dos trabalhadores do setor pela inalação de vapor tóxico durante o processo (Química Têxtil, 1997), bem como, os resíduos lançados no meio ambiente.

*Espatulagem: Processo pelo qual se aplica material pastoso sobre uma superfície com instrumento, de forma geralmente triangular, chamado espátula.

**Calandragem: Processo que consiste de conjunto de cilindros com velocidades diferentes pelos quais são passados os materiais.

Assim, novas técnicas de acabamento final surgem como uma alternativa para empregar características específicas aos produtos, aliado a uma produção ecologicamente correta

O plasma é aplicado em diversas áreas e para inúmeros fins. Esta técnica vem sendo investigada como meio de modificar as mais altas camadas atômicas da superfície do material, deixando as características estruturais inalteradas. (**McCord** 2003, **Sotton** 1994, **Almeida** 2003, **Voher** 1998, **Hegemann** 2007, **Poll** 2001).

Neste caso, a técnica de polimerização a plasma ou PACVD (deposição a vapor químico assistido por plasma) possibilita a formação de um filme polimérico, a base de carbono, que é depositado sobre a superfície do tecido. O processo de polimerização a plasma é realizado em uma câmara de vácuo, onde o gás metano (CH_4) é ionizado, à baixa temperatura e, reações químicas e físicas entre a superfície do tecido de algodão e as substâncias presentes neste ambiente, produzem o material polimérico que diminui a tensão superficial do tecido, ou seja, aumento da hidrofobicidade (**Almeida** 2003).

Tratamentos com plasma também podem ser usados para aumento da hidrofilicidade, efeito antibactericida, da resistência química e ao desgaste, retardo a chama, melhora no tingimento, dentre outros. (**McCord** 2003, **Sotton** 1994, **Almeida** 2003, **Voher** 1998, **Hegemann** 2007, **Poll** 2001); Também tem o intuito de reduzir as etapas dos processos de acabamento, ampliar as características hidrofóbicas do algodão, bem como, atuar como uma aplicação ambientalmente correto.

Neste trabalho foram realizados tratamentos com plasma em amostras de tecido 100% algodão, prontos para tingir, submetidos apenas a desengomagem, em duas atmosferas: 100% CH_4 e mistura de gases CH_4 / Ar. O objetivo foi estudar a hidrofobicidade do tecido até 12 (doze) meses, após a modificação superficial por

polimerização a plasma, fazendo comparação entre os tratamentos com as duas atmosferas citadas, bem como, analisar a duração do tratamento visando a eliminação ou diminuição de produtos tóxicos nos processos de mesmo fim e de efluentes, sem a necessidade de qualquer tipo de pré ou pós-tratamento comumente utilizados na indústria têxtil.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. No Capítulo 1 introdução, Capítulo 2 (revisão bibliográfica) são apresentados os conceitos de plasma, os mecanismos pelos quais acontece a polimerização a plasma e exemplos de alguns tratamentos realizados com tecidos de algodão utilizando o plasma. Em seguida, um breve histórico, estrutura e propriedades da fibra de algodão; mais adiante, definições de acabamento industrial especificando a repelência a água seu mecanismo e a distinção de repelência a água e impermeabilidade. E por fim, conceitos de molhabilidade através do estudo do ângulo de contato e tensão superficial, e os métodos de análises utilizados neste trabalho: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de emissão ótica (EEO) e espectroscopia Raman (ER).

No Capítulo 3 (procedimentos experimentais) é feita a descrição do equipamento utilizado para a polimerização a plasma, procedimento de preparação das amostras, os parâmetros usados no tratamento e os procedimentos para a realização das análises.

No Capítulo 4 (resultados e discussão) são apresentados e discutidos os resultados obtidos, através de gráficos, no teste de molhabilidade com o ângulo de contato e tensão superficial. Em seguida, são analisadas as imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura e os gráficos das espectroscopias de emissão ótica e Raman.

Para finalizar, o Capítulo 5 (conclusão) traz as conclusões gerais sobre o trabalho desenvolvido, mediante os resultados e análise obtidos de todo o procedimento.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Plasma

O plasma é um estado da matéria muito mais reativo do que os estados sólido, líquido e gasoso. O termo, também referido como “descarga elétrica”, “descarga gasosa” ou “descarga luminescente”, aplica-se a um gás parcialmente ionizado que contém íons, elétrons, radicais e partículas neutras. Ele é produzido por um campo eletromagnético aplicado sob uma adequada pressão. Apresenta-se eletricamente neutro, ou seja, o número de elétrons e íons é igual, porém, qualquer desbalanceamento de carga resultará em campos elétricos que tendem a mover as cargas de modo a restabelecer o equilíbrio. (Alves Junior, 2001)

Em geral, as características do plasma diferem-se dependendo dos átomos e moléculas constituintes, densidade, energia e grau de ionização; este último é um dos mais importantes parâmetros do plasma; é a fração das espécies neutras originais que foram ionizadas. É ela que define o tipo de Plasma gerado; Quando a ionização alcança 100%, define-se como **Plasma Quente**. Já para uma baixa ionização, o número de partículas carregadas em relação às neutras está entre 10^{-3} a 10^{-6} , neste caso é chamado de **Plasma frio**. (Feitor 2006, Alves Junior, 2001, Rossnagel, 1989)

Independente do tipo e tamanho do dispositivo empregado, para a geração do plasma alguns componentes são importantes:

Fonte de Energia para ionização - A energia fornecida depende do tipo e finalidade do tratamento e tipo de substrato, podendo ser uma fonte de energia contínua, rádio frequência, descontínua, microondas entre outras. Em todos, emprega-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados na câmara de reação.

Um sistema de geração de vácuo - Composto por uma bomba de vácuo para assegurar a eliminação do gás.

Uma câmara de reação – Local onde será introduzido o substrato e que pode ter diferentes formas construtivas, dependendo do tipo de substrato.

Uma bomba para o fornecimento de gás – Os gases empregados costumam ser inorgânicos tais como o Hidrogênio, Oxigênio, Argônio, Hélio, Cloro; ou orgânicos, tais como o metano, etileno, propileno, metilacrilamida etc. (Sánchez, 2004).

2.1.1. - Geração do plasma.

Uma substância sólida, em equilíbrio térmico, geralmente passa para o estado líquido quando a temperatura aumenta em uma pressão fixa. O líquido passa para o estado gasoso quando a temperatura continua a se elevar. A uma temperatura suficientemente alta, as moléculas do gás decompõem-se em forma de átomos que se movem livremente em direções randômicas. Se a temperatura se eleva ainda mais, então os átomos decompõem-se em partículas carregadas de movimentos livres (elétrons e íons positivos) e a substância entra no estado de plasma (Figura 1. a). A seguir, um esquema (Figura 1. b), mostra uma descarga simples. Constituída de uma fonte de voltagem que direciona a corrente por um gás em baixa pressão entre duas placas paralelas condutivas ou eletrodos, contidos num sistema hermeticamente fechado. (Alves Junior 2001, Rossnagel 1989, Lieberman 1994).

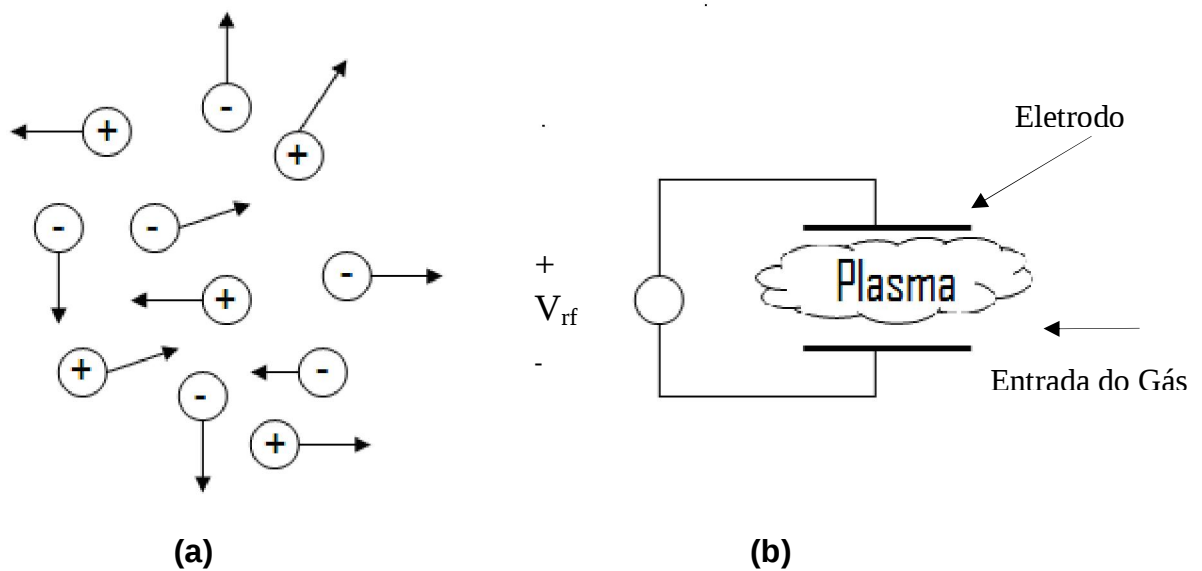


Figura 1 – Visão esquemática do Plasma **(a)** e da descarga **(b)**

Elétrons e íons são acelerados pelo campo elétrico, colidindo com outras partículas e produzindo assim mais íons e elétrons através da seguinte combinação (Feitor 2006, Denes 2004, Nicholson 1983, Sánchez 2004, Alves Junior 2001, Rosnagel 1989):



onde G^0 é o átomo ou molécula do gás no estado fundamental e G^{+} representa um íon deste gás.

2.1.2. – Modificação de superfície de polímeros por plasma.

Os polímeros de monômeros organometálicos e orgânicos são obtidos por descarga luminosa e depositados sobre superfícies em forma de um filme fino e/ou como um pó. As aplicações de filmes poliméricos têm destaque por apresentarem as seguintes características (**D´Agostinho**, 1990):

- Ø Podem ser, facilmente, formados com espessura de 500 Å a 1 micron;
- Ø Em geral, a adesão entre o filme e o substrato pode ser facilmente alcançada.
- Ø Os filmes são pouco porosos e de ligações altamente cruzadas;
- Ø Por este processo pode-se, facilmente, obter filmes multicamadas ou com graduação de características físicas ou químicas.

Na maioria dos processos, o monômero flui para dentro do reator de plasma continuamente, onde é completamente ou parcialmente consumido na conversão para polímero através da descarga luminosa do plasma. Ao mesmo tempo em que o monômero não convertido e o gás produto são continuamente bombeados para fora do reator. (**D´Agostinho**, 1990)

Polimerização a plasma é um tipo específico de química de plasma e envolve reações entre espécies do plasma, entre plasma e espécies da superfície e entre espécies da superfície. As reações químicas na deposição de revestimentos de polímeros são chamadas de Polimerização por vapor químico e podem ser ativadas por métodos de irradiação ultravioleta e feixe de elétrons, bem como, por plasma de descarga luminosa (**Bhushan**, 1991).

Entretanto, a estrutura dos filmes depositados por plasma é altamente complexa e depende de muitos fatores, incluindo o design do reator, nível de energia, temperatura do substrato, frequência, estrutura do monômero, pressão do

monômero e taxa de fluxo do monômero. Dois tipos de reação de polimerização podem ocorrer simultaneamente: polimerização por plasma induzido e polimerização de estado-polímero. No caso anterior, o plasma inicia a polimerização na superfície do monômero líquido ou sólido. Para que isso ocorra, monômeros devem apresentar funcionalidade maior que 2. No segundo caso, a polimerização ocorre em um plasma no qual os elétrons e espécies reativas têm energia suficiente para quebrar qualquer ligação. (Chan et al, 1996, D'Agostinho, 1990)

A formação do filme fino sobre as amostras do tecido se deu pela polimerização do monômero de CH₄ que é a combinação gasosa orgânica mais simples e não pode ser polimerizado por meios convencionais, mas somente por polimerização a plasma. A formação de um filme fino sobre a superfície do substrato se dá pela.. (Chan et al, 1996) É preciso tomar algumas precauções para que seja preservada a estrutura do monômero:

- Ø Limitar a entrada de energia;
- Ø Operar na pressão alta;
- Ø Limitar o tempo de residência do monômero no plasma;
- Ø Evitar o bombardeamento de íons.

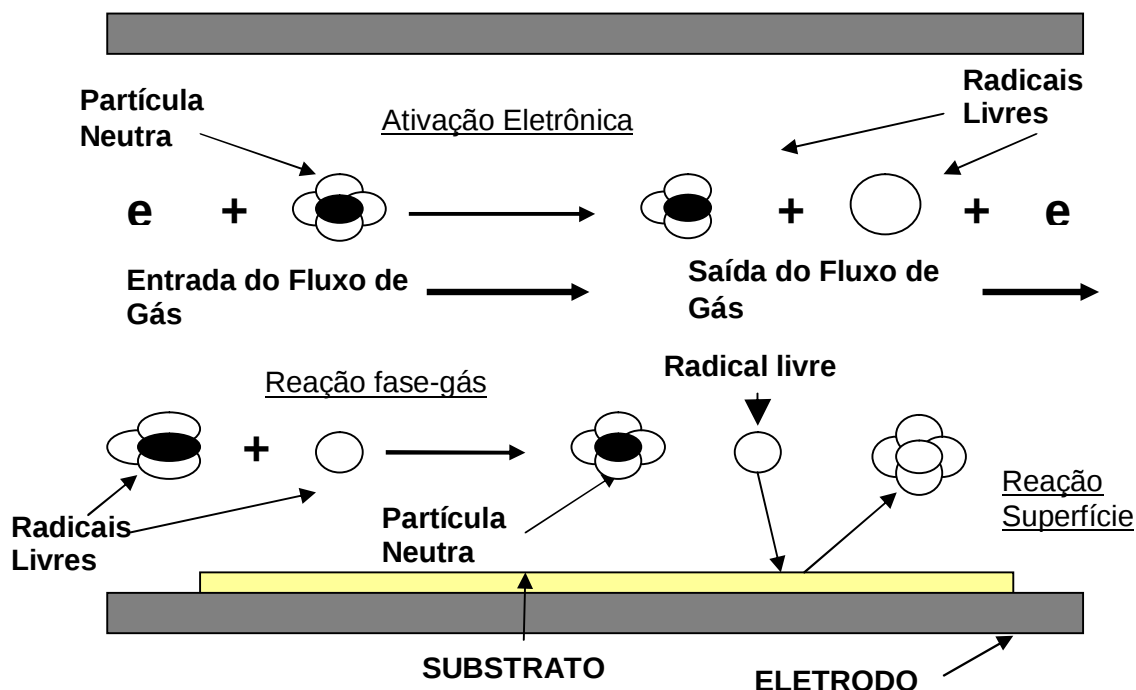


Figura 2 – Esquema das reações que acontecem durante a polimerização por plasma. Fonte: J. Leon Shohet, **Plasma-Aided Manufacturing**, IEEE Transactions on plasma science, Vol. 19, nº 5, 725-733, 1991.

Durante o tratamento com plasma em atmosferas de gases orgânicos, ocorrem dois processos: etching e deposição de oligômeros. Os oligômeros são formações posteriores aos monômeros, em forma de blocos sobre a superfície, que dão origem aos polímeros no processo de polimerização (Wang et al, 2001).

A formação de um filme polimérico pode ser melhor compreendida, partindo da teoria do mecanismo de formação de filme durante o período de deposição (Figura 3).

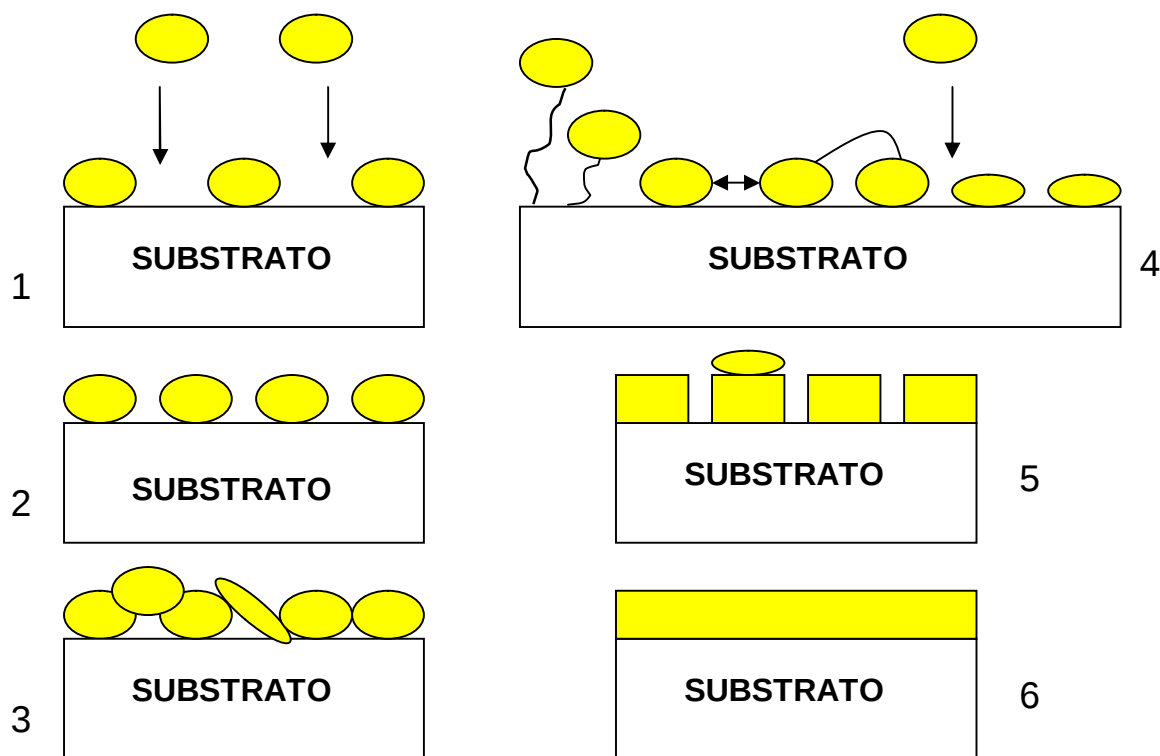


Figura 3 – Desenho esquemático das etapas de formação de filme produzido por plasma. (Araújo, 2006)

Inicialmente, átomos incidindo criam defeitos, reações locais, quebras de ligações e difusão que resultam no aumento da mobilidade na superfície **(1)**. Esses eventos por nucleiam **(2)** sítios para o crescimento e aceleração da fase inicial de formação do filme. A partir de então, haverá agregação atômica local **(3)** que estimulará ainda mais, até a formação de ilhas, caracterizado pelos efeitos de recristalização (formação de oligômeros) **(4 e 5)**. Finalmente, com o aumento da energia de ligação entre os oligômeros, dará origem a um filme contínuo e uniforme.

2.1.3. Tecidos de algodão tratados com plasma

As técnicas de plasma são bastante utilizadas para diversos fins; Um exemplo são os acabamentos têxteis com a finalidade de repelência à água. Várias pesquisas são desenvolvidas nesta área.

McCord, 2002, apresentou um trabalho onde amostras de tecido de algodão foram tratadas com plasma de tetrafluormetano (CF_4) e Hexafluorpropano (C_3F_6), utilizando fonte de rádio frequência, estudando diferentes tempos de tratamento, pressão e potência. Bons resultados foram obtidos de repelência à água. Entretanto, os gases utilizados contêm o Flúor, que nesta forma, se torna um elemento extremamente prejudicial ao meio ambiente.

Em outro exemplo, Kim, 2006, tratou as amostras com CH_4 , CH_4/Ar e CH_4/He utilizando plasma atmosférico de rádio frequência. Neste caso foi necessário utilizar $5\text{-}10 \text{ l.min}^{-1}$ de gás Hélio e Argônio, e $10\text{-}40 \text{ sccm}$ de CH_4 . Para obter o efeito de hidrofobicidade foi realizado, aproximadamente, 3 ciclos de deposição e observado a degradação do filme em 4 meses.

2.2. Fibra de Algodão

2.2.1. Histórico

O algodão, a mais importante das fibras, é a coluna vertebral do comércio têxtil mundial. Muitos de nossos tecidos do dia-a-dia são feitos com algodão; tecidos capazes de infinitas variedades de texturas e cores. (**Gordon Cook, 2001**)

Um tecido plano é resultado do entrelaçamento de fios denominados de trama e urdume. A trama é o fio que se apresenta menos tensionado e no tear está no sentido horizontal do tecido, já o urdume é mais tensionado e está no sentido vertical durante o processo de tecelagem. O número de fios por unidade de área é o que determina a chamada gramatura do tecido.

Os tecidos de algodão foram feitos por antigos egípcios e antes por civilizações chinesas. Amostras de materiais de algodão têm sido encontradas em tumbas indianas datadas de 3.000 a.C. Há algumas evidências que o algodão pode ter sido usado no Egito 12.000 a.C, anterior a isto, só o uso do linho era conhecido (**Gordon Cook**, 2001).

Os tecidos de algodão, de notável qualidade, foram produzidos bem antes de 1500 a.C., usando as mais primitivas técnicas de tecelagem e fiação. Onde a fiação e a tecelagem do algodão se desenvolveram primeiro, independente; pois não há dúvidas que a Índia foi o verdadeiro berço da indústria do algodão.. (**Gordon Cook**, 2001)

No século VII, artesãos têxteis indianos, que possuíam grande habilidade têxtil já conhecida, fiaram e teceram o algodão em fabuloso Mousselini Dacca. Tal tecido chamou tanto a atenção pela sua beleza e leveza, que suas medidas se tornaram referência para criar uma unidade de titulação de fio (dimensionamento do fio) chamada **Ne**. As medidas eram as seguintes:

Ø Comprimento: 66m (73 yd),

Ø Largura: 90 cm (1 yd)

Ø Peso: 454g (1lb).

