



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**INFLUÊNCIA DAS ESPÉCIES DO
PLASMA DE $N_2 + O_2$ NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
DAS SUPERFÍCIES DO PET**

Thércio Henrique de Carvalho Costa.

Orientador:

Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Tese Nº. 80/2010

Março 2010
Natal-RN

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Thércio Henrique de Carvalho Costa

INFLUÊNCIA DAS ESPÉCIES DO PLASMA DE N_2+O_2 NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DAS SUPERFÍCIES DO PET

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de
Materiais, da Universidade Federal do
Rio Grande do Norte, como requisito
para a obtenção do título de Doutor.

NATAL – RN

Março, 2010

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada
Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Costa, Thércio Henrique de Carvalho.

Influência das espécies do plasma de $N_2 + O_2$ nas propriedades físico-químicas das superfícies do pet / Thércio Henrique de Carvalho Costa. - Natal, 2010

110 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Plasma (aspectos físico-químicos) – Polímeros – Tese. 2. Tensão superficial - Tese. 3. Espectroscopia ótica – Poliéster - Tese. 4. Molhabilidade – Superfícies poliméricas - Tese. I. Alves Júnior, Clodomiro. II. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 544.558:675.043.8

DEDICATÓRIA

À Maria da Conceição, Minha mãe, primeira e eterna professora, este é o fruto de um sonho em comum, este é o fruto de um enorme carinho de mãe, foi a responsável, pelo que sou, e será a responsável pelo que me tornarei. À Michelle Feitor, a companheira de todas as horas, a incentivadora, e a alegria dos meus dias. À Maria Herculana, minha avó materna, exemplo de mulher, mãe, esposa, avó e madrinha, minha adorável madrinha, minha inestimável avó. À Thercia, Tharsia e Thaisa, minhas irmãs e parte de mim, e por fim ao anjo Maria Eduarda, benção de Deus em forma de criança.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por sempre se fazer presente guiando-me nos meus caminhos.
- Ao Professor Dr. Clodomiro Alves Júnior pela confiança, incentivo, dedicação, paciência, orientação para elaboração e desenvolvimento deste trabalho e acima de tudo pela amizade desenvolvida nesses 7 anos de convivência. Obrigado pela atenção, como Professor, amigo e muitas vezes pelas palavras paternas.
- A Michelle como forma de expressar o quanto lhe sou grato por caminhar ao seu lado e iluminar meus dias.
- Agradeço a meus familiares, em particular a minha mãe pela confiança, a minha avó materna pelo incentivo e meus primos pela amizade.
- Ao Professor Djalma Ribeiro, por grande ajuda na realização deste trabalho.
- A meu refúgio, Martins, local de alívio, calma e muita reflexão.
- Ao Irmão Rômulo Magalhães, pelas trocas de experiências, momentos de descontração e companheirismo.
- Ao amigo Edalmy e sua família, pela ajuda nesse trabalho e pelas palavras amigas.
- Aos amigos Odolberto, Julio Cesar, Igor, Danilo Cavalcante, Duciane Freitas, Roberto Silva, Anchieta Lima, Tarcila Frota, Ana Maria, Manuela Bessa, Thiago Angels, Zilva, Melo, Custódio Guerra, Marco Aurélio, Luiz, Antônio, Nierlly, Hector Lopez, Abel Fumero, enfim, a todos que convivi no Labplasma, pois tiveram uma grande participação nessa vitória.
- A Carlos David e Juliana, pela paciência e amizade.
- A Nélio Humberto e Hallyjus Alves, por tornar a vida de minhas irmãs mais feliz, e pela amizade.
- A meus Tios, Lázaro Costa e Maria das Dores, José Maria e Maria das Graças, Addson Xavier e Maria de Fátima, José Fernandes e Cristina, José Maria Paiva e Emilia Maria, Pedro Vieira e Maria José.

“Sábio é aquele que conhece os limites da própria
ignorância”
(Sócrates)

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a influência do tratamento superficial a plasma utilizando como gases de trabalho o oxigênio e uma mistura de nitrogênio + oxigênio, sobre as propriedades físicas e químicas de tecidosse filmes de Poliéster. A modificação superficial de superfícies poliméricas por plasma tem sido bastante utilizada, pois a mesma não apresenta agentes nocivos ao ambiente, às alterações promovidas no material são de escala nanométricas, e comprovadamente é a técnica que tem apresentado resultados mais expressivos. Então, tendo em vista a boa aceitabilidade do uso do plasma em materiais poliméricos, O tratamento foi realizado em uma câmara contendo os gases de trabalho sob baixa pressão (~ 1 mbar) mantendo-se constante durante todo ensaio alguns parâmetros do plasma, tais como, voltagem: 470 V; pressão: 1,250 mbar; corrente: 0,10 A e fluxo de gás: 10 cm³/min, usando plasma com atmosfera gasosa de oxigênio variando-se o tempo de tratamento de 10 - 60 min com incremento de 10 min a cada tratamento subsequente, e também usou-se a atmosfera gasosa composta por uma mistura de nitrogênio e oxigênio, variando a concentração gasosa dos mesmos (de 0 – 100%), para um tempo de tratamento de 10 min. O tratamento por plasma foi caracterizado “*in-situ*” com o auxílio da Espectroscopia de Emissão Ótica, e as amostras foram caracterizadas por medidas de ângulo de contato, tensão superficial, arraste capilar, espectroscopia Raman, Espectroscopia de infravermelho de reflexão total atenuada (IR-ATR), e microscopia de força atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os resultados mostraram que tecidos tratados com atmosfera de oxigênio apresentaram elevada molhabilidade, devido a incorporação de grupos hidrofílicos na superfície formados com o arrancamento de átomos de carbono. Para a atmosfera de nitrogênio, tem-se a deposição de um filme com base em em grupos aminas. Tratamentos com a concentração pequena de Oxigênio numa mistura com Nitrogênio tem-se maior arrancamento de espécies das amostras.

Palavras Chaves: Plasma– Polímeros – Tensão superficial - Espectroscopia ótica – Poliéster - Molhabilidade – Superfícieis poliméricas

Influence of plasma parameters in the physical and chemical properties of polyester polymer surfaces.

ABSTRACT

This work reports the influence of the poly (ethylene terephthalate) textile and films surface modification by plasmas of O₂ and mixtures (N₂ + O₂), on their physical and chemical properties. The plasma surface polymeric modification has been used for many researchs, because it does not affect the environment with toxic agents, the alterations remains only at nanometric layers and this technique shows expressive results. Then, due to its good acceptance, the treatment was carried out in a vacuum chamber. Some parameters remained constant during all treatment, such as: Voltage – 470 V; Pressure – 1,250 Mbar; Current: 0, 10 A and gas flow: 10 cm³/min, using oxygen plasma alternating the treatment time 10 to 60 min with an increase of 10 min to each subsequent treatment. Also, the samples were treated with a gas mixture (nitrogen + oxygen) which was varied only the gas composition from 0 to 100% leaving the treatment time remaining constant to all treatment (10 min). The plasma treatment was characterized in-situ with Optics Emission Spectroscopy (OES), and the samples was characterized by contact angle, surface tension, Through Capillary tests, Raman spectroscopy, Infrared attenuated total reflection (IR-ATR) and atomic force microscopy, scanning electronic Microscopy (SEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The results showed that oxygen treated fabrics presented high wettability, due to the hydrophilic groups incorporation onto the surface formed through sputtering of carbon atoms. For the nitrogen atmosphere, there is the a film deposition of amine groups. Treatment with small oxygen concentration in the mixture with nitrogen has a higher sputtered species of the samples

Keywords: Plasma – Polymer – Surface tension – Optical Spectroscopy – Polyester - Wettability – polymer surface

SUMÁRIO

	Pag.
AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	6
ABSTRACT	7
SUMÁRIO	8
ÍNDICE DE TABELAS	10
ÍNDICE DE FIGURAS	11
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	15
1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 Plasma	23
2.1.1 -Descargas Elétricas em Gases a Baixa Pressão	24
2.1.2 - Regiões da Curva Característica de uma Descarga	26
2.2 - Plasma de Nitrogênio e Oxigênio	30
2.3 – Diagnóstico de Plasma	31
2.3.1 – Espectoscopia de Emissão Ótica	32
2.4 – Tratamento de polímeros por plasma	35
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 – Materiais	49
3.1.1 – Filmes	49
3.1.2 – Tecidos.....	49
3.2 – Tratamento a Plasma e caracterização	50
3.3 – Espectroscopia de Emissão Ótica (EEO)	54
3.4 – Caracterização de Superfícies	56
3.4.1 – Molhabilidade	56
3.4.1.1 – Ângulo de Contato e Tensão Superficial	56
3.4.1.2 – Arraste por capilaridade	58
3.4.2 – Microscopia de Força Atômica	59
3.4.3 – Espectroscopia de fóton-eletrons de Raios-X (XPS).....	59
3.4.4 – Infravermelho de Refletância Atenuada	60