Estes números são muito utilizados na indústria têxtil – menos que $\frac{1}{4}$ do peso do moderno Mousselini fino de qualidade. Este Mousselini Dacca era usado em ocasiões cerimoniais e reais, e tecido com fios fiados totalmente a mão, usando um simples bastão de fiar. (**Gordon Cook**, 2001)

Durante o final do século XVIII, a revolução industrial na Grã-Bretanha transformou os métodos de produção da indústria têxtil. Esta foi a era da evolução que tornou a Grã-Bretanha o centro comercial do mundo. (**Gordon Cook**, 2001)

2.2.2. Estrutura e propriedades

Como toda fibra de planta, ou seja, fibra vegetal, o algodão é essencialmente celulose (Figura 4). Porém, não é produzido pela planta como parte de sua estrutura, como as fibras de caule e folhas, e sim pelas sementes. As fibras de algodão são presas as sementes para acumular umidade, germinando as sementes. Figura 5. (**Gordon Cook**, 2001)

A celulose, a base de todas as fibras vegetais, é uma substância de fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$. A massa molar (MM) da celulose varia muito, dependendo de sua fonte. A celulose do algodão tem sido citada como MM = 200.000 a 400.000 e a celulose do Rami possui MM = 240.000 a 320.000. (**Gordon Cook**, 2001)

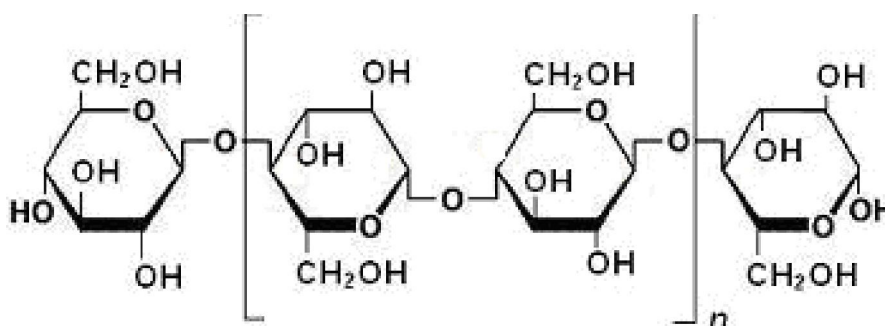


Figura 4 - Fórmula estrutural da Celulose – Fonte: Umberto Klock Dr., **Química da madeira**, Engenharia Florestal, UFPR/DETF, 2008



Figura 5 – Capulho de algodão – Fonte: J. Gordon Cook, **Handbook of Textile Fibers, Natural Fiber**, Vol. I

Quando o algodão é arrancado da planta, aproximadamente 94% da estrutura são de celulose e os 6% restantes são assim constituídos (**Gordon Cook**, 2001).

Ø **1-1.5%** Proteína;

Ø **1%** Pectina, minerais;

Ø **0.5%** Graxa;

Ø **2%** de pequena quantidade de ácidos orgânicos, açúcares e pigmentos.

Muitos desses materiais não celulósicos são removidos do algodão por processo de limpeza e alvejamento, deixando uma fibra que consiste de aproximadamente 99% de celulose (**Gordon Cook**, 2001).

Uma purificação de celulose de algodão provê uma fibra mais branca e mais forte que absorve umidade mais prontamente (**Gordon Cook**, 2001)

O algodão é altamente resistente a materiais químicos em uso normal. Corantes, agentes alvejadores moderados e materiais similares não têm significantes efeitos danosos sobre tecidos de algodão se usado com razoável cuidado; Ele é atacado por fortes agentes oxidantes, incluindo combinações de peróxido de hidrogênio e alvejamento de cloro. A pureza do algodão purgado* e

limpo, e a estabilidade da celulose juntos, fazem o algodão um material notavelmente durável. Possui também, uma excelente resistência térmica. Ele começa a se tornar amarelo depois de algumas horas a 120° C, e decompõe-se notadamente a 150° C, como resultado da oxidação. O algodão é severamente danificado depois de alguns minutos a 240° C (**Gordon Cook**, 2001)

2.6. Processos de acabamento industrial - Repelência a Água.

Desafios se apresentam para mudanças nos acabamentos funcionais para o algodão. A maioria dos fatores que agem como tendência de mudanças no acabamento químico para o algodão na próxima década é o seguinte (**Bajaj**, 2002).

- Ø A necessidade de melhorar a qualidade e agregar valor com o acabamento químico ao algodão;
- Ø Métodos de aplicações e acabamentos químicos mais ambientalmente corretos;
- Ø Aumento da possibilidade de integração de processos para minimizar o uso de água e energia;
- Ø Aumento dos níveis de controle dos processos, monitoramento e automação do maquinário de acabamento têxtil (**Bajaj**, 2002).

*Purgado: processo que elimina todas as impurezas ou corpos estranhos ao material como metais, cascas, sementes, galhos etc.

Para se ter uma idéia do prejuízo econômico e ambiental causado pelos processos de acabamento têxtil, basta saber que para produzir 1 (uma) tonelada de produto têxtil se consome 200 a 270 toneladas de água. O efluente gerado traz consigo uma alta carga poluidora, uma vez que 90% dos produtos químicos utilizados no beneficiamento têxtil são eliminados após cumprirem seus objetivos (Beltrame, 2000).

O processo de dispersão poliuretânica em água é um dos tratamentos usados em acabamento têxtil para fins de repelência a água. Consiste em uma polimerização em cadeia do tipo catiônica, onde o polímero de poliuretana está presente como partícula sólida dispersa em água. É obtido através de oligouretanos insaturados que são resultado da transformação prévia do polímero poliisociânico linear adicionado de hidroxialquilacrilatos. Normalmente são de baixa viscosidade, mas com a presença de grupos iônicos, podem ser facilmente dispersos em água. Este processo é baseado na polimerização catalítica.

As poliuretanos em dispersão aquosa penetram melhor no tecido de algodão, entretanto colam entre os fios deixando um toque rígido. Além disso, não apresentam boa solidez à lavagem a úmido; sendo necessário aplicar alguns tratamentos prévios como calandragem e agentes ligantes, o que encarece ainda mais o acabamento. Assim, a indústria utiliza os poliuretanos em solventes que eliminam os tratamentos prévios, porém afetam a saúde de trabalhadores pela inalação do vapor tóxico produzido durante a espatulagem e aquecimento dos tecidos, além dos efluentes também tóxicos descartados no meio ambiente.

2.3.1. Mecanismos de repelência

Os acabamentos de repelência alcançam suas propriedades por reduzir a energia livre na superfície da fibra. Se as interações adesivas entre a fibra e uma gota de um líquido sobre ela, forem maiores do que as interações coesivas internas do líquido, a gota espalhará; Ao contrário, se as interações adesivas entre a fibra e a gota de um líquido forem menores do que as interações coesivas internas deste líquido, a gota não espalhará.

Superfícies que exibem baixas interações com líquidos são referidas como *superfícies de baixa energia*. Suas energias críticas de superfície ou tensão superficial (γ_c) serão menores do que a tensão superficial de um líquido γ_l (a interação coesiva interna = tensão superficial) que é repelido sobre a mesma. Por exemplo, γ_l da água, 73 mJ/ m^{-2} , é duas ou três vezes maior do que γ_l dos óleos ($20\text{-}35 \text{ mJ/ m}^{-2}$). Por isso, os acabamentos de repelência a óleo a base de fluorcarbonos ($\gamma_c = 10\text{-}20 \text{ mJ/ m}^{-2}$) sempre alcançam repelência à água. Por outro lado, produtos livres de Flúor, por exemplo, silicones ($\gamma_c = 24\text{-}30 \text{ mJ/ m}^{-2}$), não repelem óleo.

Baixa energia superficial também promove repelência à terra seca, evitando partículas de terra com forte aderência sobre a superfície da fibra. Esta baixa interação permite que as partículas de terra sejam facilmente deslocadas e removidas por ação mecânica (**Schindler**, 2004).

2.3.2. Repelência à água e impermeabilidade.

A literatura apresenta uma confusa definição de impermeabilidade e repelência à água. Em primeiro lugar, porque o efeito da repelência depende do método de teste usado, bem como, as condições de realização do mesmo; E em segundo, pelo termo “impermeabilidade” ter sido publicado mais recentemente, este passou a ser usado universalmente (**Heywood**, 2003).

O termo “repelência a água” é de fato um termo relativo por haver sempre alguma atração entre o líquido e sólido de contato. Embora pequena, há uma força repulsiva ao líquido. Assim, repelência a água é o grau relativo de resistência da superfície de um tecido, a molhar, a penetração da água, absorver água ou alguma combinação dessas propriedades, mas sua taxa depende dos fatores objetivos e/ou subjetivos que fazem parte das condições usadas no teste (**Heywood**, 2003).

O termo “impermeabilidade”, normalmente representa as condições onde um material têxtil (tratado ou não) pode não absorver água ou não haver a penetração de água em sua estrutura. Assim, uma superfície impermeável promove uma barreira para a água sobre algumas condições práticas de uso. Em termos absolutos, um tecido impermeável é completamente resistente a penetração de água, implicando que a resistência a penetração de água do tecido é equivalente a sua força hidráulica. Contudo, na prática, um desempenho mínimo de não penetração de água sobre uma pressão hidrostática de 10KPa é a representação de um tecido impermeável.

As principais diferenças entre tecido repelente a água e Impermeável são ilustradas na tabela I (**Heywood**, 2003).

Tabela* I - Tecidos repelentes a água e impermeáveis

	TECIDO REPELENTE A ÁGUA	TECIDO IMPERMEÁVEL
Poros	ABERTOS	FECHADOS
Permeabilidade a vapor de Água	Baixa a alta	Zero a muito baixa
Permeabilidade ao Ar	Geralmente alta	Zero a baixa
Resistência a penetração da Água	Resistência a molhar por gotas de chuva e espalhamento da gota de água. Permite passagem de água sobre pressão hidrostática externa	Resistência Alta até mesmo sobre pressão hidrostática externa

* Fonte: Heywood, D. **Textile Finishing**, Society of Dyers and Colourists, England, 2003

2.4. Molhabilidade

A molhabilidade de superfícies planas por líquidos pode ser considerada relativamente simples em termos científicos. Contudo, a natureza heterogênea das superfícies das fibras e as complexidades da composição de fibras e dos novos materiais têxteis criam dificuldades para sabermos como será a molhabilidade na prática. Esta propriedade, em um tecido, é importante de dois pontos de vista. Primeiramente, uma boa molhabilidade para produtos têxteis é, geralmente, associada com bom processo têxtil aquoso (bom tingimento, por exemplo); e segundo, quando temos o tecido pronto, uma baixa molhabilidade é essencial para apresentar altos padrões de repelência (zero ou baixa molhabilidade) à água, óleo e manchas (**Schindler**, 2004).

Na teoria clássica da termodinâmica, a molhabilidade de um sólido por um líquido ocorre se há uma diminuição na energia livre do sistema. Se a soma das

energias interfaciais, F , diminui, então a molhabilidade espontânea ocorrerá com um resultado de contato líquido-sólido (**Heywood**, 2003). Isto pode ser expresso por:

$$F = A_s \gamma_{sv} + A_l \gamma_{lv} + A_{sl} \gamma_{sl} = \sum A \gamma \quad (2.1)$$

Onde A denota a área e os subscritos s , l e v representam o sólido, o líquido e o vapor do líquido, respectivamente; γ é a tensão superficial, isto é, a energia superficial por unidade de área (**Heywood**, 2003).

Assim, a molhabilidade ocorre quando a mudança na energia superficial livre de um sistema (ΔF) é negativa (**Heywood**, 2003). Quando a energia superficial F_1 muda para F_2 , temos:

$$\Delta F = F_2 - F_1 = \sum (\Delta \gamma)_2 - \sum (\Delta \gamma)_1 \quad (2.2)$$

2.4.1. Ângulo de Contato

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida e não espalha (figura 6), a forma da gota tende a ficar constante e o ângulo de contato é dado pelo valor de θ . O ângulo de contato θ é um indicativo da molhabilidade do sólido por um líquido. Altos valores do ângulo de contato θ indicam baixa molhabilidade, enquanto baixos valores indicam boa molhabilidade. Teoricamente, o ângulo de contato θ de um líquido sem molhabilidade sobre uma superfície perfeitamente lisa, homogênea, impermeável e não deformável deve ser 180° , mas na prática esta condição não é obtida devido a ação da gravidade sobre a gota,

deformando-a. Assim, os valores observados são sempre menores que 180° (Heywood, 2003).

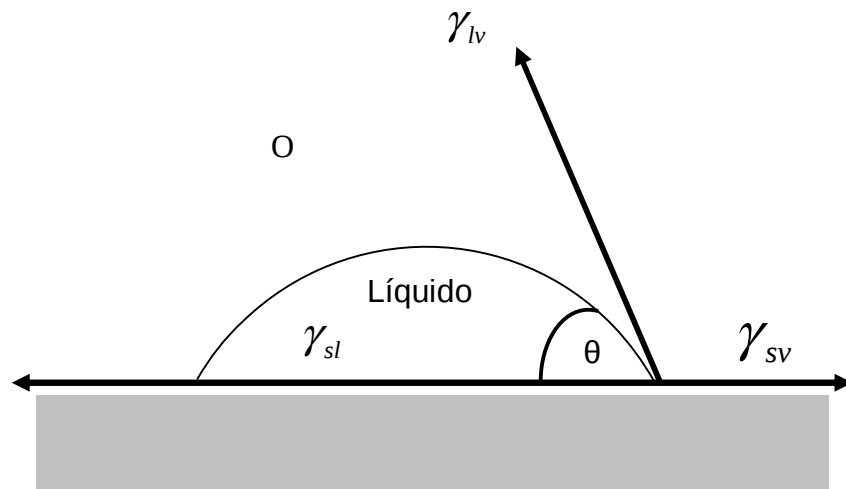


Figura 6 – (γ_{sv}) tensão superficial sólido-vapor, (γ_{sl}) tensão superficial sólido líquido, (γ_{lv}) tensão superficial líquido-vapor e (θ) ângulo de contato.

Algumas configurações representando diferentes molhabilidades, num sistema líquido(L)-vapor(V)-sólido(S), são esquematizadas na figura 7 (Wolf, 2006). Estas configurações podem ser resumidas como:

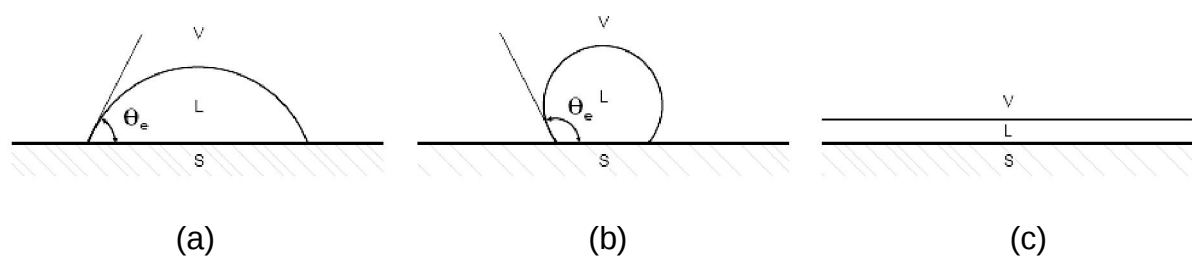


Figura 7 – Possíveis configurações para uma gota em contato com uma superfície sólida. Fonte: Fabiano Roberto Wolf, **Modelagem da Interação Fluido-sólido para Simulação de Molhabilidade e Capilaridade Usando o Modelo Lattice-Boltzmann**, Universidade Federal de Santa Catarina, Tese (doutorado), 2006

(a) A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático menor que 90° . Nesta configuração a fase L é dita molhante;

(b) A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático maior que 90° . Nesta configuração a fase L é dita não-molhante;

(c) A gota se espalha completamente, recobrando toda a superfície e formando um filme fino do fluído molhante. Neste caso, presume-se que $\theta_e = 0^\circ$, ou no mínimo, $\theta_e \rightarrow 0^\circ$ (Wolf, 2006).

O equilíbrio de forças em uma gota de um líquido sobre uma superfície plana sólida, como na figura 7, (Heywood, 2003) é dado pela equação de Young.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (2.3)$$

2.4.2. Tensão superficial ou energia de superfície

As variações bruscas de densidade nas regiões interfaciais levam ao desbalanço das forças intermoleculares, de modo que a força resultante numa molécula próxima à interface, por exemplo, líquido-vapor, é diferente daquela sobre uma molécula que se encontra numa região completamente homogênea (na qual a força resultante é nula).

Em virtude dessa resultante, as moléculas superficiais tendem a penetrar na fase líquida e, em consequência, a superfície tende a contrair-se espontaneamente para adquirir a área mínima possível. Como resultado, a superfície líquido-vapor encontra-se sob tensão. A esta tensão é dada o nome de

tensão superficial. Associado a tensão superficial sólido-líquido está o símbolo (γ_{SL}), tensão superficial sólido-vapor a (γ_{SV}) e tensão superficial líquido-vapor a (γ_{LV}).

A energia superficial ou tensão superficial é analisada quando a superfície do substrato entra em contato com substâncias polares e apolares. Tais substâncias têm como ligação química entre seus elementos a ligação covalente. Quando há diferença na eletronegatividade entre os elementos que compõem a molécula, formam-se dipolos elétricos. O resultado nulo da soma desses dipolos determina que a molécula tenha *ligação covalente apolar*, caso contrário, a molécula apresenta *ligação covalente polar* (Liem, 2007).

O método usado para calcular a tensão superficial tem como base a equação de Fowkes (equação 2.4). São necessários pelo menos dois líquidos, neste caso foram usados a água e o glicerol, com suas respectivas coordenadas polar e dispersivas (apolar).

As tensões superficiais destes líquidos (Tabela II) (Costa, 2006) juntamente com os ângulos de contato, nos fornecem o valor da Tensão Superficial.

Tabela II – Valores das tensões superficiais dos líquidos usados.

Líquidos	$\gamma_l (mJ / m^2)$	$\gamma_l^p (mJ / m^2)$	$\gamma_l^d (mJ / m^2)$
Água	72.8	51.0	21.8
Glicerol	63.4	26.2	37.2

$$\left[\frac{1 + \cos \theta}{2} \right] \times \left[\frac{\gamma_l}{\gamma_l^d} \right] = \sqrt{\gamma_l^p} \times \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (2.4)$$

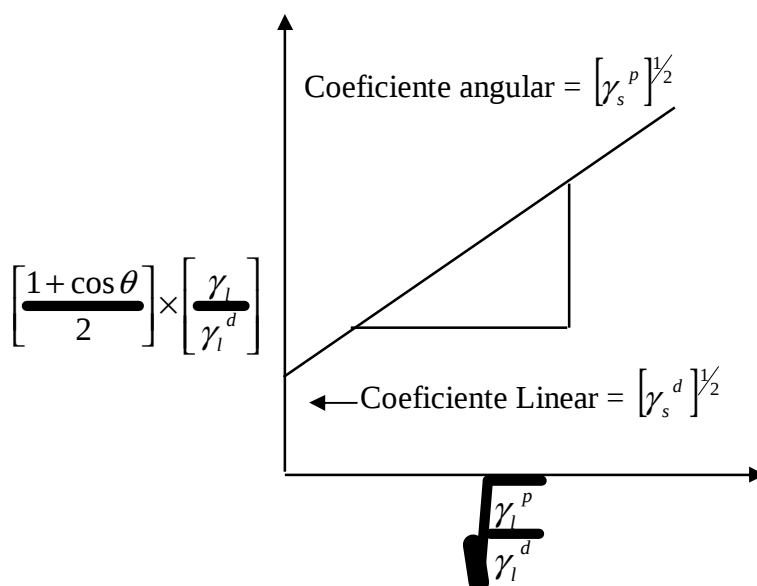


Figura 8 – Expressão gráfica da equação de Fowkes para determinar a tensão superficial. Fonte: Thércio Henrique de Carvalho Costa, **Modificação Superficial de filmes de Poliéster usando plasma a baixa temperatura**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, dissertação (mestrado), 2006

A energia superficial corresponde à interação química entre líquido e superfície. Quando há um decréscimo na energia superficial, temos uma menor interação das forças intermoleculares, indicando uma menor molhabilidade e altos valores de ângulo de contato.

2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, engenharia, ciências da vida, dentre outras. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhadas das características microestruturais só possível de ser observado no MEV (**Maliska, 2006**).

A imagem reproduzida pelo MEV é formada pela incidência de um feixe de elétrons sobre o material analisado, sob condições de vácuo. Esta incidência do feixe de elétrons promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *Auger* e absorvidos. Assim, como de raios X característicos e de catodoluminescência. A imagem representa, em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material. (**Duarte, 2003**).

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. (**Duarte, 2003, Maliska 2006**).

O potencial deste microscópio é ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos

elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX). (Maliska, 2006).

2.6. Espectroscopia de emissão ótica (EEO)

Entre os muitos diagnósticos de fase gasosa, a espectroscopia de emissão ótica (EEO) aparece como o mais atrativo. É um método simples para obter um diagnóstico “in situ” de processos complexos que ocorrem na descarga do plasma. Permite adquirir informação de monitoramento de espécies químicas presentes nos processos de plasma usados para deposição, em tempo real sem produção de nenhuma interferência com o plasma (Larijani et al 2007, Barbosa, 2007).

Contudo, o método apresenta algumas desvantagens: somente espécies ionizadas ou excitadas que emitem luz dentro do espectro visível de 400-700 nm podem ser detectadas (Barbosa, 2007).

O diagnóstico do plasma é feito através do espectro da radiação eletromagnética emitido pelo plasma específico para cada espécie presente, e depende da estruturas internas dos níveis quânticos e da probabilidade de transição. Portanto, para identificar as espécies é necessária a montagem de um sistema próprio, o qual separa os diferentes fótons provenientes das mais diversas transições quânticas. Figura 9 (Barbosa, 2007).

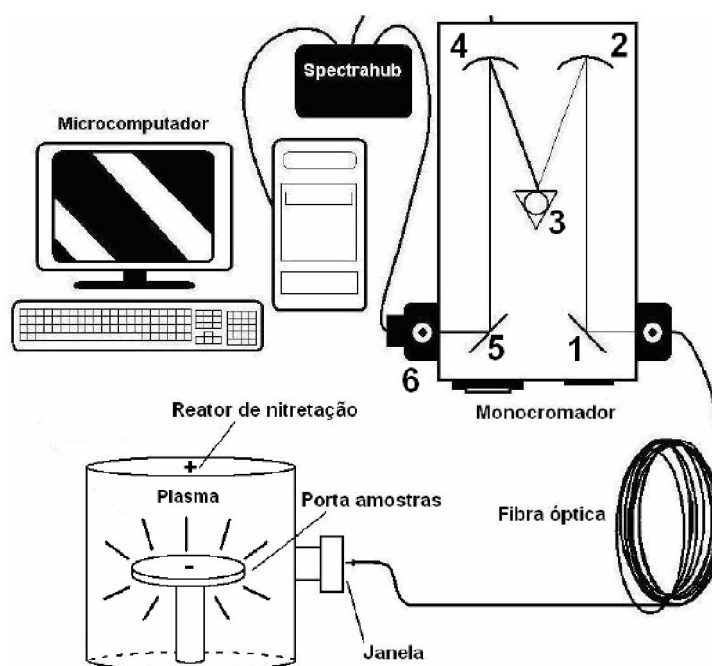


Figura 9* – Esquema de um espectrômetro de emissão ótica 1 e 2) conjunto de espelhos, 3) rede de difração, 4 e 5) espelhos receptores dos comprimentos de onda, 6) sensor óptico. As leituras de corrente elétrica são interpretadas pelo “Spectrahub” e transformadas em dados computacionais.

2.7. Espectroscopia Raman (ER)

Método simples, não invasivo e altamente específico para avaliar a estrutura do algodão, a espectroscopia Raman já foi utilizada em outros trabalhos para analisar as propriedades mecânicas da micro-cristalinidade da celulose. De acordo com Liem, 2007, o espectro típico registrado para fibras de fios de urdume e trama não tratadas é mostrado na figura 10. As três bandas vibracionais 1160, 1122 e 1096 cm^{-1} são descritas para os modos de estiramento assimétrico das ligações do anel C-C e estiramento assimétrico e simétrico das ligações do anel C-O-C. Essas bandas diferem o coeficiente de absorção polarizada, indicando a fração cristalina da celulose do algodão.

***Fonte:** Júlio Cesar Pereira Barbosa, *Análise por meio de Espectroscopia de Emissão Ótica das espécies ativas em Nitretação Iônica e Gaiola Catódica*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, dissertação (mestrado), 2007.

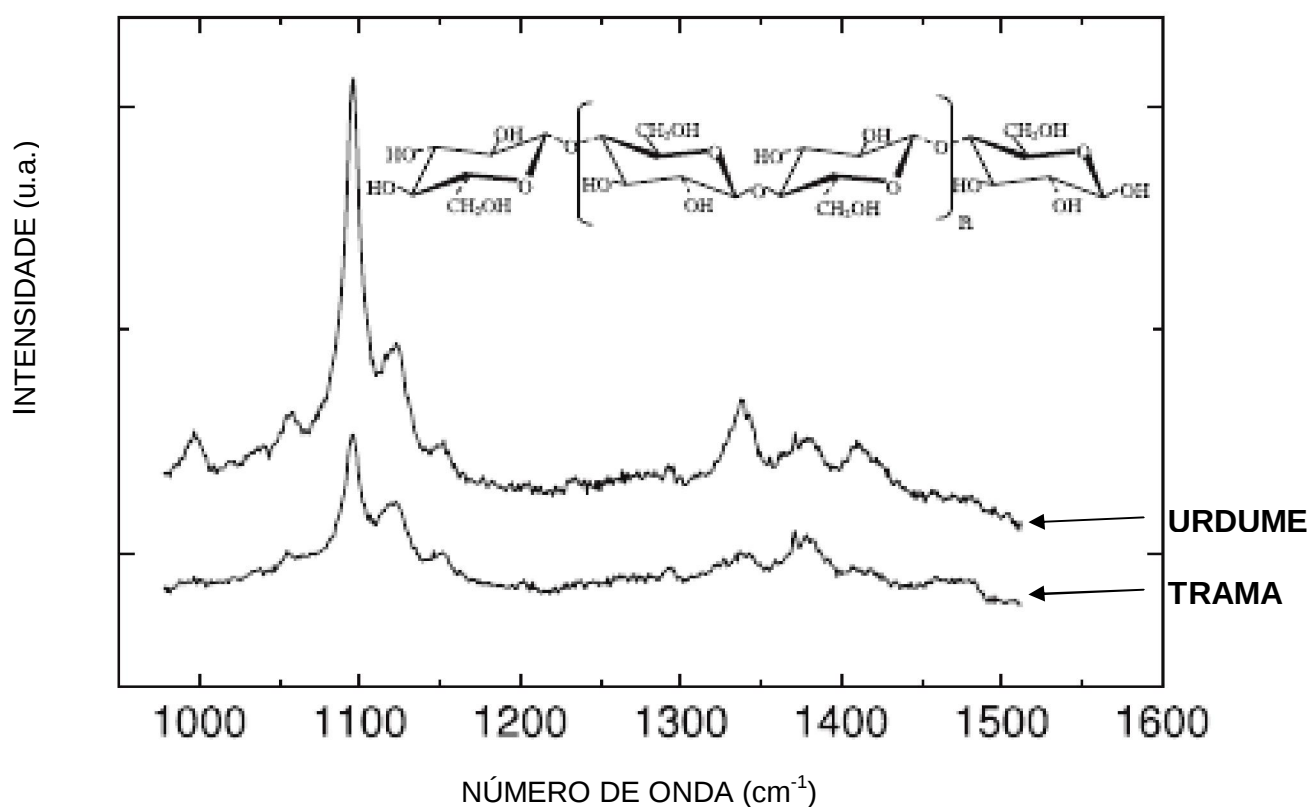


Figura 10 – Espectro Raman despolarizado de fibras de urdume e trama no alcance de 950-1550 cm^{-1} . Acima, estrutura molecular da cadeia de Celulose. Fonte: Liem, H., Yeung, L.Y., Hu, J.L., **A prerequisite for the effective transfer of the shape-memory effect to cotton fibers**, Smart Materials and Structures, Vol. 16, 748-753, 2007.

Quando uma radiação eletromagnética monocromática incide sobre o material a ser estudado, esta interage com as moléculas da superfície. Esta radiação é espalhada com frequência ligeiramente modificada e a molécula é identificada de acordo com as diferentes transições vibracionais por ela produzidas; as quais se localizam na região da radiação infravermelha (**Sala, 1995**).

As colisões inelásticas de fótons incidentes nas moléculas, pela radiação, as levam a um estado quase excitado cujo nível de energia é acima do inicial, mas igual ao nível de energia da radiação excitante. Assim, é irradiada luz para todas as direções exceto na direção da radiação incidente. A molécula emite uma quantidade de energia vibratória, aumentando a frequência da radiação dispersa.

Portanto, o espectro de Raman é uma série de frequências definidas, dispostas simetricamente, acima e abaixo da frequência da radiação excitante, representando um modelo característico de emissão da molécula (**Costa**, 2006).

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Reator de plasma a vácuo

O reator utilizado nos experimentos foi idealizado e montado no laboratório de processamento de materiais a plasma da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) denominado Reator de Hidrogenação (Figura 11). Seu esquema de funcionamento é mostrado na Figura 12.



Figura 11 – Reator de plasma a vácuo

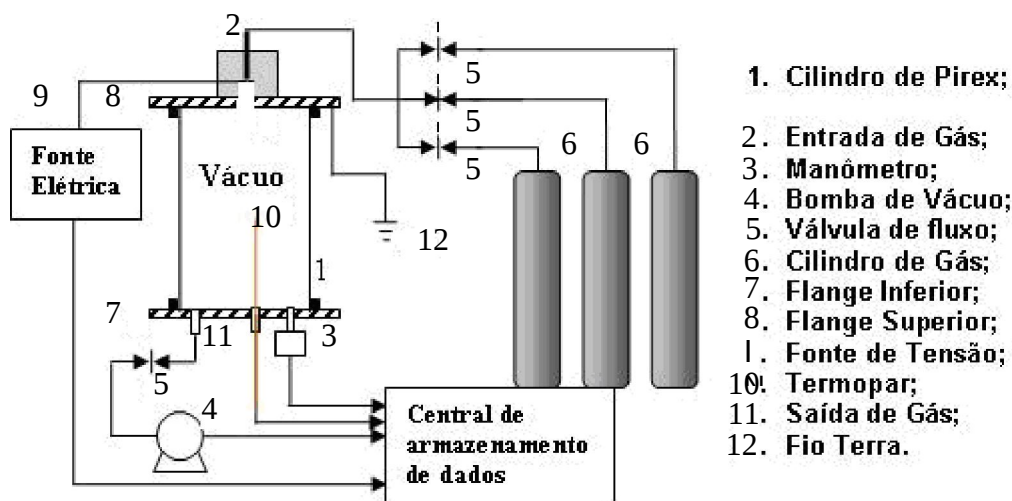


Figura 12 – Esquema de funcionamento do reator de plasma a vácuo.

O reator é formado por um cilindro de vidro de borossilicato (diâmetro 0,18m e altura 0,30m) o qual é fechado por dois flanges de aço inox que assumem as funções de ânodo e cátodo, respectivamente. O flange superior é aterrado e apresenta orifícios aos quais são acopladas mangueiras de gás, estas por sua vez, são ligadas a um controlador de fluxo que medem o fluxo de gás trabalhado.

O flange inferior está livre de polarização assumindo a condição de potencial flutuante durante o processo; Em seu centro, um eletrodo polarizado negativamente e alguns instrumentos acoplados ao reator como: Uma bomba de vácuo (evacua o sistema a aproximadamente $0,7 \times 10^{-2}$ mbar), Manômetro (mede a pressão na câmara de reação) e Termopar (do tipo alumel-cromel que mede a temperatura do experimento e se encontra por dentro do eletrodo, portanto, também capta a temperatura do cátodo). Ligado ao reator está a fonte contínua de energia com potência de 1kw e voltagem de saída máxima de tensão de 900 V.

3.2 Amostras do tecido 100% algodão

Para realização deste trabalho, o tecido utilizado foi o **100% algodão (CO)** cru de **gramatura de Urdume: 249 g/m e Trama: 141 g/m**, oriundo do processo de retirada de goma e chamado de PT (pronto para tingir)

As amostras do tecido foram cortadas em formato retangular em dimensões de 0,025 m x 0,18 m, manipuladas com pinça e luvas antes e depois do tratamento. A seguir, foram fixadas em um aro de 0,18 m de diâmetro o qual possui um aterramento para evitar descargas do tipo arco. Posteriormente, foram introduzidas no reator a uma distância de 0,02 m do cátodo, como mostra a Figura 13.

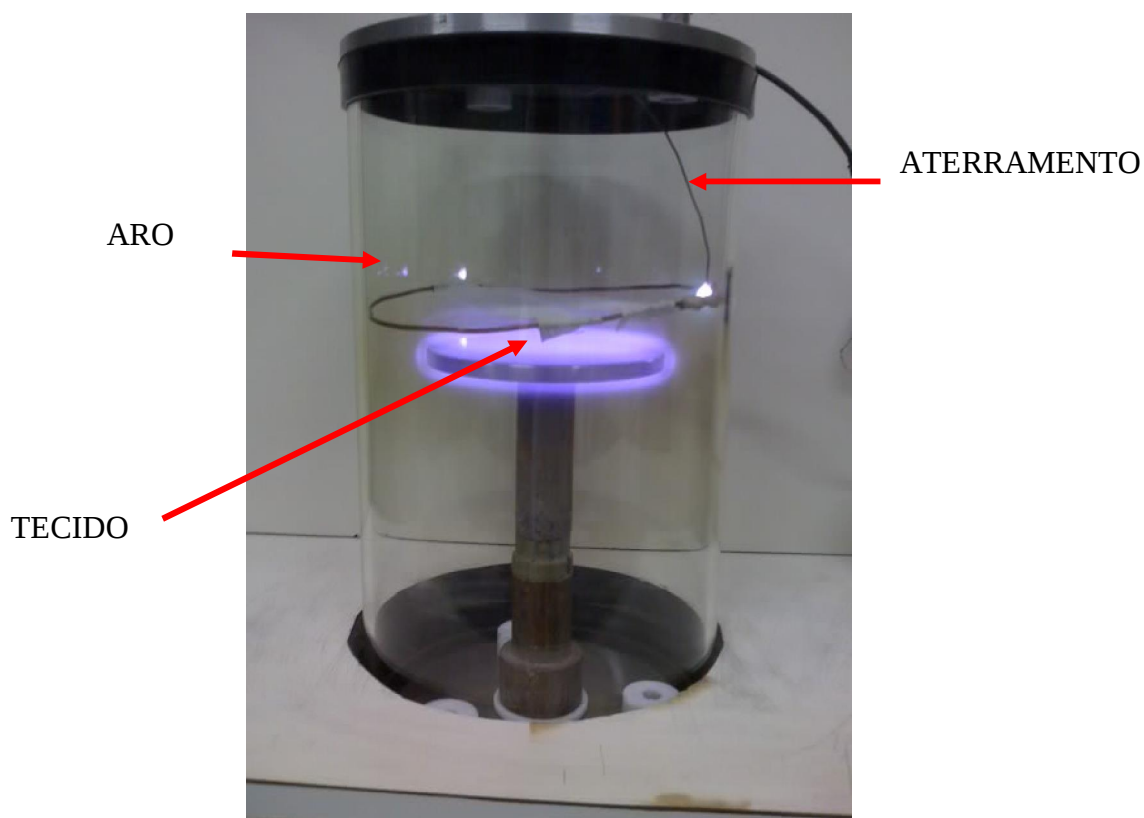


Figura 13 – Imagem das amostras do tecido 100% CO sendo tratadas no reator de plasma

3.3. Tratamento das amostras

O tratamento das amostras ocorreu em duas etapas: a primeira etapa utilizando 100% de gás metano (CH_4) e na segunda etapa, uma mistura de gases metano (CH_4) e Argônio (Ar). Os parâmetros utilizados no processo foram os seguintes:

Tabela III – Parâmetros do tratamento com gás de metano (CH_4)

Pressão	6 mbar
Voltagem	490 V
Corrente	0,15 A
Tempo	10, 20, 30, 40, 50 e 60 min
Fluxo	5 cm^3/s

Tabela IV – Parâmetros do tratamento com mistura de gases CH_4 / Ar

Pressão	6 mbar
Voltagem	490 V
Corrente	0,15 A
Tempo	30 min
Fluxo parcial CH_4/Ar (%)	1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1
Fluxo Total	5 cm^3/s

3.4. Espectroscopia de emissão ótica (EEO)

O espectrômetro utilizado neste trabalho foi o **Acton modelo spectra 2500i – software de operação spectrasense versão 4.40 com comprimento focal de 500mm**. Uma rede de difração de 1200g/mm foi utilizada para esta análise, juntamente com uma fibra ótica de 5 m de comprimento interligando a luz proveniente do plasma ao monocromador. A fibra ótica é posicionada junto ao cilindro de vidro do reator de plasma (mostrado no Capítulo 2 item 2.5) e apontando para a descarga luminescente. Além disso, um fotodiodo de silício, de 10 mm com resposta ótica entre 200-1100 nm, funciona como um detector.

3.5. Análise da Molhabilidade

De cada uma das três amostras do tecido, tratadas nos tempos indicados nas tabelas III e IV, foram obtidas amostras em dimensões 0,02 m x 0,02m e, posteriormente, levadas para realizar o teste de molhabilidade.

No aparato de teste (Figura 14) as amostras eram fixadas no porta amostra e, sobre elas, foram gotejados água e glicerol, separadamente e por vez. O pipetador foi regulado para 20 μ l (**Costa, 2003**).

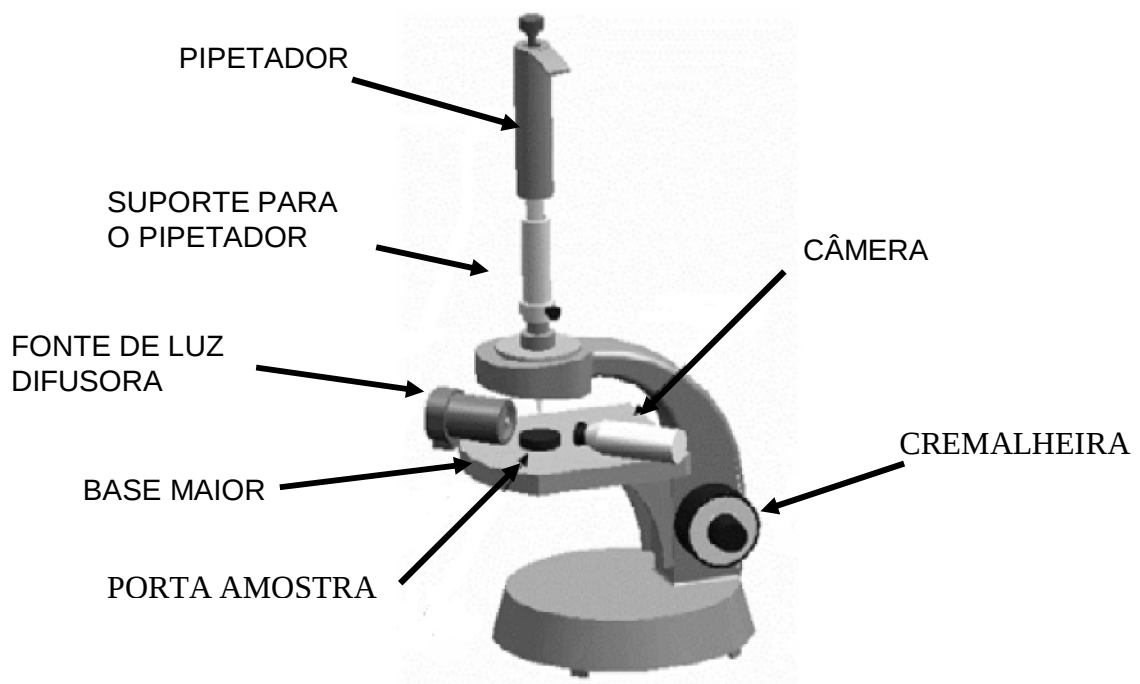


Figura 14 – Desenho esquemático do aparato para captura de imagens do ângulo de contato.

As imagens foram capturadas pela câmera e os dados armazenados no computador através do programa de edição de imagens Pinacle Studio 8. Posteriormente, o ângulo de contato é obtido com o programa Sutfens (Figura15).

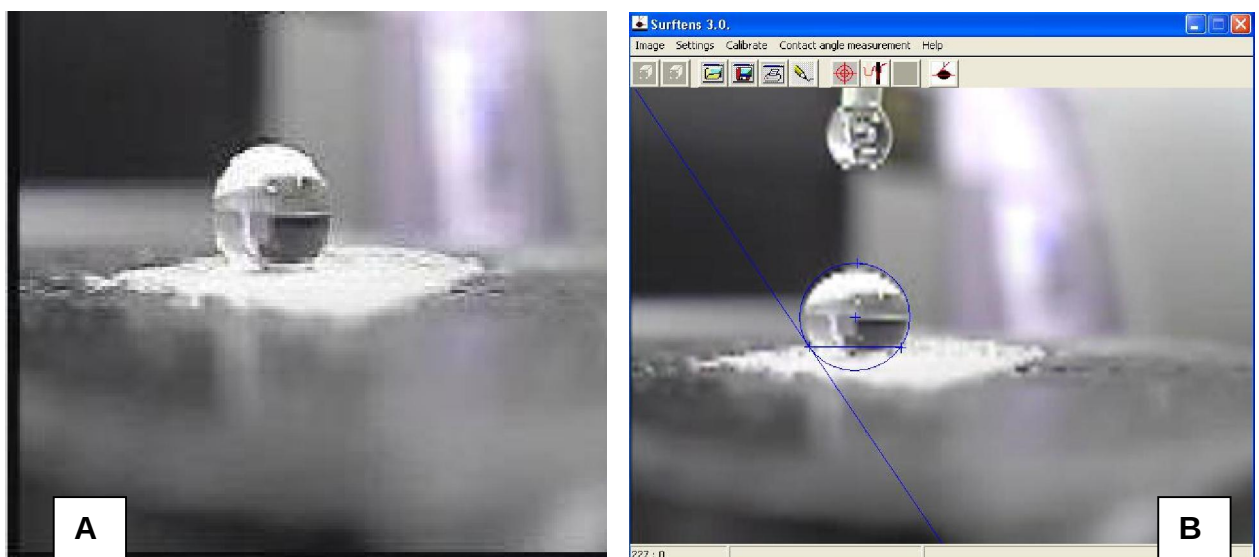


Figura 15 – (A) Imagem da gota de água sobre amostra de tecido 100% algodão tratada com plasma. (B) Obtenção do ângulo de contato com o programa Sutfens.

3.6. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Depois de recobertas com prata, as imagens das amostras foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura modelo **Philips XL30 - ESEM** do Núcleo de Estudos de Petróleo e Gás da UFRN, com aumentos de até 5000 vezes.

3.4. Espectroscopia Raman (ER)

As amostras foram enviadas para o Instituto Politécnico de São Paulo na Universidade de São Paulo – USP e a análise realizada pela professora Dra. Maria Lúcia Pereira da Silva e Engenheiro Dr. Alexsander Tressino.

O espectrômetro utilizado foi o de modelo **He/Ne laser, Renishaw 2000, USA**, com comprimento de onda para excitação das espécies de 632 nm e energia de 8mW.

A finalidade desta análise foi de identificar moléculas presentes na superfície após o tratamento confirmando formação de material polimérico e, conseqüentemente, modificação superficial do tecido.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostras tratadas em atmosfera CH₄

4.1.1. Ângulo de contato

A tabela V e VI (anexos I e II) apresentam os valores medidos dos ângulos de contato da amostra padrão (não tratada) e das amostras tratadas com plasma de CH₄. Independentemente do tempo de tratamento, os valores do ângulo de contato para as amostras tratadas são sempre superiores ao da amostra não tratada.