3.4.5 – Espectroscopia Raman	60
3.4.6 – Microscopia Eletronica de Varredura	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 – Molhabilidade.....	62
4.1.1 – Ângulo de Contato e Tensão Superficial	62
4.1.2 – Arraste por capilaridade	67
4.2. – Espectroscopia de Emissão Ótica (EEO)	70
4.2.1 –Oxigênio	70
4.2.2 – Nitrogênio + Oxigênio	74
4.3 – Infravermelho de Refletância Atenuada	77
4.4 – Espectroscopia Raman	81
4.5 – Microscopia de Força Atômica	84
4.6 – Microscopia Eletronica de Varredura	91
4.7 – Espectroscopia de fóton-eletrons de Raios-X (XPS)	94
5 CONCLUSÕES	101
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	104
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 – Valores dos ângulos de contato para água, formamida, glicerol, e de γ_s^p , γ_s^d , γ_s , dos filmes de poliéster tratados por plasma	39
Tabela 2.2 – Tensão superficial dos filmes de poliéster tratados com plasma a baixa temperatura	42
Tabela 2.3 – Ângulo de contato da água e intensidade de ESCA dos elementos superficiais dos filmes tratados com plasma a baixa temperatura	43
Tabela 2.4 – Ângulo de contato para a água dos filmes de poliéster modificados por plasma	46
Tabela 3.1 – Tempos de tratamentos por plasma dos filmes de poliéster para a atmosfera gasosa de oxigênio	52
Tabela 3.2 – Composição da atmosfera gasosa, durante o tratamento a plasma dos filmes de poliéster com tempo fixo em 10 min	53
Tabela 3.3 – Parâmetros que se mantiveram fixos durante a imersão em plasma	54
Tabela 4.1 – Concentração dos elementos químicos encontrados nas amostras tratadas e não tratada pela análise de XPS	94
Tabela 4.2 – Valor referente à razão atômica do elemento químico carbono para cada tipo de ligação em diferentes condições de tratamento	98

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Representação de reator para descarga elétrica	25
Figura 2.2 - Regiões características de tensão x corrente entre dois eletrodos planos imersos em gás Argônio. (A) região de descarga não-auto-sustentada, (BC) descarga escura ou Townsend, (DE) descarga glow normal, (EF) glow anormal, (FG) região de transição para regime de arco, (G) descarga em arco.	26
Figura 2.3 - Regiões de uma descarga glow. Distribuição de: (\mathfrak{S}) intensidade de brilho, (ϕ) potencial, (E) campo elétrico longitudinal	28
Figura 2.4 - Estrutura molecular do Poli(tereftalato de etileno) e sequência de interações químicas potenciais que podem ocorrer durante o tratamento a plasma	38
Figura 2.5 – Fotografia de AFM de filme de poliéster: (a) não tratado; (b) tratado em plasma de ar por 0,5 min; (c) tratado em plasma de ar por 1 min; (d) tratado em plasma de ar por 3 min; (e) tratado em plasma de ar por 10 min; (f) tratado em plasma de ar por 30 min (30).	40
Figura 2.6 – Espectros de O1 s: (a) filme de poliéster não tratado; (b) filme de poliéster tratado com plasma de ar por 30 min	41
Figura 2.7 – Representação esquemática das mudanças superficiais induzidas por plasma nos filmes de poliéster	44
Figura 2.8 – Imagens de AFM de filmes de poliéster com e sem tratamento a plasma.	45
Figura 2.9 – Mudanças nas características dos ângulos de contatos da água com os filmes e poliéster modificados por descarga luminescente ($I = 100 \text{ mA}$, $\tau = 60 \text{ s}$) estocados em ar (20°C , $\text{RH} = 60\%$)	47
Figura 3.1 – Desenho esquemático do reator de plasma usado no tratamento dos filmes de poliéster	50
Figura 3.2 – Equipamento de plasma utilizado para promover modificações nos filmes de poliéster	51
Figura 3.3 – Foto ilustrativa da posição dos filmes de poliéster na câmara durante o tratamento por plasma	54
Figura 3.4 – Fotografia do espectrômetro de emissão que inclui o monocromador,	55