Na Figura 16 é apresentado o gráfico com os valores do ângulo de contato em relação à água nos períodos estabelecidos em 12 meses. Esses valores estão dentro de uma faixa entre 116,69° e 131,54° em relação ao ângulo de contato. A Figura 17 apresenta os valores do ângulo de contato obtidos em relação ao glicerol também em 12 meses. A faixa de variação do ângulo vai de 121,65° a 133,59°.

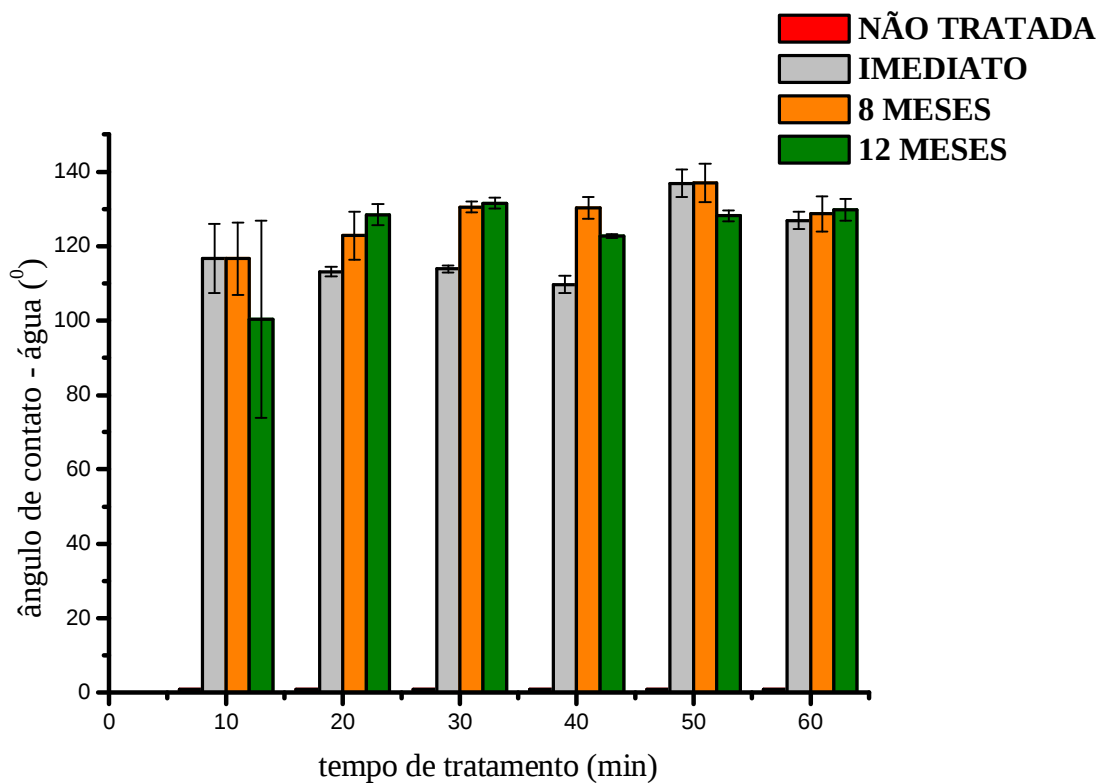


Figura 16 – Gráfico com os valores do ângulo de contato, usando água, as amostras de tecido 100% CO tratadas com plasma de CH₄ em função do tempo de tratamento, após 12 meses.

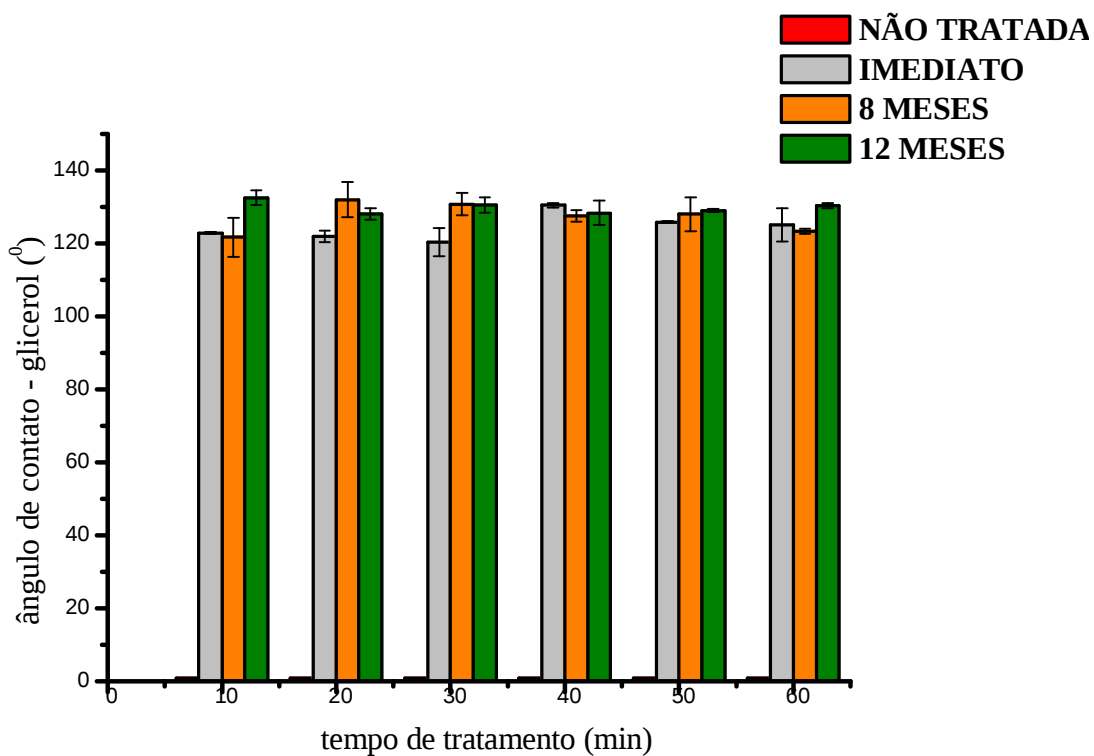


Figura 17 - Gráfico do ângulo de contato, usando glicerol, nas amostras de tecido 100% CO tratadas com plasma de CH₄ em função do tempo de tratamento, após 12 meses.

Todos os ângulos se apresentam $> 90^\circ$ caracterizando um aumento na hidrofobicidade da superfície. Este aumento de hidrofobicidade é explicado segundo a teoria do estudo do ângulo de contato demonstrada no Capítulo I.

Tanto o gráfico referente a água quanto ao glicerol apresentam aumento do ângulo de contato, porém os testes realizados com o glicerol apresentam, em geral, maiores ângulos do que os da água.

Comparando os dados dos dois gráficos (Figura 16 e 17), percebe-se que a superfície tratada em contato com o glicerol, apresenta um significativo aumento do ângulo de contato e a manutenção desses valores em relação ao tempo de envelhecimento.

Dentre os valores observados, nota-se que o valor do ângulo de contato para o tratamento em 10 minutos com 12 meses tem o desvio padrão diferenciado dos demais. A má formação do filme sobre a superfície pode ser uma explicação para tal comportamento.

4.1.2. Tensão superficial

Comparando os valores da amostra não tratada com as tratadas, no gráfico da Figura 18, percebe-se que a energia superficial ou tensão superficial foi alterada pós tratamento e que perdura após 12 meses com exceção do tratamento com duração de 10 minutos. Estes baixos valores são coerentes com os altos valores de ângulo de contato mostrados nos gráficos anteriores. Isto significa baixa interação do tecido com líquidos proporcionando, em particular, repelência à água. Resumindo: **MAIOR ÂNGULO** de contato, **MENOR TENSÃO** superficial. **MENOR**

ÂNGULO de contato, **MAIOR TENSÃO** superficial. Ângulo de contato e tensão superficial são inversamente proporcionais.

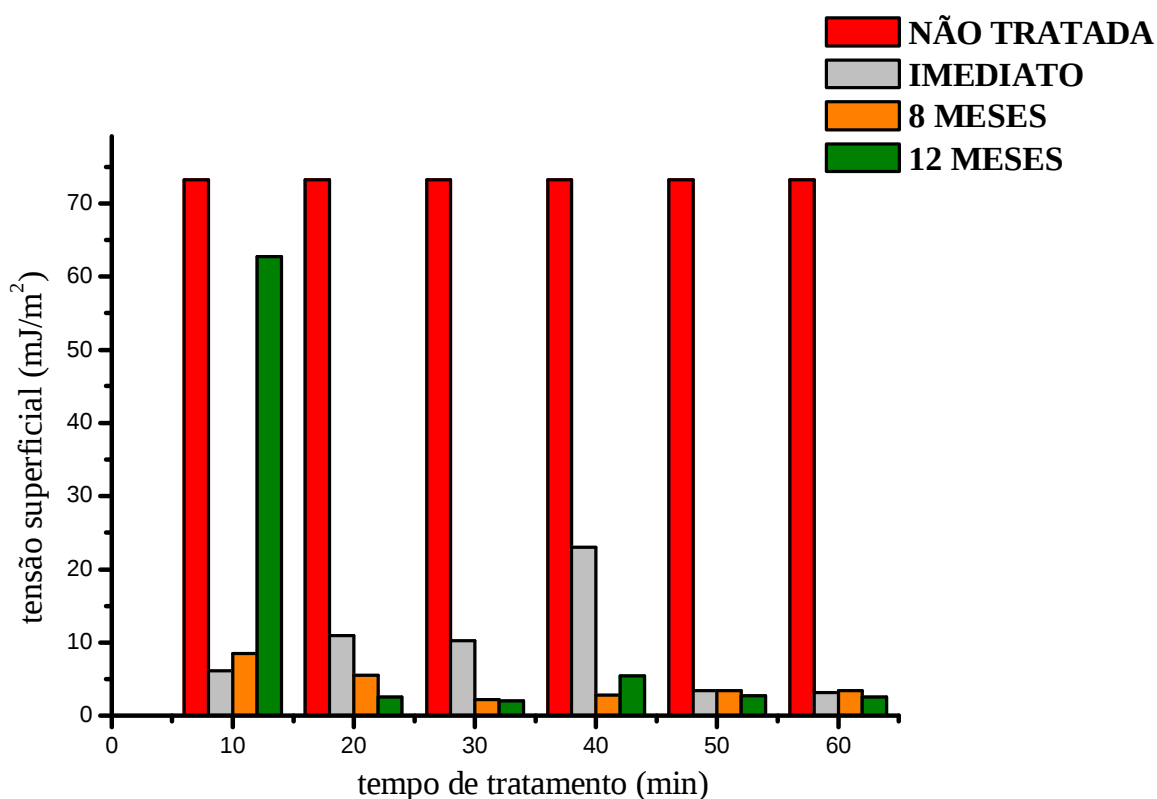


Figura 18- Gráfico da tensão superficial das amostras de tecido 100% algodão tratadas com plasma de CH₄ após 12 meses.

4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A amostra não tratada (Figura 19) apresenta superfície lisa com pequenas estrias características da fibra do algodão. Entretanto, nas amostras tratadas a 10, 20 e 30 minutos (Figuras 20, 21 e 22 respectivamente) observa-se que as estrias se acentuam o que pode ser justificado pelo processo de deposição do material polimérico como se, este, envolvesse as estrias.

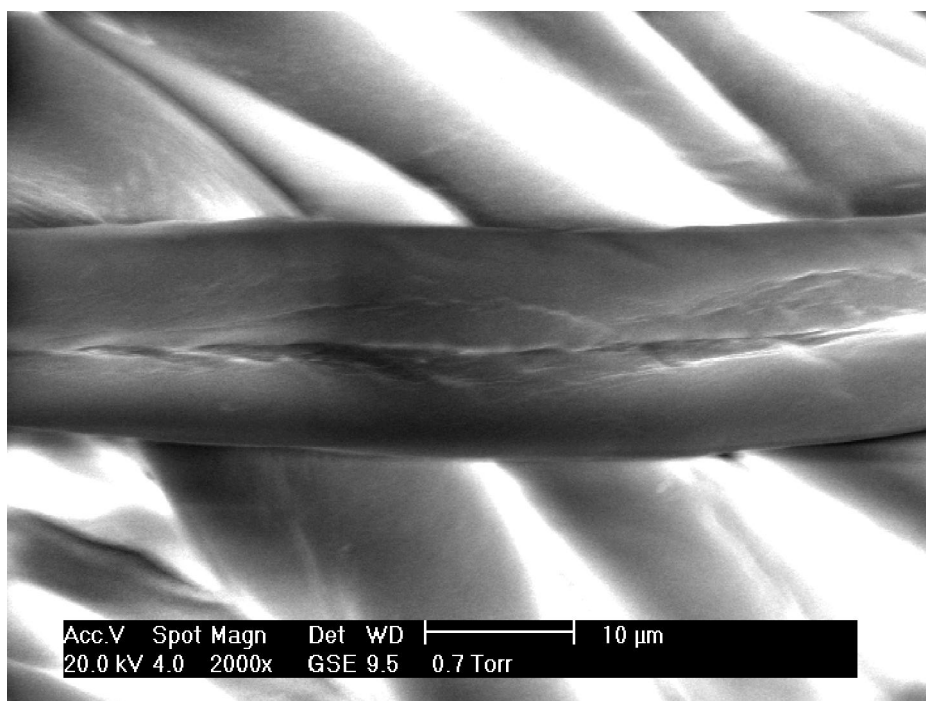


Figura 19 – Imagem de MEV da amostra não tratada

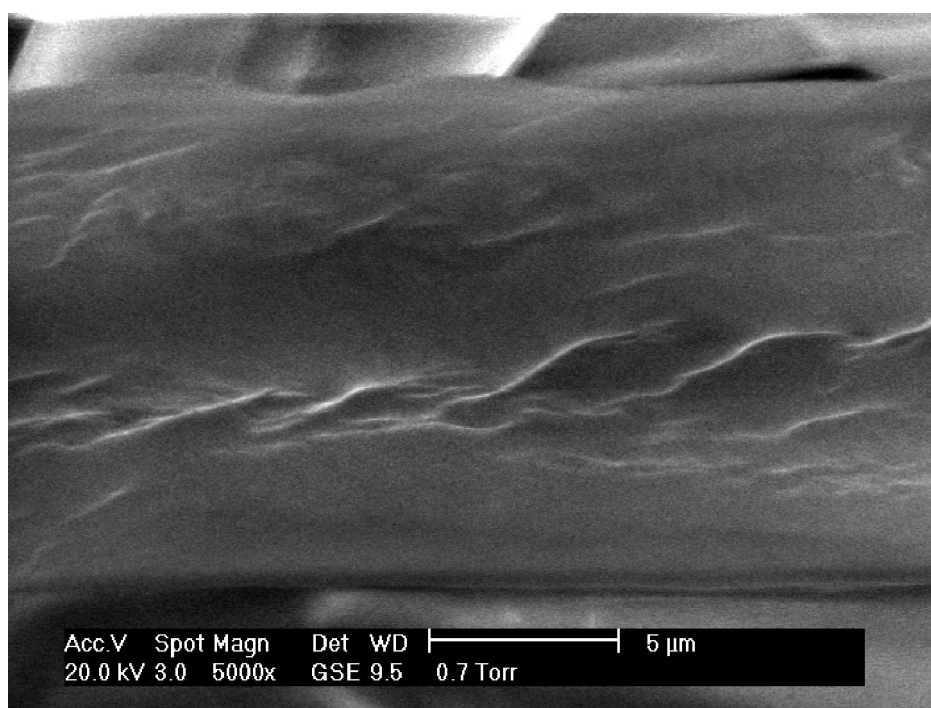


Figura 20 – Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH₄ por 10 minutos.

Na Figura 23, visualiza-se nitidamente formação de blocos de oligômeros sobre a superfície em amostras tratadas a 40 minutos. À medida que aumenta o tempo de tratamento, mais evidente se torna a formação dos blocos de oligômeros; À vista do que foi descrito no Capítulo anterior sobre o mecanismo de formação de filme. Nos tratamentos a 50 e 60 minutos (Figura 24 e 25 respectivamente) tais blocos se mostram mais espaçados uns dos outros. Acredita-se que nos locais onde não se observa a formação dos blocos (indicação de setas sobre as imagens) haja a formação do filme, com uma espessura muito fina só possível de ser confirmada através de análise de conteúdo químico por espectroscopia fotoelétrica de raios-X (*X-rays photoelectron spectroscopy* – XPS).

Contudo, sendo os oligômeros espécies muito reativas, sua presença pode explicar o comportamento do gráfico da tensão superficial, ou seja, interações químicas desta nova superfície, com a água e o glicerol são muito baixas, produzindo ângulos de contato altos, caracterizando o perfil de repelência.

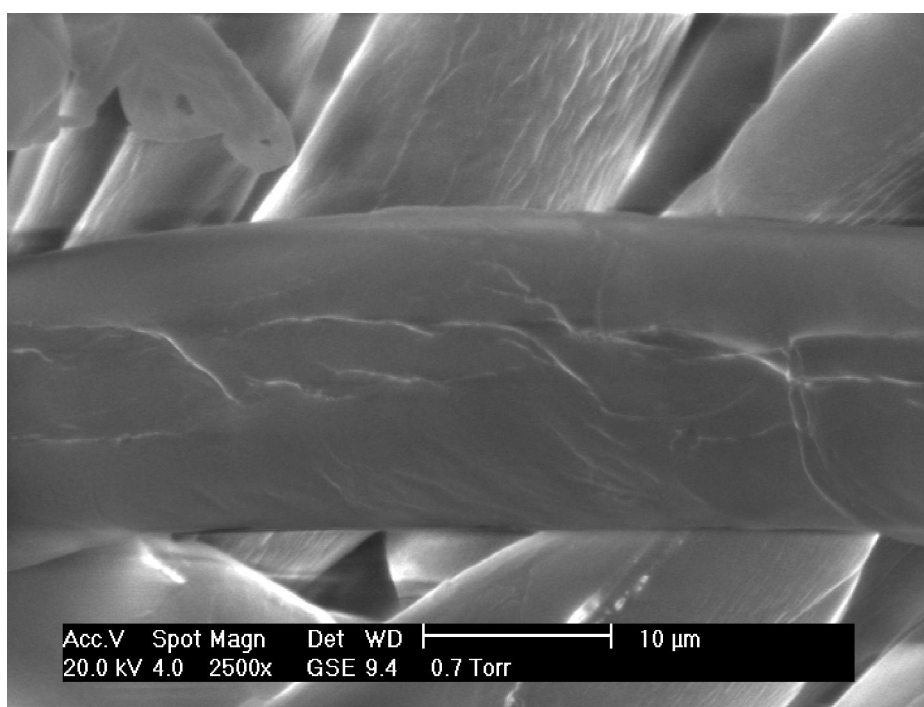


Figura 21 – Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH₄ por 20 minutos.

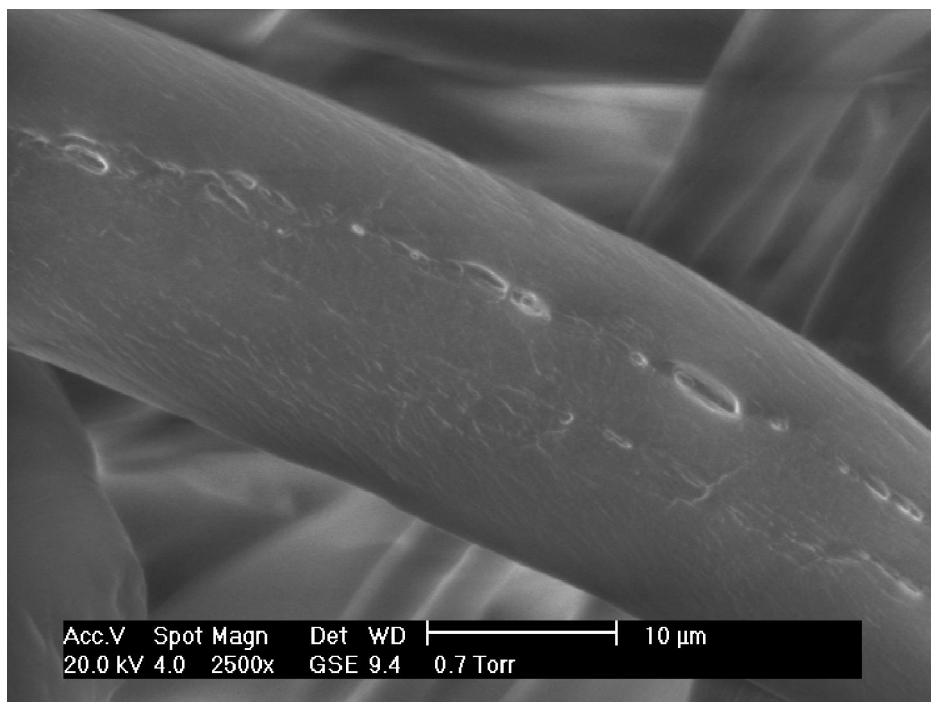


Figura 22 - Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH_4 por 30 minutos.

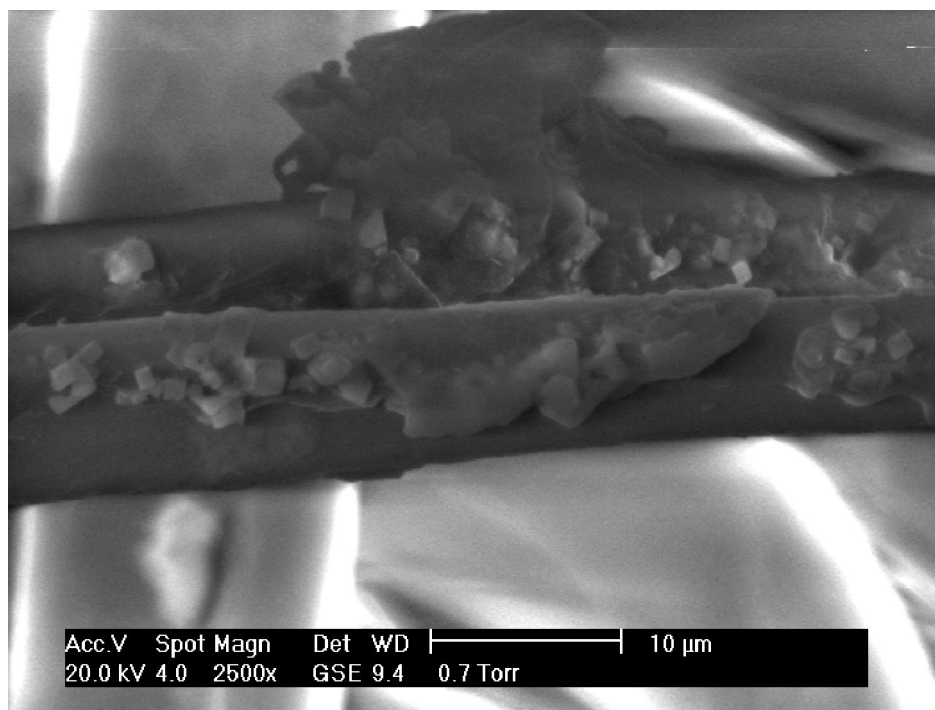


Figura 23 - Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH_4 por 40 minutos.

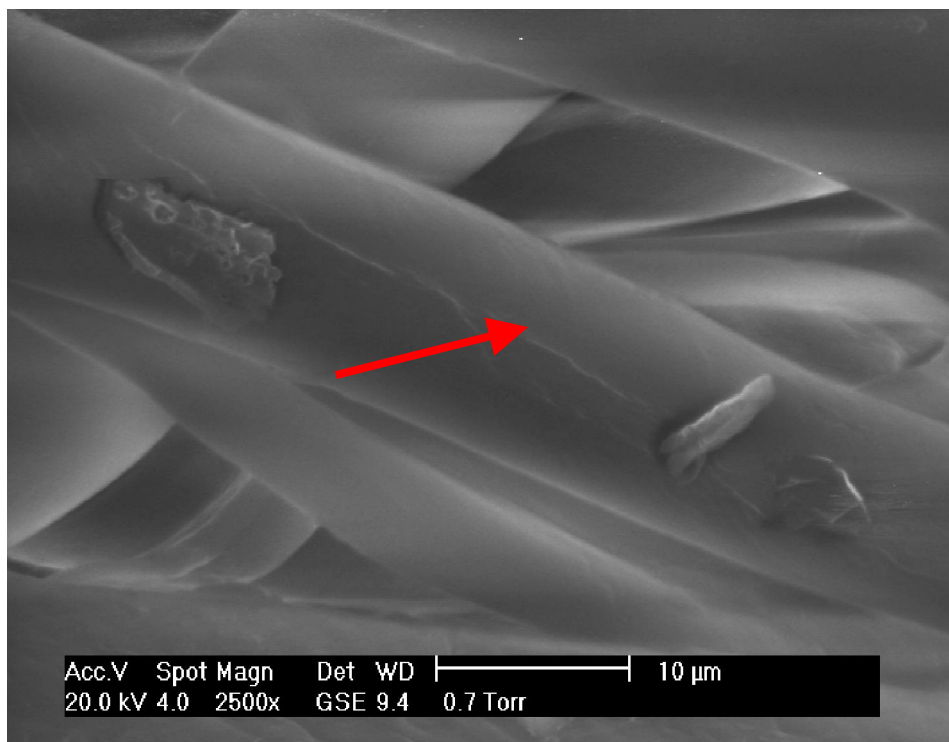


Figura 24 - Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH_4 por 50 minutos. Setas indicam os locais de formação do filme, com uma espessura muito fina só possível de ser confirmada através de análise de espectroscopia fotoelétrica de raio-X – EFRX.

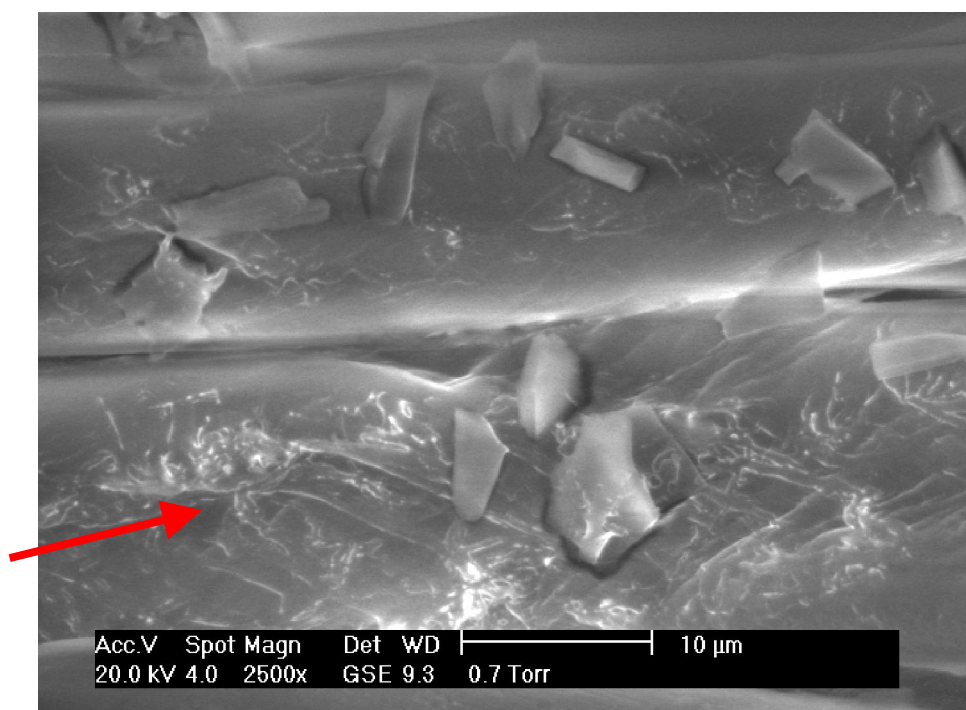


Figura 25 - Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH_4 por 60 minutos. Setas indicam os locais de formação do filme, com uma espessura muito fina só possível de ser confirmada através de análise espectroscopia fotoelétrica de raio-X – EFRX.

4.3. Espectroscopia de emissão ótica (EEO)

A análise do plasma pela espectroscopia de emissão ótica (EEO) mostra a presença de algumas espécies durante o tratamento indicando os possíveis elementos originários da formação do material polimérico sobre a superfície. (Vandeveld, 1999).

Na Figura 26, temos o gráfico de EEO de 30 minutos de análise. Os picos, em destaque, caracterizam a concentração da espécie durante o processo. Neste caso, observam-se três picos distintos identificados como H_{α} (656,5 nm) e dois de CH (391 nm, intensidade: 933 u.a. e 430 nm, intensidade: 1540 u.a.).

A espécie CH é característica do espectro de emissão ótica para filmes de carbono e, segundo Capote, 2004, filmes depositados em voltagens mais altas que $V_b > 250$ V, apresentam um decréscimo no conteúdo de H, mas um aumento da densidade atômica. Estes dados citados por Capote se assemelham com os resultados observados no gráfico da Figura 26. Destacando que a voltagem usada foi de 490 V e o gás utilizado CH_4 (orgânico), ou seja, maior do que 250 V. Sendo assim, há indicações de deposição de material polimérico no substrato utilizado neste tratamento.

Outra característica da polimerização a plasma de CH_4 é a deposição de grupos CH_2 e CH_3 , estas espécies junto com CH são responsáveis por tornar a superfície mais hidrofóbica (Kim, 2006). Entretanto, com o EEO não foi possível visualizar a presença de tais moléculas neste tratamento. Sendo assim, uma análise complementar foi realizada com a espectroscopia raman (ER).

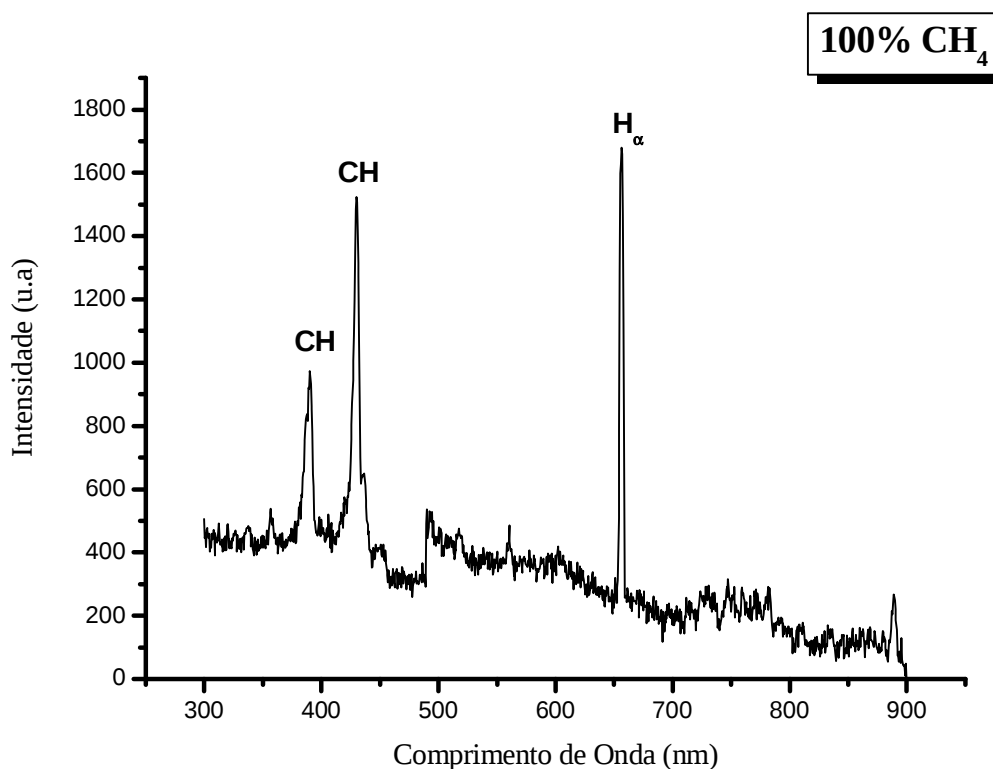


Figura 26 – Gráfico de EEO do tratamento de tecido 100% CO com plasma de 100% CH₄ em 30 minutos de tratamento.

4.4. Espectroscopia Raman (ER)

Os gráficos mostrados na Figura 27 apresentam a análise de um espectro raman de uma amostra não tratada de tecido 100% CO onde os picos característicos são CH Olefinico oscilatório (903, 9163 cm⁻¹), ligação C-O (1095, 141 cm⁻¹) e CH alifático (2896, 169 cm⁻¹), (**Norman B**, 1975). Em seguida, são apresentados os gráficos de amostra tratada (Figura 28) em atmosfera 100% CH₄, onde se percebe a presença de pico referência da ligação C-O (1122, 144 cm⁻¹) (**Norman**, 1975), em menor intensidade, se comparado com o pico da mesma ligação que aparece no gráfico da amostra não tratada, caracterizando possíveis reações com as moléculas de OH presentes na celulose, diminuindo assim as intensidades dos picos da ligação C-O.

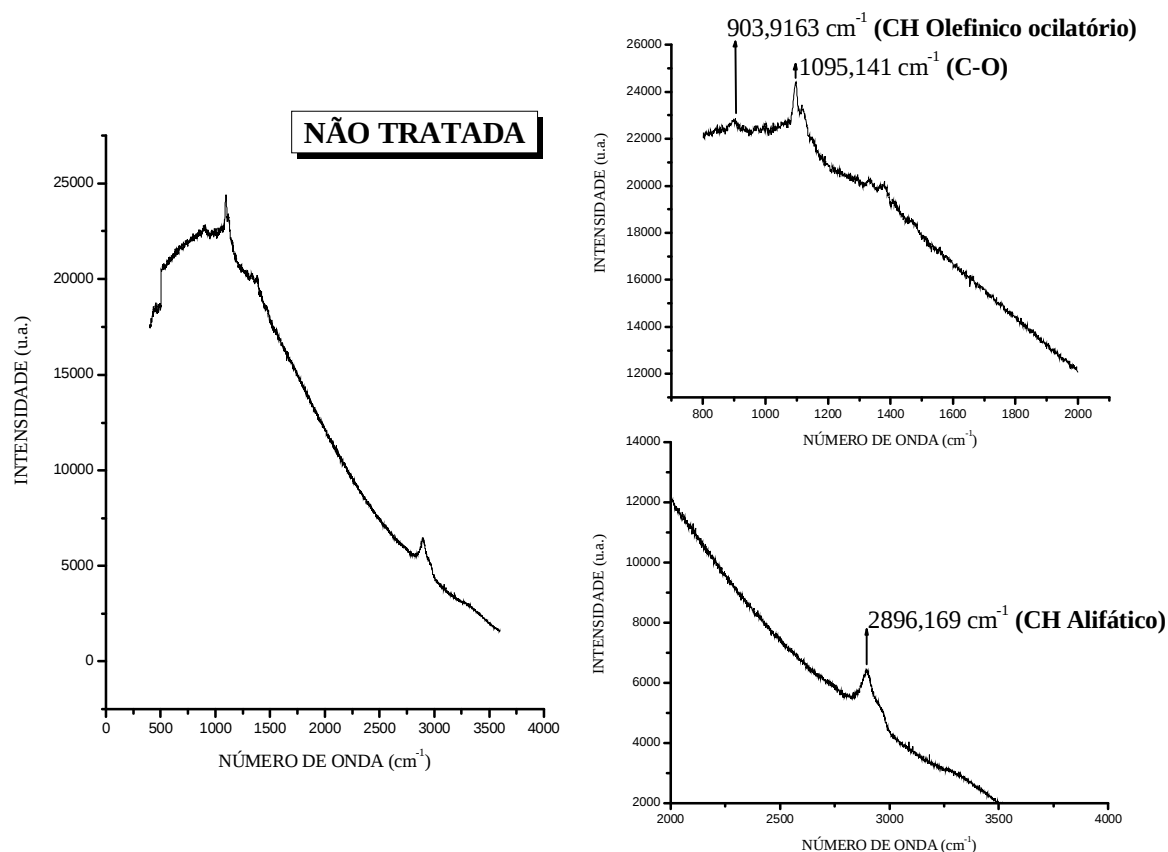


Figura 27 – Gráficos da análise de ER para a amostra de tecido de 100% CO não tratada.

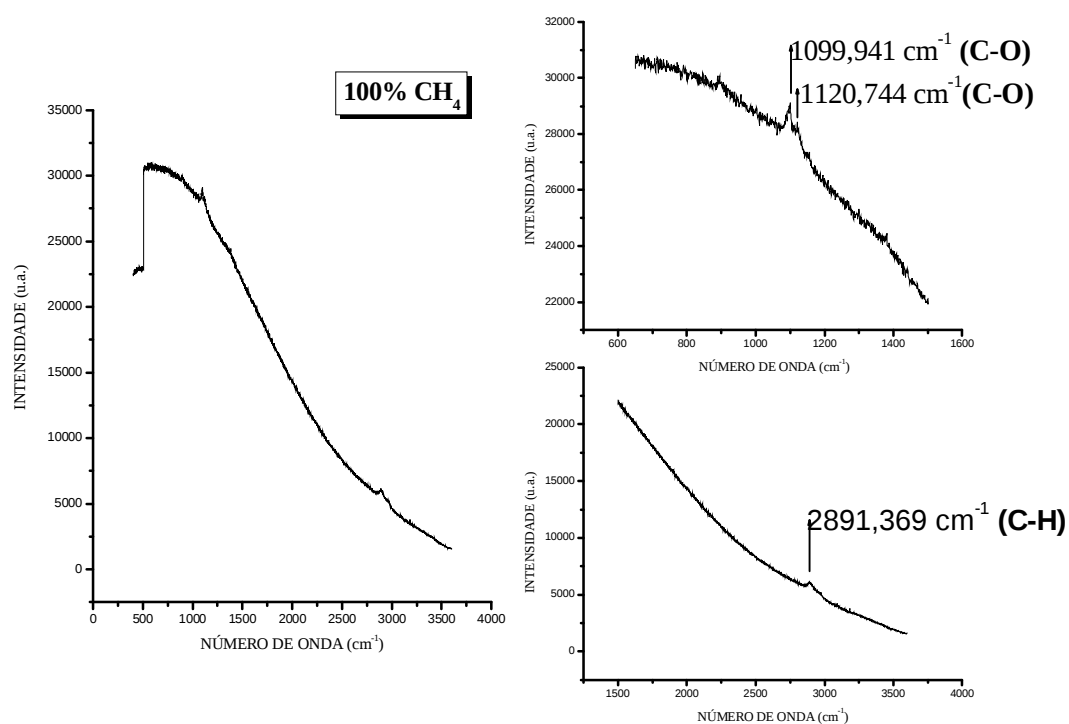


Figura 28 – Gráficos da análise de ER para as amostras tratadas com plasma de CH₄ em 30 minutos.

4.5. Amostras tratadas em atmosfera de mistura de gases CH₄/Ar

4.5.1. Ângulo de contato

Seguindo o mesmo procedimento aplicado as amostras tratadas com plasma de CH₄, foi realizado o ensaio de molhabilidade com as amostras tratadas em atmosfera de mistura CH₄/Ar. Os valores do ângulo de contato da água se apresentam entre 99,35° e 133,08° e os ângulos de contato do glicerol entre 113,73° e 134,42° os mesmos são mostrados nas tabelas VII e VIII (anexos III e IV).

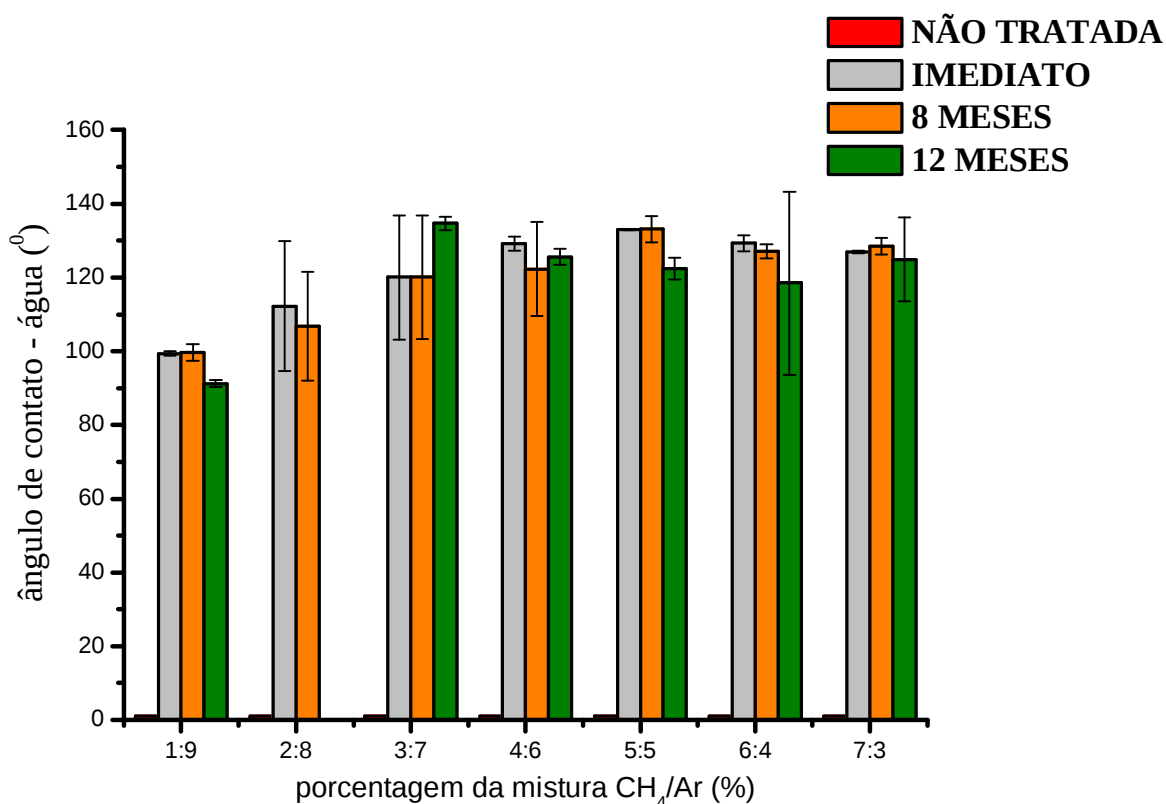


Figura 29- Gráfico do ângulo de contato, usando água, nas amostras de tecido 100% CO tratadas com plasma de CH₄/Ar em função da porcentagem de CH₄ na mistura, após 12 meses.

Assim como no tratamento anterior foi utilizado um fluxo total de 5 cm³/s. A duração deste tratamento foi de 30 minutos, neste caso, alterando a concentração dos gases na mistura.

Comparando os dois tratamentos, verifica-se que os ângulos de contato são semelhantes, porém com pequeno decréscimo quando se refere ao tratamento com mistura de gases. Entretanto, ao plotar os valores, visualiza-se uma alta molhabilidade na mistura de concentração 2:8 CH₄ / Ar com relação à água após doze meses (Figura 29); o que não ocorre nos demais ensaios.