o sensor óptico, o spectrahub e o PC	
Figura 3.5 – Método da gota séssil para calcular o ângulo de contato	57
Figura 3.6 – Aparato usado para obter as imagens das gotas para cálculo do ângulo de contato e da tensão superficial	58
Figura 3.7 – Aparato experimental utilizado para análises de hidrofiliçidade (Arraste Vertical).	59
Figura 4.1 - Gráfico dos valores de ângulo de contato, com seus respectivos desvios padrões, para amostra de filmes de poliéster tratados com plasma de oxigênio, e amostra não tratada.	63
Figura 4.2 -Gráfico da tensão superficial para amostras de filmes de poliéster tratados com plasma de oxigênio e para o filme não tratado.	64
Figura 4.3 - Gráfico dos valores de ângulo de contato, com seus respectivos desvios padrões, para filmes de poliéster tratados com plasma para diferentes porcentagens de oxigênio e nitrogênio na atmosfera gasosa, e para a amostra não tratada.	66
Figura 4.4 - Gráfico da tensão superficial para filmes de poliéster tratados com plasma para diferentes porcentagens de oxigênio e nitrogênio na atmosfera gasosa, e para a amostra não tratada.	67
Figura 4.5 – Estudo do arraste vertical de amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento	68
Figura 4.6 - Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, análise após o tratamento.	69
Figura 4.7 – Espectro obtido com o auxilio do EEO, para o tratamento de O ₂	71
Figura 4.8 – Espectros de espécies ativas no plasma de O ₂ , acompanhadas durante 60 minutos	73
Figura 4.9 - Espectro obtido com o auxilio do EEO, para o tratamento de N ₂ + O ₂	74
Figura 4.10 – Espectros de espécies ativas no plasma de N ₂ /O ₂ , acompanhadas durante 60 minutos	75
Figura 4.11 - Espectros de espécies ativas no plasma de N ₂ /O ₂ , acompanhadas durante 60 minutos	76

Figura 4.12 – Infravermelho de tecidos de poliéster, tratados com oxigênio, e de amostra não tratada	77
Figura 4.13 – Infravermelho de tecidos de poliéster, tratados com nitrogênio e oxigênio em diferentes concentrações, e da amostra não tratada	78
Figura 4.14 – Infravermelho de filmes de poliéster, tratados com oxigênio, e de amostra não tratada.	79
Figura 4.15 – Infravermelho de filmes de poliéster, tratados com nitrogênio e oxigênio em diferentes concentrações, e da amostra não tratada	80
Figura 4.16 - Espectros de Raman para os tecidos de poliéster tratados por plasma de oxigênio com diferentes tempos de tratamentos e para a amostra não-tratada	81
Figura 4.17 - Espectros de Raman para os tecidos de poliéster tratados por plasma de oxigênio e nitrogênio com diferentes porcentagens de nitrogênio na atmosfera gasosa e para a amostra não-tratada	82
Figura 4.18 - Espectros de Raman para os filmes de poliéster tratados por plasma de oxigênio com diferentes tempos de tratamentos e para a amostra não-tratada	83
Figura 4.19 - Espectros de Raman para os filmes de poliéster tratados por plasma de oxigênio e nitrogênio com diferentes porcentagens de nitrogênio na atmosfera gasosa e para a amostra não-tratada	84
Figura 4.20 - Medidas de rugosidade dos filmes de poliéster tratados por plasma e da amostra não tratada, obtidas através do AFM	85
Figura 4.21- Micrografias superficiais obtidos pelo AFM dos filmes de poliéster tratados por plasma na condição (A) Não tratado; (B) O_2^{100} – 20 min; (C) O_2^{100} – 30 min; (D) O_2^{100} – 40 min; (E) O_2^{100} – 50 min; (F) O_2^{100} – 60 min	87
Figura 4.22 - Medidas de rugosidade dos filmes de poliéster tratados por plasma e da amostra não tratada, obtidas através do AFM	88
Figura 4.23- Micrografias superficiais obtidos pelo AFM dos filmes de poliéster tratados por plasma na condição (A) não tratado; (B) $O_2^{70}N_2^{30}$; (C) $O_2^{50}N_2^{50}$; (D) $O_2^{30}N_2^{70}$; (E) $O_2^{20}N_2^{80}$; (F) N_2^{100}	90
Figura 4.24 – Microscopia eletrônica de varredura: (a) amostra não tratada, (b) tratada com 100% O_2 10 min, (c) tratada com 100% O_2 30 min, (d) tratada 100% O_2 60 min, (e) tratada com mistura gasosa de 80% N_2 + 20% O_2 10 min (f)	92

tratada com mistura gasosa de 30% N₂ + 70% O₂ 10 min.