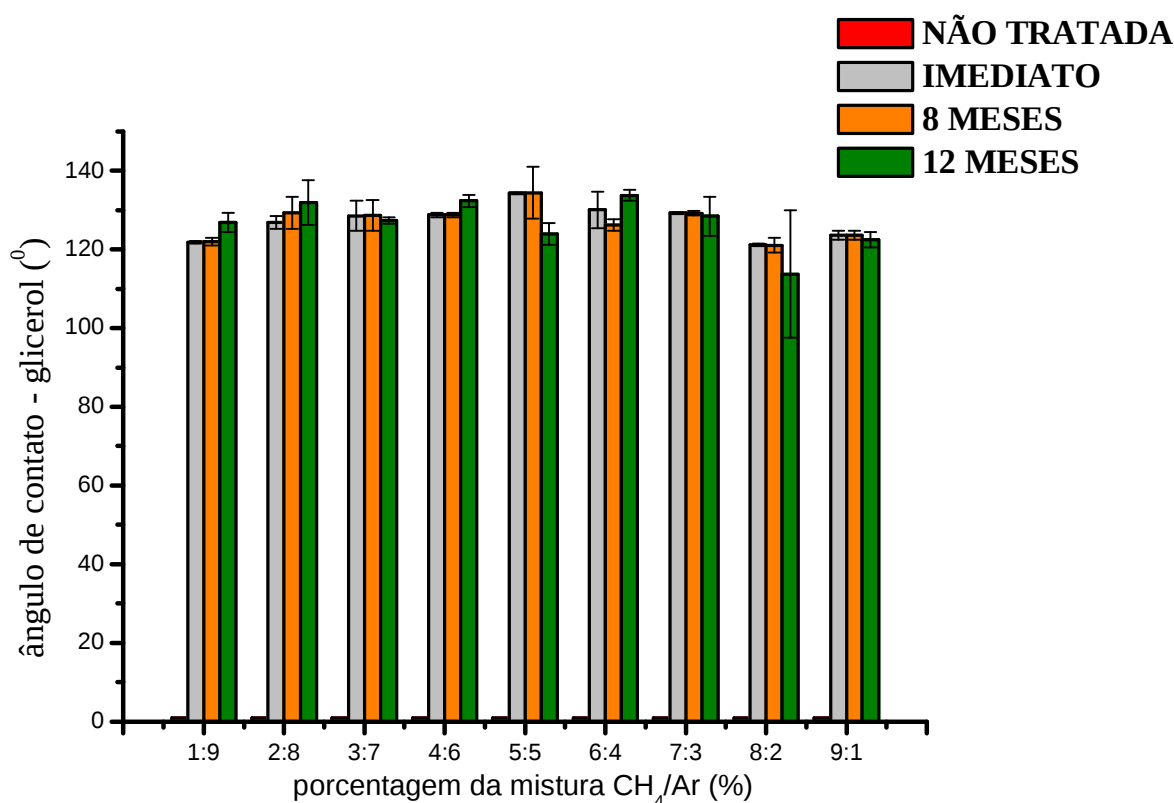


Figura 30 - Gráfico do ângulo de contato, usando glicerol, nas amostras de tecido 100% CO tratadas com plasma de CH₄/Ar em função da porcentagem de CH₄ na mistura, após 12 meses.

4.5.2. Tensão superficial

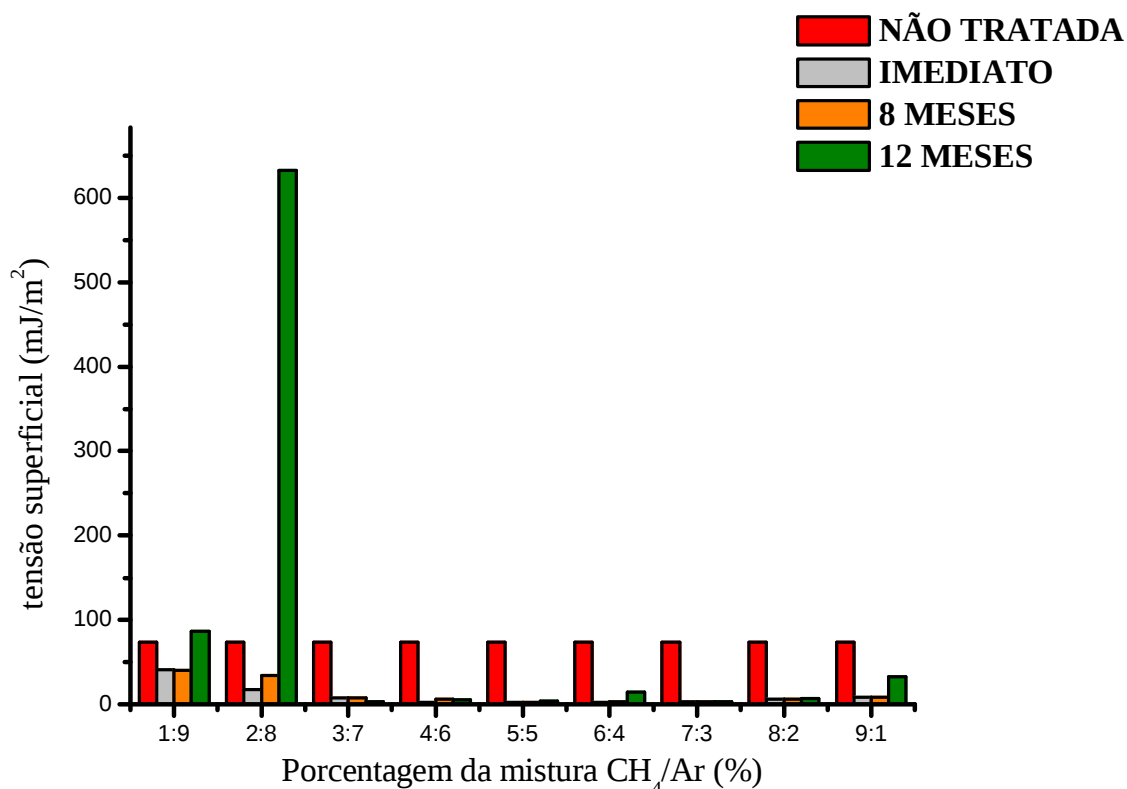


Figura 31 - Gráfico da tensão superficial das amostras de tecido 100% algodão tratadas com plasma de CH₄/Ar após 12 meses.

4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) CH₄/Ar

As imagens de MEV das amostras tratadas em atmosfera de mistura CH₄/Ar mostram os blocos de oligômeros mais condensados do que aqueles observados no tratamento anterior, denotando uma maior formação do material polimérico sobre a superfície das amostras. Por isso, são apresentadas imagens que melhor captaram essa condensação em algumas concentrações; podendo ser comparadas com imagens registradas em artigos que trabalharam também com polimerização tendo como resultado a formação de oligômeros sobre a superfície de outras fibras (Zhang et al, 2008).

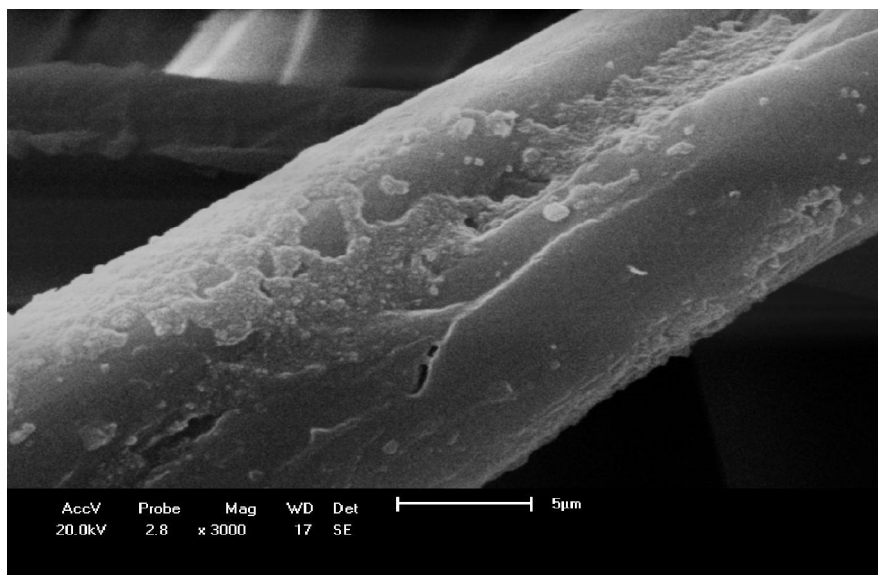


Figura 32 - Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH₄/Ar na proporção de 1:9 CH₄/ Ar por 30 minutos.

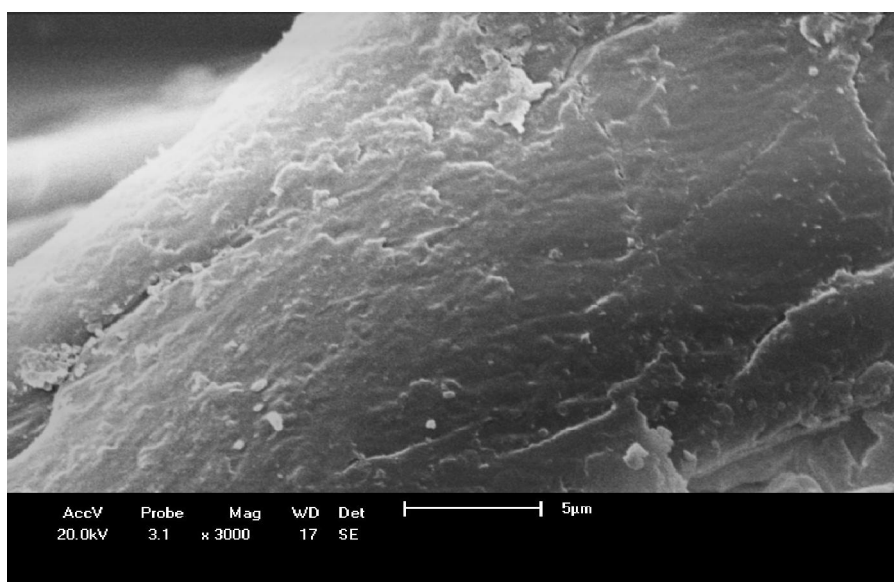


Figura 33 - Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH₄/Ar na proporção de 4:6 CH₄/ Ar por 30 minutos.

Mesmo em concentrações menores de CH_4 , há polimerização de material sobre as superfícies das fibras e fios do tecido 100% CO, como pode ser visto nas imagens de fibras do substrato em concentrações (Figura 32) 1:9 CH_4 / Ar e (Figura 33) 4:6 CH_4 / Ar.

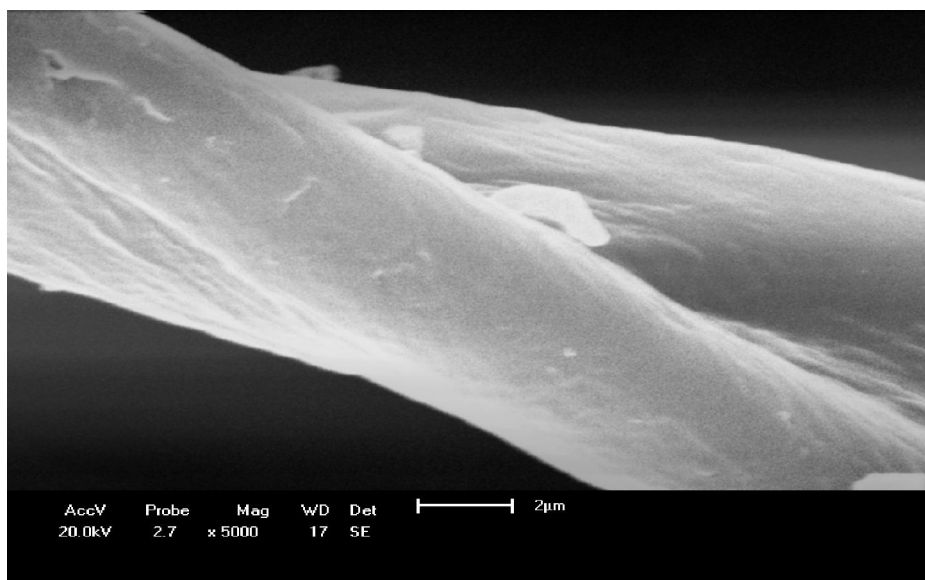


Figura 34 - Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH_4/Ar na proporção de 5:5 CH_4/Ar por 30 minutos.

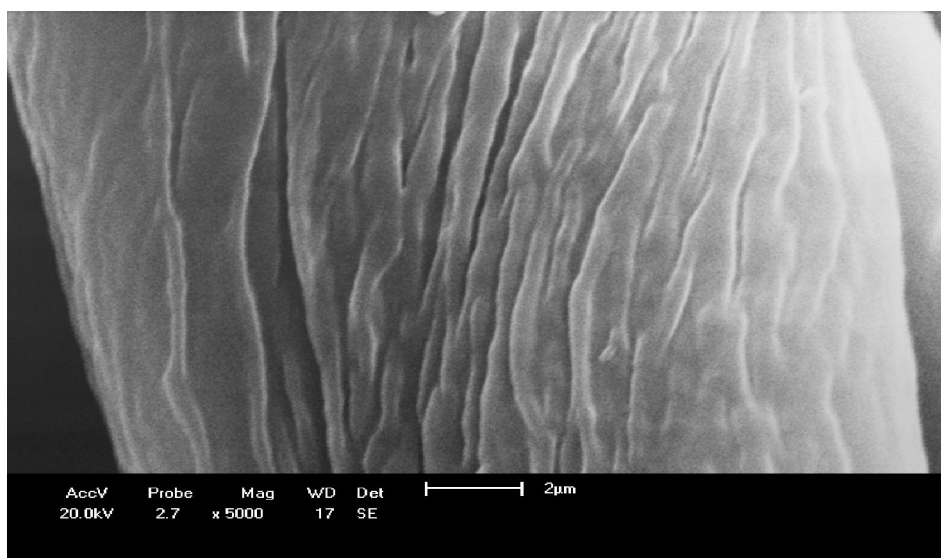


Figura 35 - Imagem de MEV de uma amostra tratada com plasma de CH_4/Ar na proporção de 9:1 CH_4/Ar por 30 minutos.

À medida que aumenta a concentração de CH_4 , os blocos de oligômeros se tornam mais aglomerados chegando a uma superfície quase lisa.

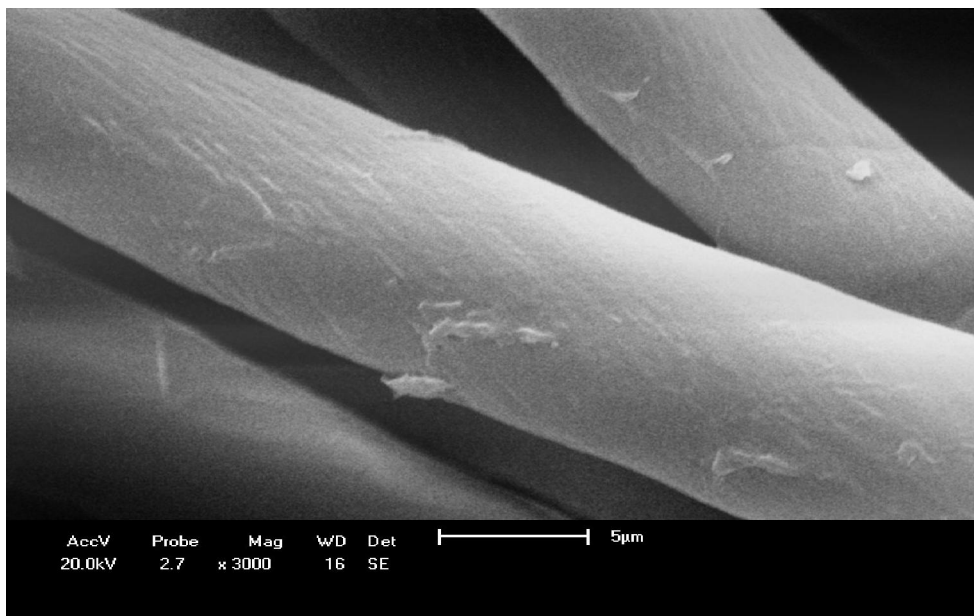


Figura 36 - Imagem de MEV de uma amostra não tratada de tecido de 100% CO.

4.7. Espectroscopia de emissão ótica (EEO)

Os gráficos da análise de EEO ilustrados nas Figuras 37, 38 e 39 mostram um aumento de oxigênio na atmosfera do plasma, à medida que se aumenta a quantidade do gás argônio na atmosfera de metano. Como o argônio é um gás inerte, suas moléculas se chocam com a superfície do substrato e com as moléculas do CH_4 . As moléculas que se chocam com a superfície efetuam o etching, efeito que provoca retirada de moléculas da superfície. Portanto, o oxigênio presente nos espectros de EEO origina-se do substrato. Esta afirmação deve-se ao fato do algodão ser composto basicamente de celulose a qual apresenta em sua formação molecular carbono, oxigênio e hidrogênio (molécula ilustrada no Capítulo 2).

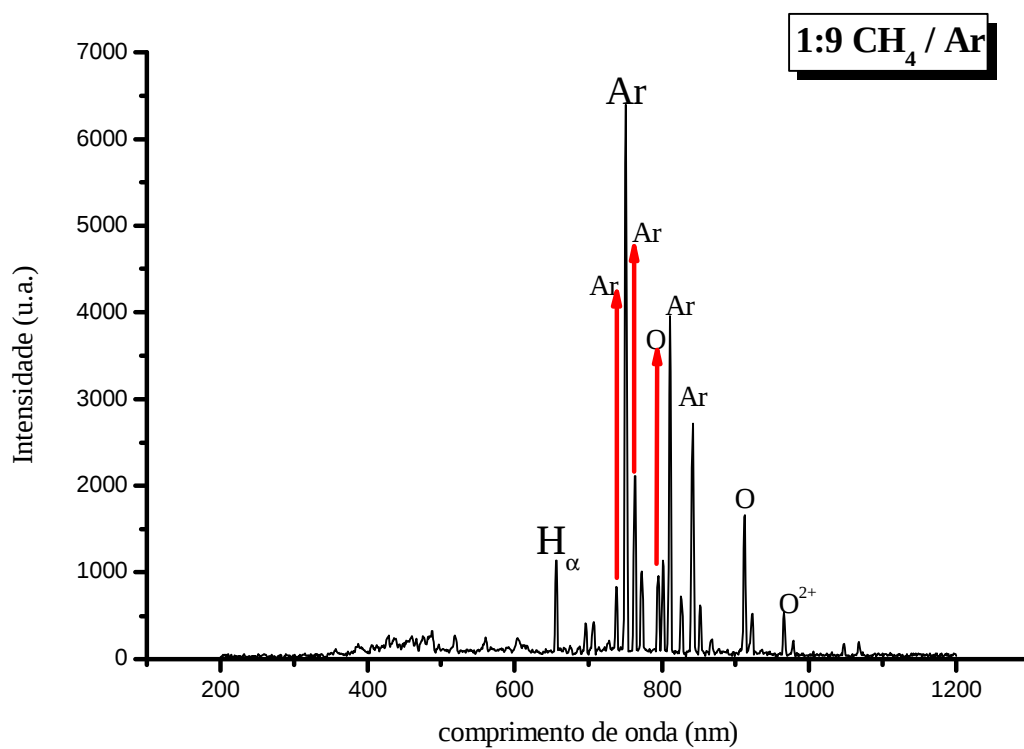


Figura 37 – EEO de amostra tratada com plasma de mistura 1:9 CH₄/ Ar.

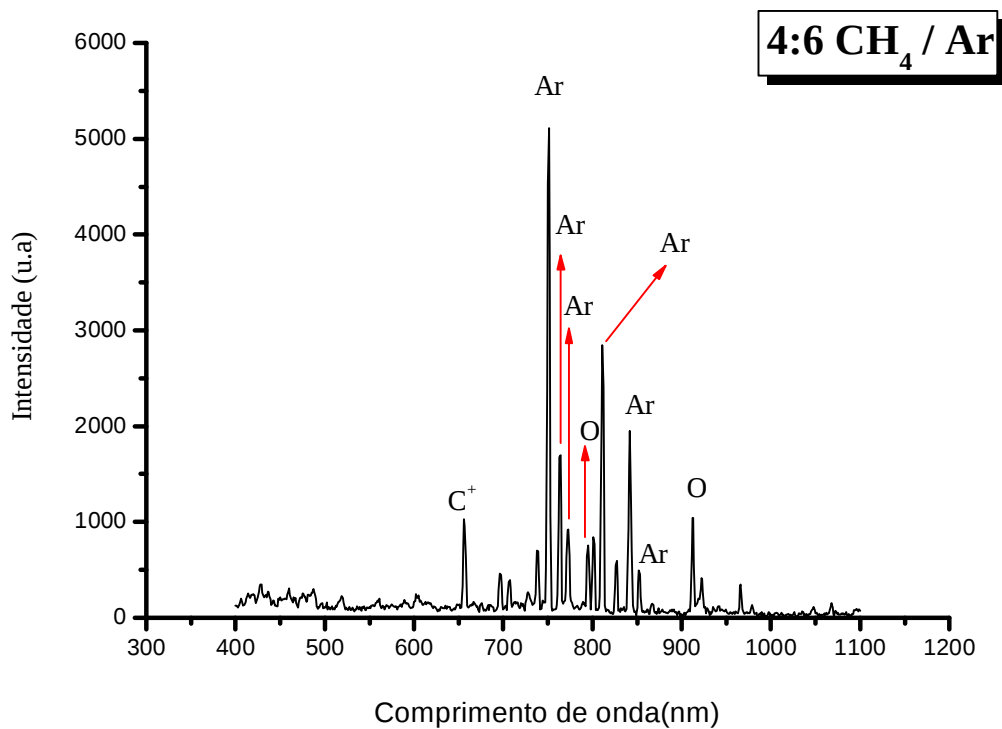


Figura 38 – EEO de amostra tratada com plasma de mistura 4:6 CH₄/ Ar.