- Figura 4.25 – Gráfico ilustrando a razão da concentração de Oxigênio/Carbono nas superfícies das amostras tratadas por plasma 95
- Figura 4.26 – Gráfico ilustrando a razão da concentração de Nitrogênio/Carbono nas superfícies das amostras tratadas por plasma 96
- Figura 4.27–De-convolução do pico de carbono C1s para: (a) amostra tratada com 100% de oxigênio; (b) amostra tratada com 100% N₂;(c) amostra tratada com a mistura 70% N₂ / 30% O₂ 97
- Figura 4.28 – De-convolução do pico de oxigênio O1s para: (a) amostra tratada com 100% O₂; (b) amostra tratada com 100% N₂; (c) amostra tratada com mistura 70% N₂/ 30%O₂. 99
- Figura 4.29 – De-convolução do pico de nitrogênio N1s para: (a) amostra tratada com 100% N₂; (b) amostra tratada com mistura 70% N₂ / 30%O₂ 100

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	-	Ampere
AFM	-	Microscopia de Força Atômica
Ar	-	Argônio
ATR	-	Refletância Total Atenuada
AZ	-	Zona do anodo
CDS	-	Espaço escuro do cátodo
CH ₄	-	Metano
CO	-	Monóxido de carbono
CO ₂	-	Dióxido de carbono
D.C.	-	Corrente contínua
E	-	Campo Elétrico Longitudinal
e ⁻	-	Elétron
ESCA	-	Espectroscopia Eletrônica para Análises Químicas
eV	-	Eletron-Volts
FDS	-	Espaço escuro de Faraday
G	-	Gás no estado fundamental
G [*]	-	Gás no estado excitado
<i>h</i>	-	Constante de Planck
h	-	Altura
H ₂	-	Gás Hidrogênio
He	-	Hélio
I	-	Intensidade de emissão ótica
J	-	Densidade de Corrente
J _e	-	Densidade de corrente eletrônica
J _i	-	Densidade de Corrente Iônica
kW	-	kiloWatts
mA	-	mili-Ampere
mbar	-	milibar
mm	-	milímetro
N	-	Newton

n_+	-	Densidade de ions
N_2	-	Gás Nitrogênio
n_e	-	Densidade de eletrons
NG	-	Luminescência negativa
NH_3	-	Amônia
nm	-	Nanômetro
°	-	Grau
O_2	-	Oxigênio
°C	-	Grau Celsius
Pa	-	Pascal
PC	-	Coluna positiva
PET	-	Poli (Tereftalato de etileno)
r	-	Raio
R.F.	-	Rádio freqüência
RH	-	Umidade relativa
S	-	Coeficiente de espalhamento
s	-	Segundo
sen	-	Seno
SiF_4	-	Fluoreto de silício
SiH_4	-	Silana
t	-	Tempo
TiO_2	-	Óxido de titânio
torr	-	Torricelli
V	-	Tensão
VB	-	Tensão de ruptura
W	-	Watts
XPS	-	Espectroscopia Fóton-eletrônica de raio-X
\Im	-	Intensidade de brilho
φ	-	Potencial
ρ	-	Carga espacial
ν	-	Freqüência
ε	-	Campo elétrico
λ	-	Comprimento de onda

γ_{aS}	-	Força de dispersão apolar
γ_{bS}	-	Força Dipolo
γ_c	-	Tensão superficial crítica
γ_{cS}	-	Força da ligação hidrogênio
μl	-	Microlitro
γ_l	-	Tensão superficial do líquido
γ_{ld}	-	Tensão superficial dispersiva do líquido
γ_{lp}	-	Tensão superficial polar do líquido
γ_S	-	Tensão superficial do sólido
γ^d_s	-	Tensão superficial dispersiva
γ_{LG}	-	Tensão interfacial entre líquido-vapor
γ^p_s	-	Tensão superficial polar
γ_{SG}	-	Tensão interfacial entre sólido-vapor
γ_{SL}	-	Tensão interfacial entre sólido-líquido
θ	-	Ângulo de contato young

Capítulo 1

Introdução

O processamento de materiais a plasma é uma área da física aplicada que está em rápido desenvolvimento. Nos últimos anos, a técnica do plasma a baixa pressão e temperatura vem sendo proposta para modificar as propriedades superficiais de materiais poliméricos e têxteis, tais como molhabilidade, tingibilidade e biocompatibilidade, adaptando-os a aplicações específicas. O uso desta técnica é bem vista pelos pesquisadores, pois a mesma não altera o volume dos materiais tratados, devido ao baixo alcance de sua penetração atingindo apenas alguns nanômetros da superfície (Poletti, G.; et al., 2003).

A maioria das pesquisas, na indústria têxtil, usando o processo a plasma tem se concentrado particularmente em filamentos sintéticos de poliéster e nas fibras de lã. Com o aumento das exigências impostas sobre o acabamento de tecidos têxteis, principalmente com fibras sintéticas e da preocupação com o meio ambiente, técnicas inovadoras como o plasma têm sido estudadas para resolver as questões acima mencionadas (Riccardi, Claudia., et al., 2003; Caiazzo, F.; et al., 1993; Ferrero, F, 2003).

Para se aumentar a molhabilidade de um polímero à água, dois métodos são frequentemente empregados. O primeiro envolve o aumento da energia superficial e, para conseguir isso, grupos polares precisam ser incorporados na sua estrutura. O segundo método envolve o princípio da minimização da energia superficial, a barreira de energia deve ser minimizada para aumentar a adesão. Esses dois métodos são complementares e um melhor entendimento dos resultados experimentais é obtido quando eles são combinados (Dorai, R.; Kushner, M. J. , 2003).

Técnicas para modificar as superfícies poliméricas envolvem tratamentos com solventes, soluções ácidas ou básicas, abrasão mecânica e ativação química (Shenton, M. J.; Lovell-Hoare, M. C.; Stevens, G. C., 2001). A maioria dessas técnicas apresenta certas desvantagens, como por exemplo, a produção de efluentes industriais, degradação excessiva

do polímero, alto custo de produção, agregação de aspectos indesejáveis nas propriedades do polímero, etc.

Em geral, a modificação superficial a plasma é a que gera os melhores resultados e ainda apresenta-se como uma técnica inofensiva ao sistema ambiental. O plasma a baixa temperatura é uma técnica bem conhecida na modificação superficial de polímeros, pois preserva as propriedades intrínsecas do material. O tratamento a plasma altera somente a natureza química e morfológica da superfície do substrato. A natureza das mudanças depende, sobretudo, da composição do meio gasoso e dos parâmetros do processo (Nitschke, M.; Meichsner, J., 1997).

Um mecanismo de interação possível é a quebra de cadeias dos polímeros provocadas pela colisão das espécies do plasma com o mesmo. Assim, moléculas gasosas como o oxigênio, por exemplo, difundem-se pela primeira camada do material, onde ocorre a ligação das moléculas e ou átomos de oxigênio dentro da cadeia polimérica, acarretando o aumento da microporosidade da superfície e, deste modo, aumentando a sua molhabilidade. Além disso, a captura de grupos polares pela superfície do material pode aumentar a tensão crítica em 4 -5 vezes, obtendo-se um ótimo resultado na molhabilidade (Carrino, L.; Maroni, G.; Polini, W, 2002; Vohrer, U.; Muller, M.; Oehr.; C., 1998).

Nos últimos anos, a aplicação de descarga luminosa por plasma tem se expandido rapidamente, isso é devido entre outros aspectos, à grande possibilidade de variação das espécies químicas presentes no plasma, que pode se dar através da simples modificação da atmosfera gasosa, gerando uma larga liberdade química fornecida pelos plasmas de não equilíbrio térmico (Beake, B. D.; Ling, J. S. G.; Leggett, G. J. ,1998; Jahagirdar, C. J.; Tiwari, L. B., 2004; Grant, J. L.; Dunn, D. S.; McClure, D.J, 1988).

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito do plasma, produzido em diferentes atmosferas, na modificação de superfícies de poliéster. O plasma foi produzido por uma descarga de tensão contínua, onde filmes e tecidos de poliéster eram imersos. Utilizaram-se atmosferas de oxigênio e mistura de oxigênio e nitrogênio. Para plasma de oxigênio puro, foram utilizados tempos de tratamento de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min. Para a mistura, foi utilizado tempo de tratamento de 10 min. Avaliaram-se o efeito sobre a molhabilidade, topografia e composição química da superfície. A molhabilidade foi avaliada através de medidas do ângulo de contato, da tensão superficial e arraste capilar, obtidas em aparatos desenvolvidos no LabPlasma. A topografia foi observada através de um Microscópio de Força Atômica, e de um Microscópio Eletrônico de Varredura. Análises por espectroscopia na região do infravermelho e Raman, assim como XPS, forneceram a composição química das superfícies modificadas das amostras tratadas com plasma em comparação com aquelas não tratadas, e a Espectroscopia de emissão ótica foi usada para caracterizar as espécies geradas durante o tratamento por plasma.