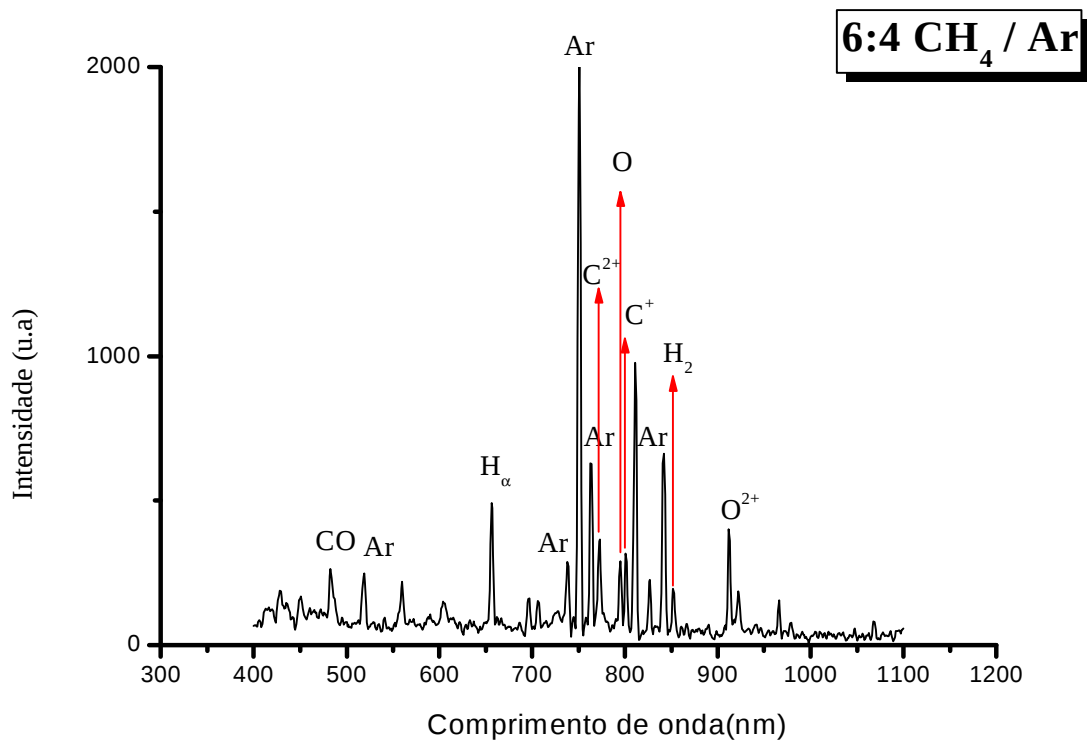


Figura 39 – EEO de amostra tratada com plasma de mistura 6:4CH₄/ Ar

A boa absorção de água por tecidos de fibras de algodão é resultado dos espaços formados entre os fios da trama e do urdume, dos espaços interfibrilares e das ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) entre as moléculas da água e os grupos hidroxílicos (OH) da molécula de celulose. No tratamento com plasma usando gás CH₄, sua quebra pode produzir espécies como: C, H, CH, CH₂ e CH₃. Estas últimas, podem se ligar a molécula de celulose conforme esquema a seguir (figura 40).

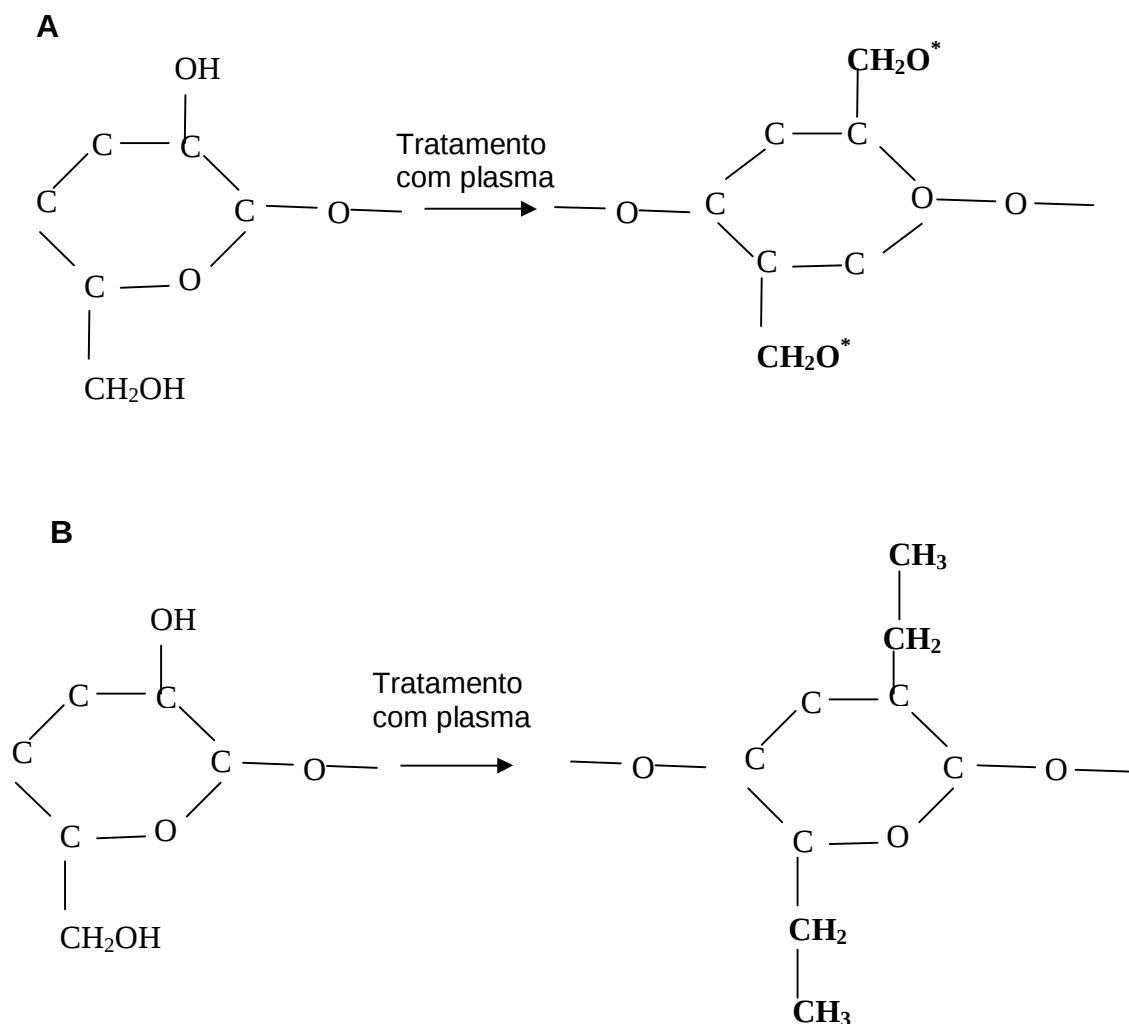


Figura 40 – Exemplos de possíveis formações de radicais pós tratamento com plasma. A) quebra da ligação oxigênio – hidrogênio do grupo hidroxila. B) quebra na ligação do C com OH, se ligando a CH_3 .

Mas quando se busca diminuir a molhabilidade do material com a água, é essencial que se deposite na superfície da amostra um filme apolar, no caso deste trabalho buscou-se depositar no tecido 100% CO, um filme orgânico formado predominantemente de carbono e hidrogênio. O aumento nos valores dos ângulos de contato das amostras tratadas com relação à amostra não tratada, e, conseqüentemente, a diminuição da tensão superficial, pode indicar que existe um filme de caráter altamente apolar na superfície do tecido tratado por plasma. O espectro de EEO referente às amostras tratadas em atmosfera de proporções 6:4

CH_4 / Ar e 8:2 CH_4 / Ar (Figuras 39 e 41 respectivamente) indicam as condições de tratamento de maior quantidade de carbono diagnosticado. Estas proporções de misturas condizem com resultados de trabalhos de pesquisa sobre filme de carbono diamante, como o de **Cicala**, 2004, onde é dito que para o depósito de filmes de carbono diamante, a um percentual de metano $> 50\%$, há formação de ligações C-H promovida pela alta densidade do metano. A diluição de Argônio é efetiva na dissociação/excitação do metano e no aumento do fluxo de bombardeamento de íons no crescimento do filme.

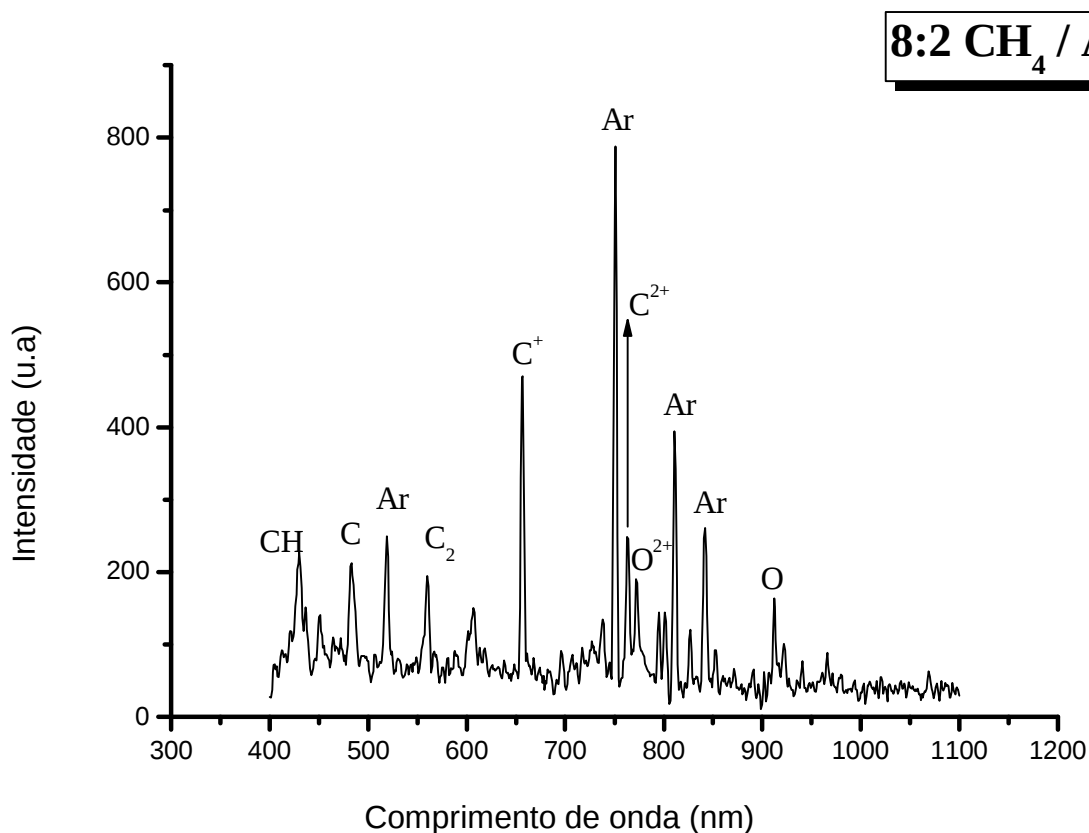


Figura 41 – EEO de amostra tratada com plasma de mistura 8:2 CH_4 / Ar

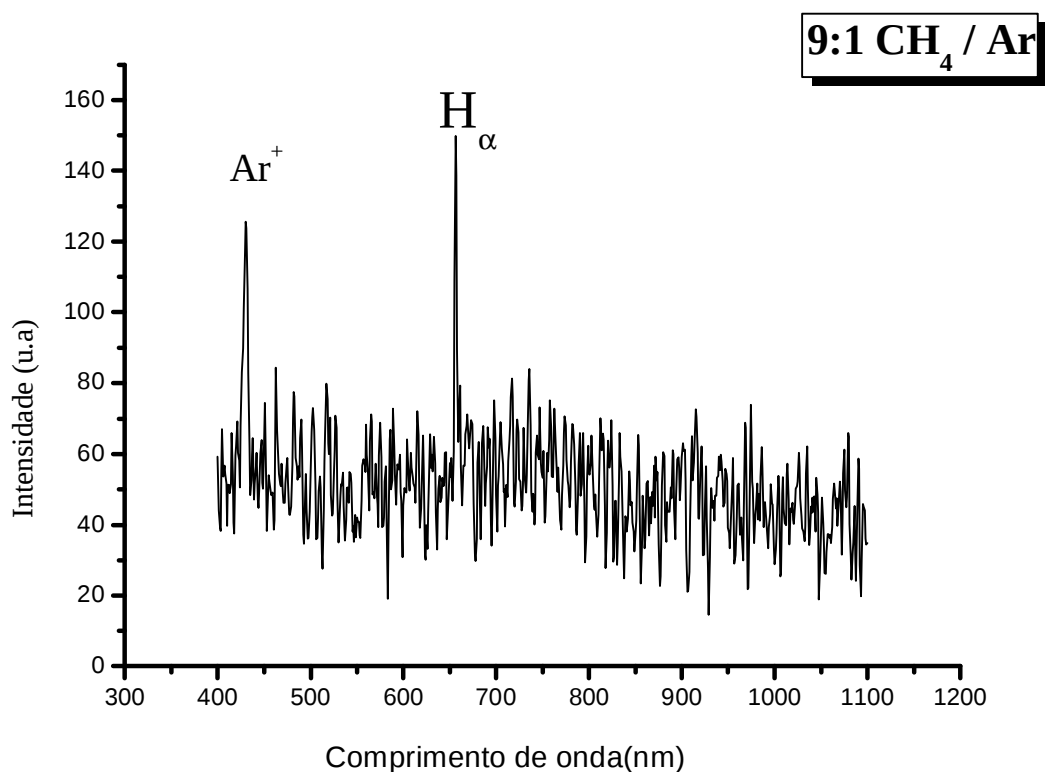


Figura 42 – EEO de amostra tratada com plasma de mistura 9:1CH₄ / Ar

Em concentrações mais altas de CH₄ na mistura, há um aumento das espécies de carbono as quais causa instabilidade no plasma resultando em um espectro com um número menor de picos definidos.

4.8. – Espectroscopia Raman (ER)

Segundo **Ramamurti, 2006**, a adição de argônio na mistura CH₄ conduz a um aumento da densidade de elétrons, aumentando a ionização e dissociação as quais são associadas com o plasma químico. Em concentrações menores de argônio, há um número menor de espécies de C₂ e maior de CH₃ e CH no plasma, suprimindo nucleações secundárias (etapa 2 da formação do filme) e promovendo o desenvolvimento do diamante microcristalino.

Nota-se que o pico correspondente a ligação C-O na amostra não tratada, se apresenta em maior intensidade do que os demais tratamentos, principalmente, na mistura 5:5 CH₄ / Ar, onde a diminuição desta intensidade é bastante significativa.

Nas ligações CH a denominação alifático oscilatório indica que tais estruturas derivam das ligações dos anéis da molécula de celulose e que estão em oscilação nas posições do anel conforme mostrado na Figura 4 do Capítulo 2. Os picos dos espectros de raman correspondentes a CH não apresentam grandes alterações exceto na proporção 5:5 CH₄ / Ar onde nota-se um pequeno aumento na intensidade, causado pela diminuição do argônio na mistura segundo **Ramamurti**, 2006, já citado anteriormente.

Além da ligação C-O observa-se a presença de CH₃ na maioria dos gráficos das várias porcentagens da mistura de gases; Este grupo é identificado na literatura como sendo uma das estruturas importantes para a formação ou deposição de material polimérico, como por exemplo, o filme de carbono.

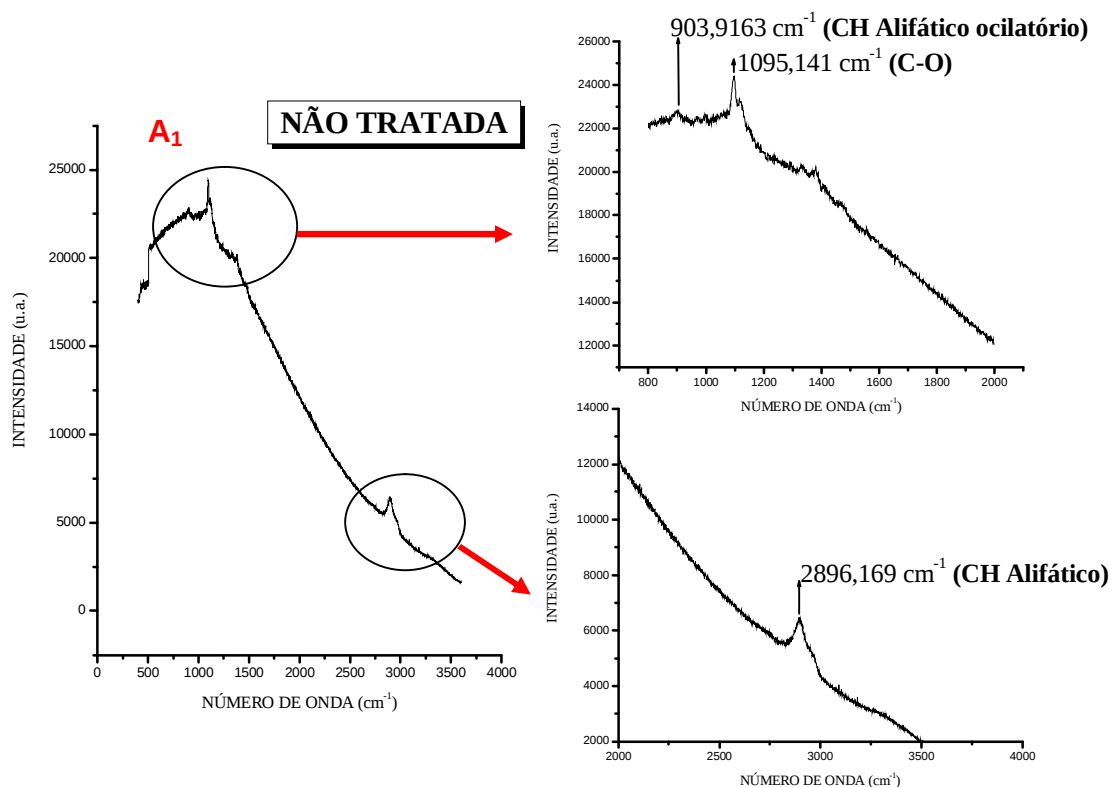


Figura 43 – Espectroscopia Raman de amostra não tratada de tecido 100% CO.

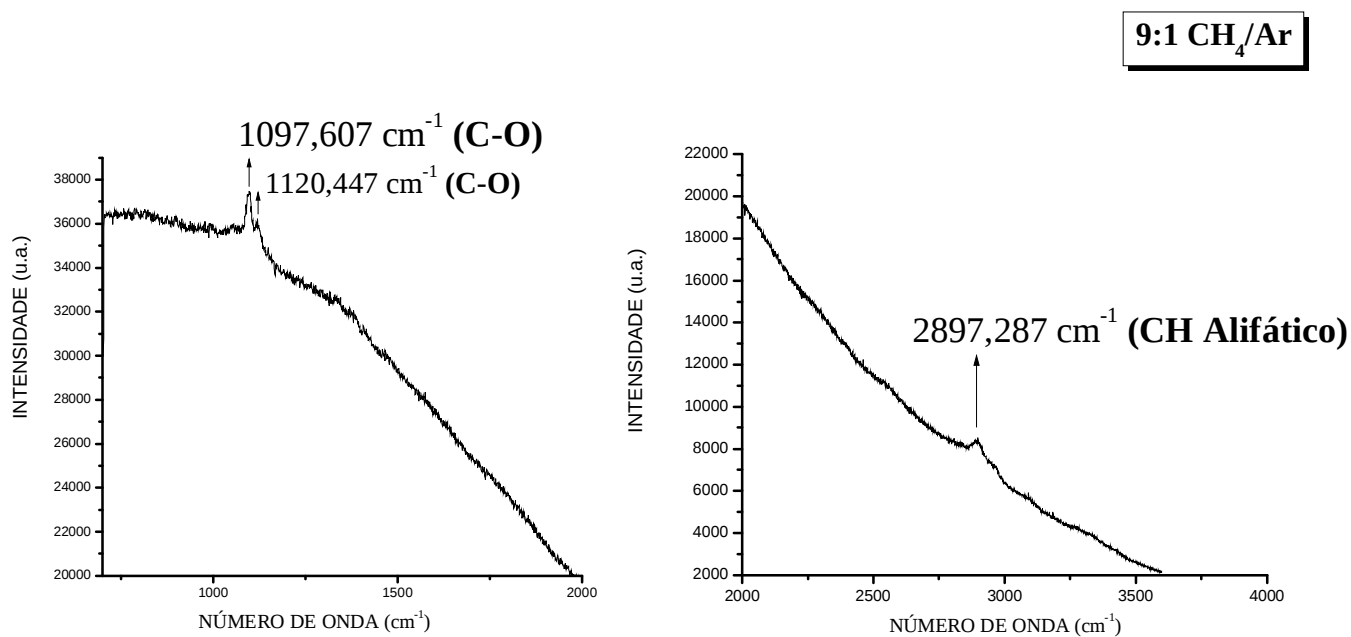


Figura 44 – Espectros de Raman correspondentes às áreas A₁ e A₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 9:1 CH₄ / Ar.

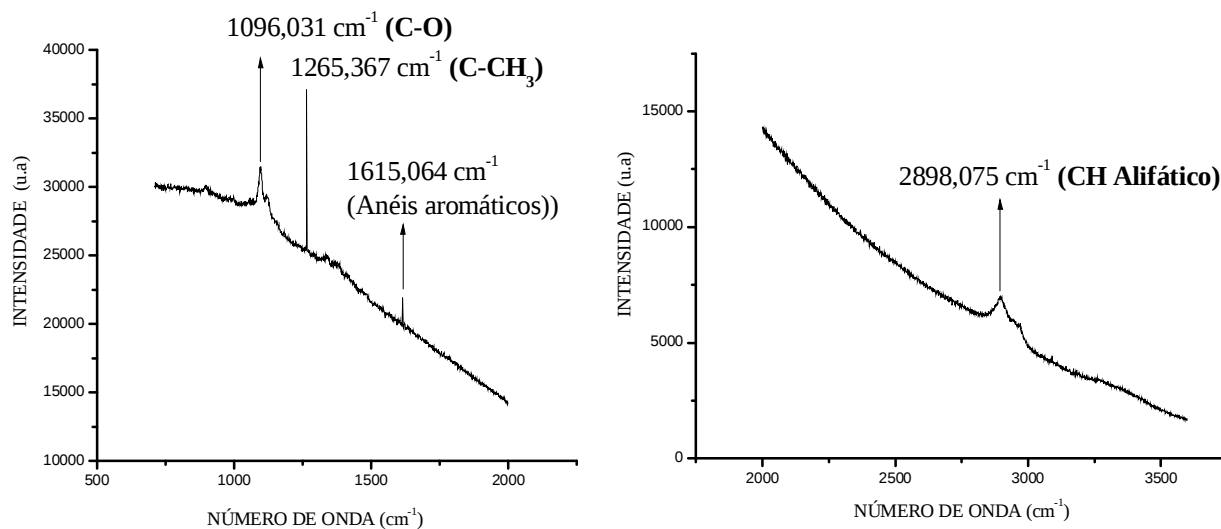
8:2 CH₄/Ar

Figura 45 – Espectros de Raman correspondentes às áreas A₁ e A₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 8:1 CH₄ / Ar.