Este trabalho está assim apresentado: o Capítulo 2 é constituído de uma breve introdução teórica sobre a plasma, técnicas diagnósticos de plasma, e alguns trabalhos importantes na área de modificação superficial de poliéster por plasma; o Capítulo 3 descreve os materiais e métodos usados nesse trabalho; o Capítulo 4 apresenta todos os resultados obtidos nesse trabalho; e por fim, o Capítulo 5 relata as principais conclusões que foram aqui encontradas.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – PLASMA

Plasma são gases ionizados formado por íons (positivos e negativos), elétrons bem como espécies neutras. O grau de ionização pode variar de 100% (gases totalmente ionizados) até valores mais baixos, por exemplo, 10^{-4} – 10^{-6} (gases parcialmente ionizados) (Bogaerts, A., et al., 2002).

Nos últimos anos a aplicação de plasma por descarga gasosa tem se expandido rapidamente, isso é devido, entre outros aspectos, a uma larga liberdade química fornecida pelos plasmas de não equilíbrio térmico (Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J., 1994). Essa variedade química, em condições de não equilíbrio, é possível uma vez que os parâmetros externos do plasma podem ser facilmente modificados, através de(a):

- Introdução de uma substância química diferente, ou seja, gás de trabalho. Isto define a presença de diferentes espécies no plasma, como elétrons, átomos, moléculas, íons, radicais;
- Pressão de trabalho. Variando de aproximadamente 0.1 Pa à pressão atmosférica, levando em consideração que quanto maior a pressão, menor é o livre caminho médio de colisão das moléculas no plasma;
- A estrutura do campo eletromagnético, que é anexado externamente, mas que também pode ser modificador das espécies do plasma. Esses campos, elétricos e/ou magnéticos, são usados para acelerar, aquecer, guiar e comprimir as partículas;
- Configuração da descarga, por exemplo, com ou sem eletrodos, volume da descarga, etc.

2.1.1 - DESCARGAS ELÉTRICAS EM GASES À BAIXA PRESSÃO:

Em uma experiência relativamente simples, como pode ser visto na figura 2.1, onde dois eletrodos são conectados a uma fonte de tensão e inseridos num tubo de vidro evacuado e preenchido com um determinado tipo de gás, podem ser feitos vários estudos fundamentais com descarga elétrica. Nestes trabalhos, basicamente, as únicas quantidades medidas são: pressão, tensão, corrente e distância entre eletrodos. Estudos como este já são realizados a mais de 150 anos, porém, até hoje, são muito interessantes (Temmerman, E., et al., 2005).

Um tubo de descarga preenchido com gás inerte a uma baixa pressão (aproximadamente 1 torr) comporta-se como um elemento fortemente não linear de um circuito elétrico, pois aplicando uma pequena diferença de potencial entre os eletrodos (dezenas de volts) não haverá produção de efeitos visíveis, e somente uma corrente muito pequena poderá ser detectada (10-15A.), que, pode ser atribuída aos portadores de carga que normalmente são produzidos num gás pela ação de raios cósmicos e da radioatividade natural do meio ambiente. Esta corrente pode ser elevada até um valor de 10^{-6} ampères aumentando-se o valor da radiação de fundo com o uso de uma fonte radioativa externa (urânio, cobalto, raio-X, etc.). Para excitar o gás, contudo, isso normalmente ainda não é suficiente para que haja fenômenos visíveis no gás (emissão de luz). Este tipo de descarga existe somente enquanto durar a ação do agente externo de ionização ou a emissão de elétrons e íons gerados nos eletrodos (geralmente por aquecimento do catodo) e, portanto, é chamada descarga não-auto-sustentada (Lieberman, M. A.; Lichtenberg, 1994; Temmerman, E., et al, 2005; Nicholson, D. R., 1983).