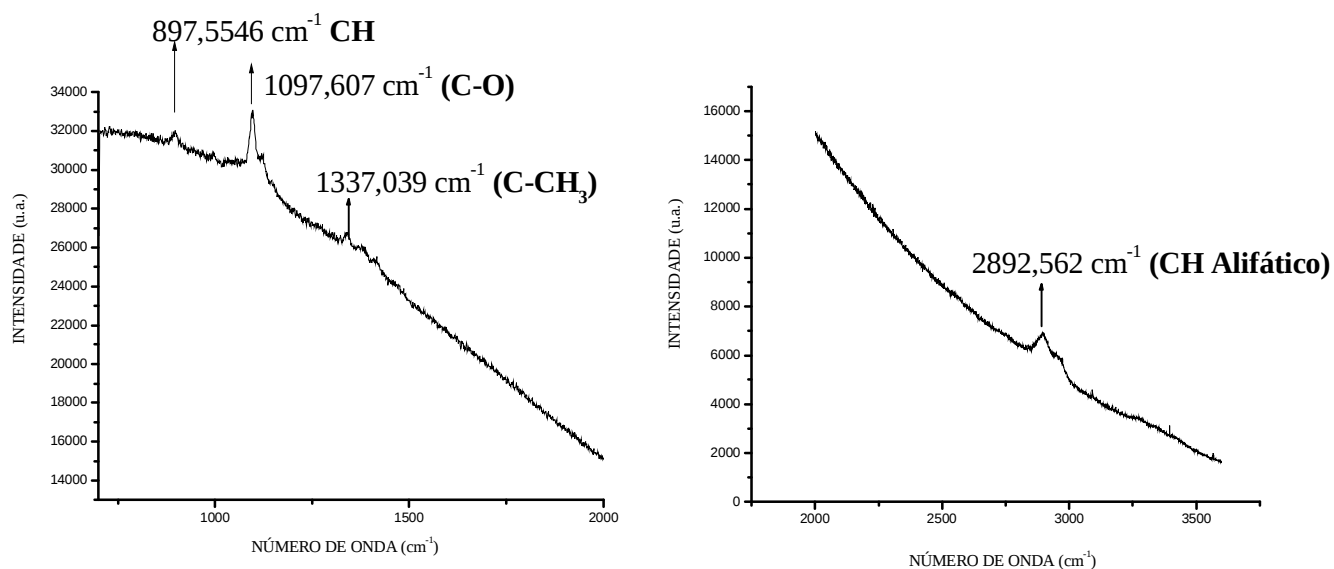
7:3 CH₄/Ar

Figura 46 – Espectros de Raman correspondentes às áreas A₁ e A₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 7:3 CH₄ / Ar.

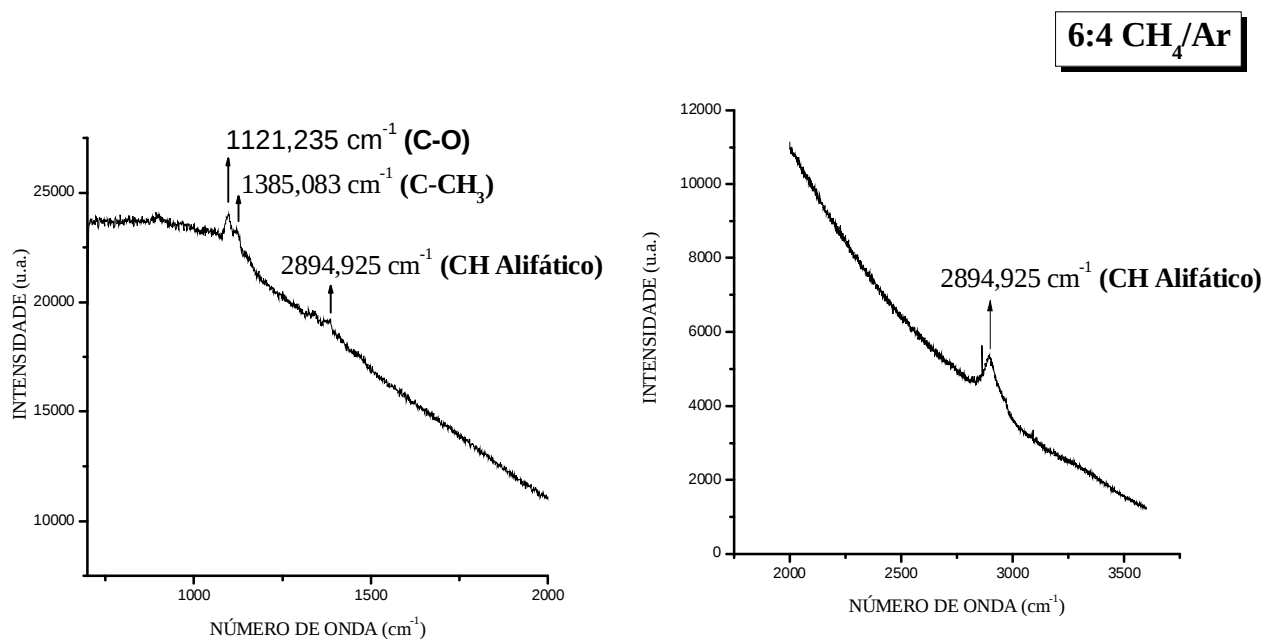


Figura 47 – Espectros de Raman correspondentes às áreas A₁ e A₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 6:4 CH₄ / Ar.

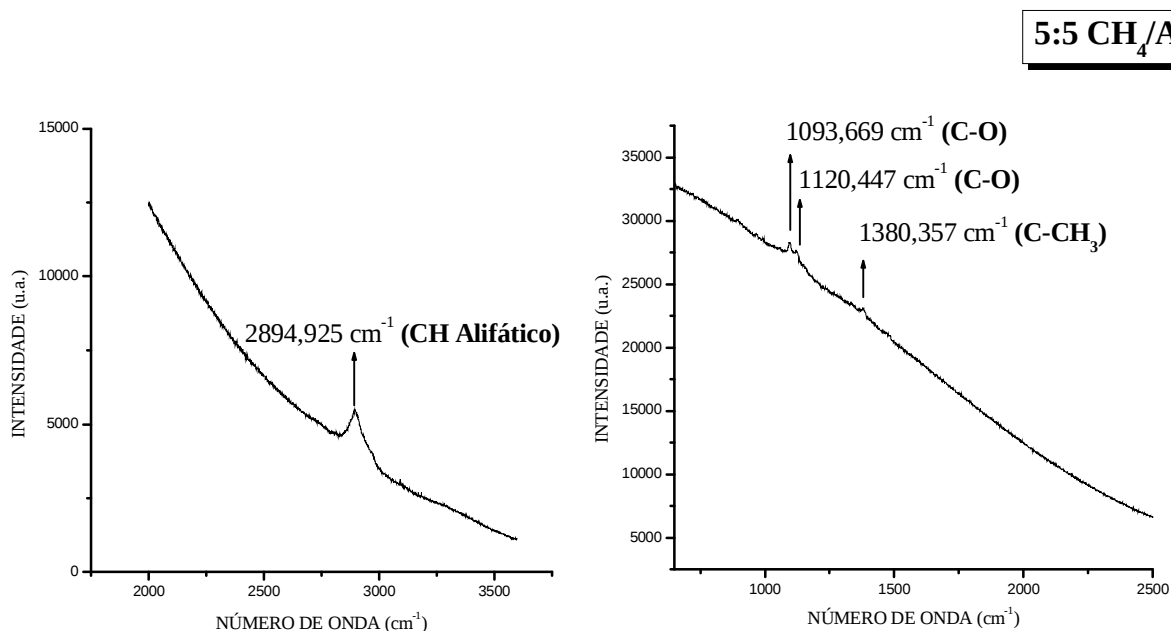


Figura 48 – Espectros de Raman correspondentes às áreas A₁ e A₂ de amostra de tecido 100% CO tratada com plasma de concentração 5:5 CH₄ / Ar.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5. Conclusão

A técnica de plasma mostra-se eficiente em acabamentos de tecidos de algodão para atribuir repelência a água, bem como, aumentando sua empregabilidade em diversas áreas. Como esta técnica não utiliza água, favorece a diminuição de soluções aquosas utilizadas em processos de mesmo fim.

Foi constatada a durabilidade do efeito com a análise da molhabilidade em relação ao tempo de envelhecimento. Evidenciando a eficiência do processo.

A comparação dos resultados aponta o tratamento com mistura de gases CH_4/Ar mais apropriada à modificação superficial do tecido 100% CO para a repelência a água, tendo em vista, que o material depositado sobre a superfície das amostras apresenta melhor aglutinação dos oligômeros presentes e espectros de Raman e EEO mais condizentes com a formação de filmes de carbono diamante quando da presença de espécies como CH_3 e C_2 . As concentrações 4:6 CH_4 / Ar , 5:5 CH_4 / Ar e 6:4 CH_4 / Ar se destacaram, como porcentagens de mistura, de resultados mais satisfatórios.

Para estudos futuros sugere-se investigar o uso das mesmas relações percentuais dos gases e, talvez introduzindo um terceiro gás, além de variar a voltagem e corrente do sistema de plasma. Isto, objetivando formação completa do filme. Sugere-se, também, avaliar a adesão do filme a superfície do substrato e caracterização das amostras através de espectroscopia fotoelétrica de raio-X (EFRX), com a qual é possível a identificação da composição química do filme formado.

CAPÍTULO 5

ANEXOS

ANEXO I

Tabela V – Valores dos ângulos de contato, usando água, nas amostras tratadas com plasma de CH₄.

Tempo de Tratamento (min)	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (mês)		
	0	8	12
10	116,69 ± 3,73	115,78 ± 9,67	100,35 ± 26,45
20	113,13 ± 0,79	126,98 ± 6,40	127,20 ± 2,93
30	113,93 ± 1,92	130,59 ± 1,50	131,54 ± 1,36
40	109,74 ± 1,82	130,26 ± 2,88	122,35 ± 0,51
50	136,80 ± 3,70	137,85 ± 5,13	128,13 ± 1,48
60	116,69 ± 3,73	129,43 ± 4,70	129,75 ± 2,96

ANEXO II

Tabela VI – Valores dos ângulos de contato, usando glicerol, nas amostras tratadas com plasma de CH₄.

Tempo de Tratamento (min)	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (mês)		
	0	8	12
10	121,65 ± 2,00	124,04 ± 5,36	132,45 ± 2,05
20	131,94 ± 2,58	128,66 ± 4,81	128,43 ± 1,64
30	130,70 ± 1,42	130,79 ± 3,02	130,52 ± 2,11
40	127,43 ± 3,54	125,55 ± 1,57	128,27 ± 3,33
50	127,95 ± 1,36	128,15 ± 4,65	128,97 ± 0,45
60	123,30 ± 0,62	123,14 ± 0,67	130,30 ± 0,67

ANEXO III

Tabela VII – Valores dos ângulos de contato, usando água, nas amostras tratadas com plasma de CH₄/Ar.

Porcentagem da mistura (%)	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (mês)		
	0	8	12
1:9CH₄ / Ar	99,35 ± 0,63	99,63 ± 2,24	91,15 ± 0,98
2:8CH₄ / Ar	112,21 ± 17,59	106,80 ± 14,72	0,00 ± 0
3:7CH₄ / Ar	120,05 ± 16,82	120,11 ± 16,70	134,66 ± 1,79
4:6CH₄ / Ar	129,12 ± 1,90	122,35 ± 12,72	125,60 ± 2,18
5:5CH₄ / Ar	132,97 ± 0,12	133,08 ± 12,72	122,43 ± 2,18
6:4CH₄ / Ar	129,25 ± 2,19	127,02 ± 1,95	118,48 ± 24,84
7:3CH₄ / Ar	126,96 ± 0,37	128,55 ± 2,25	124,91 ± 11,39
8:2CH₄ / Ar	117,97 ± 0,20	118,15 ± 5,06	112,85 ± 14,96
9:1CH₄ / Ar	116,05 ± 2,20	116,05 ± 2,02	102,55 ± 6,10

ANEXO IV

Tabela VIII – Valores do ângulo de contato, usando glicerol, nas amostras tratadas com plasma de CH₄/Ar.

Porcentagem da mistura (%)	TEMPO DE ENVELHECIMENTO (mês)		
	0	8	12
1:9 CH₄ / Ar	121,79 ± 0,26	121,98 ± 1,08	126,91 ± 2,38
2:8 CH₄ / Ar	126,93 ± 1,62	129,33 ± 4,07	131,94 ± 5,66
3:7CH₄ / Ar	128,52 ± 3,82	128,58 ± 3,91	127,41 ± 0,80
4:6CH₄ / Ar	128,77 ± 0,58	128,77 ± 0,58	132,37 ± 1,53
5:5CH₄ / Ar	134,33 ± 0,22	134,42 ± 6,58	123,92 ± 2,81
6:4CH₄ / Ar	130,05 ± 4,61	126,13 ± 1,48	133,73 ± 1,44
7:3CH₄ / Ar	129,26 ± 0,30	129,15 ± 0,55	128,43 ± 4,65
8:2CH₄ / Ar	121,15 ± 1,15	121,07 ± 1,17	113,73 ± 1,91
9:1CH₄ / Ar	123,65 ± 1,15	123,63 ± 1,17	122,48 ± 1,91

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves Jr., C., **Nitretação a plasma – Fundamentos e Aplicações**, Editora Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1ª Edição, 2001.

Almeida, E. O., **Desenvolvimento de um sistema a jato de plasma obtido em cátodo oco para deposição de filmes finos**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, dissertação (mestrado), 2003.

Araújo, F. O., **Desenvolvimento e caracterização de dispositivo para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, dissertação (mestrado), 2006.

Atkins, P., Jones, L., **Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente**, 3ª edição, Bookman, 2006

Barbosa, J. C. P., **Análise por meio de Espectroscopia de Emissão Ótica das espécies ativas em Nitretação lônica e Gaiola Catódica**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, dissertação (mestrado), 2007.

Bajaj, P., **Finishing of textile materials**, Journal of applied Polymer Science, Vol. 83, 631-659, 2002.

Beltrame, L. T. C., **Caracterização de Efluentes Têxtil e Proposta de Tratamento**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, dissertação (mestrado), 2000.

Bhushan, B., Gupta, B.K., **Handbook of Tribology – materials, coatings e surface treatments**, McGraw-Hill publishing company, Ed. 1991

Bittencourt, J.A., **Fundamentals of Plasma Physics**, Library Cataloging, 2^a Ed. 1995.

Chan, C.M., Ko, T.M., Hiraoka, H., **Polymer surface modification by plasmas and photons**, Surface science reports, Vol. 24, 1-54, 1996

Capote, G., Freire Jr., F.L., **Production and characterization of hydrogenated amorphous carbon thin deposited in methane plasmas diluted by noble gases**, Materials Science and Engineering B, Vol. 112, 101-105, 2004

Choi, W. S., Chung, I., Lee, Y-Z., Hong, B., **Characterization of diamond-like carbon thin films prepared by a microwave plasma enhanced chemical vapor deposition method**, Surface & Coatings Technology, Vol. 180-181, 254-258, 2004.

Cicala, G., Bruno, P., Losacco, A.M., Mattei, G., **Plasma deposition of hydrogenated diamond-like carbon films from CH₄ – Ar mixtures**, Surface & Coatings Technology, Vol. 180-181, 222-226, 2004.

Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberly, S. E., **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 2^o Edição, Academic Press – New York, 1975.

Cook, J. G., **Handbook of textile fibres**, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, Inglaterra, 2001.

Costa, T. H. C. , **Modificação Superficial de filmes de Poliéster usando plasma a baixa temperatura**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, dissertação (mestrado), 2006.

Costa, T.H. C., Feitor, M.C., Souza, J.M.B.V.S., Alves Jr, C., Silva, M.A.M., **Elaboration of an apparatus determining contact angle and surface tension**, 4º Encontro de Sociedade Brasileira de Pesquisas em materiais – SBPMAT, Anais, 2003

Duarte, L. C., Juchem, P. L., Pulz, G. M., Brum, T.M. M., Chodur, N., Liccardo, A., Fischer, A.C., Acauan, R. B., **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**, Instituto de Geociências, UFRGS, Porto Alegre, RS, Pesquisas em Geociências, Vol. 30, nº 2, 3-15, 2003.

Denes, F.S., **Macromolecular plasma-chemistry: an emerging Field of polymer science**, Prog. Polymer Science, Vol. 29, 815-885, 2004

Feitor, M. C., **Estudo da Molhabilidade de tecidos 100% Poliéster tratados em plasma N₂/O₂ em função do seu envelhecimento natural**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, dissertação (mestrado), 2006

Hegemann, D., Hossain, M.M., Balazs, D. J., **Nanostructured plasma coatings to obtain multifunctional textile surfaces**, Progress in organic coatings, Vol. 58, 237-240, 2007.

Heywood, . **Textile Finishing**, Society of Dyers and Colourists, England, 2003.

Kim, J.-H., Liu, G, Kim, S. H., **Deposition of stable hydrophobic coatings with in-line CH₄ atmospheric rf plasma**, Journal of Materials Chemistry, Vol. 16, 977–981, 2006.

Klock, U. Dr. , **Química da Madeira – Celulose**, apresentação aula de engenharia Florestal, UFPR/DETF, 2008

Larijani, M.M., Normand, F. L., Crégut, O., **An optical emission spectroscopy study of the plasma generated in the DC HF CVD nucleation of diamond**, Applied Surface Science, Vol. 253, 4051-4059, 2007.

Leon, J. Shohet, F., **Plasma-Aided Manufacturing**, IEEE Transaction on Plasma Science, V. 19, n. 5, 725-33, 1991.

Liem, H., Yeung, L.Y., Hu, J.L., **A prerequisite for the effective transfer of the shape-memory effect to cotton fibers**, Smart Materials and Structures, Vol. 16, 748-753, 2007.

Maliska, A. M., **Microscopia eletrônica de varredura e micro análise**, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, apostila, 2006.

McCord, M.G., Hwang, Y.J., Qiu, Y., Hughes, L.K., Bourham, M. A., **Surface Analasis of Cotton Fabrics Fluorinated in Radio-Frequency Plasma**, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, 2038-2047, 2003

Michael A. Lieberman, Allan J. Lichtenberg, **Principles of plasma discharges and materials processing**, John Wiley & Sons, Ed. 1994.

Nicholson, D.R., **Introduction to plasma theory**, United States of America: Ed. John Wiley & Sons, 1983

Poll, H.U., Schladitz, U., Schreiter, S., **Penetration of Plasma effects into textile structures**, Surface & Coating Technology, Vol. 142-144, 489-493, 2001.

Prelini, C., **Poliuretano em solução aquosa: agentes de acabamento para tecidos de qualidade**, Cesalpinia Chemicals – grupo Lamberti, trabalho apresentado no Tecnoquim 97 – Blumenau, Revista Química Têxtil, vol. 49, 55-60, 2007.

Ramamurti, R., Shanov, V., Singh, R.N., Mamedov, S., Boolchnad, P., **Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films**, Journal Vacuum Technology A, Vol. 24, nº 2, 179-189, 2006.

Rossnagel, S.M.; Cuomo, J.J.; Westwood, W.D., **Handbook of plasma processing technology**, New Jersey, Noyes, 1989

Sala, O. , **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, Editora UNESP, 1995.

Sánchez, J.C., **As aplicações do plasma nos processos têxteis de tingimento e acabamento – 1ª parte – Fibras naturais**, Revista Química Têxtil, Vol. 77, 10-28, 2004.

Schindler, W.D., Hauser, P.J., **Chemical finishing of textiles**, Woodhead Publishing in Textiles, The Textile Institute, Cambridge, Inglaterra ,2004.

Sotton, M., Nemoz, G., **New Surface Treatments and New Fibers: New Requirements for Technical Textiles** Journal of Industrial Textiles; Vol.24; 138, 1994.

Voher, U., Müller, M., Oehr, C., **Glow-discharge treatment for the modification of textiles**, Surface & Coating Technology, Vol. 98, 1128-1131, 1998.

Vandeveld, T., Wu, T.D., Quaeyhaegens, C., Vlekken, J., Olieslaeger, M.D', Stals, L., **Correlation between the OES Plasma composition and the diamond film properties during microwave PA-CVD with nitrogen addition**, Thin Solid Films, Vol. 340, 159-163, 1999.

Wolf, F. R., **Modelagem da Interação Fluido-sólido para Simulação de Molhabilidade e Capilaridade Usando o Modelo Lattice-Boltzmann**, Universidade Federal de Santa Catarina, Tese (doutorado), 2006

Wang, H., Fang, Yue-E, Yan, Y., **Surface modification of chitosan membranes by alkane vapor plasma**, Journal of Materials Chemistry, Vol. 11, 1374-1377, 2001

Zhang, J., France, P., Radomyselskiy, A., Datta, S., Zhao, J., Ooij, W. V., **Hydrophobic Cotton Fabric by a thin Nanoparticulate plasma film**, Journal Applied Polymer Science, Vol.88, 1473-1481, 2003.

Zhang, B.T., Liu, B.L., Deng, X.B., Cao, S.S., Hou, X.H., Chen, H.L., **Fabricating superhydrophobic surfaces by molecular accumulation of polysiloxane on the wool textile finishing**, Colloid Polymer Science, Vol.286, 453-457, 2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)