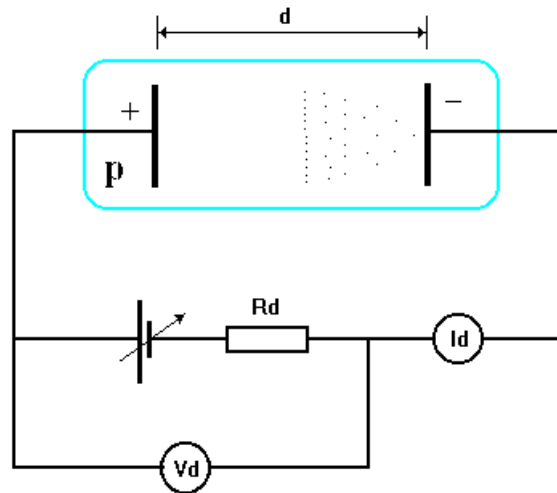


Figura2.1 –Representação de reator para descarga elétrica (Nicholson, D. R., 1983)

Aumentando continuamente o valor da tensão aplicada nos eletrodos, chegaremos a um ponto onde repentinamente o gás passará a emitir luz e haverá um brusco aumento de corrente no circuito, este ponto é conhecido como tensão de ruptura do gás (BREAKDOWN) e a descarga passa a ser dita auto-sustentada. Este tipo de descarga costuma ser classificada, basicamente, em dois tipos: descarga brilhante (GLOW) quando a corrente está na faixa de 10^{-5} até 10^{-1} Ampère; e descarga em arco quando a corrente é maior que 1 Ampère (Alves Jr, C., 2001). A figura 2.2 ilustra um gráfico da diferença de potencial entre dois eletrodos em função da corrente conduzida através do gás.

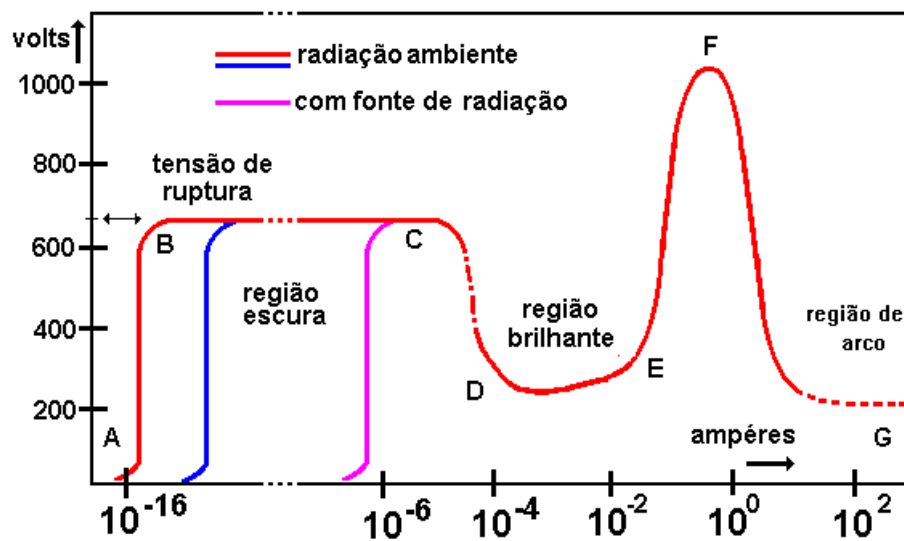


Figura 2.2 - Regiões características de tensão x corrente entre dois eletrodos planos imersos em gás Argônio; (dist. 50 cm; pressão 1 mbar). (A) região de descarga não-auto-sustentada; (BC) descarga escura ou Townsend; (DE) descarga glow normal; (EF) glow anormal; (FG) região de transição para regime de arco; (G) descarga em arco (Nicholson, D. R., 1983).

2.1.2 - REGIÕES DA CURVA CARACTERÍSTICA DE UMA DESCARGA:

Na região da descarga não auto-sustentada (região A), a corrente e a densidade de portadores de carga envolvidos são muito pequenas e proporcionais à intensidade da fonte de ionização externa. A região BC é chamada de descarga escura ou Townsend, pois o fenômeno ainda não é visível, e tanto a corrente como a densidade de portadores de carga envolvidos são ainda muito pequenos. Portanto, o campo elétrico externo não será afetado porque a carga espacial é desprezível. Como já foi citado, quando um pequeno potencial é aplicado entre os eletrodos, os elétrons livres produzidos no gás pela ação de uma fonte de ionização externa serão acelerados em direção ao ânodo (Alves Jr, C. 2001).

Se a energia dos elétrons for suficiente, cada elétron em seu movimento do catodo para o anodo certamente colidirá com outras partículas e poderá produzir íons e átomos excitados. Estes últimos rapidamente liberando fótons.

Os íons positivos serão acelerados e, ao colidirem com o catodo, liberam elétrons secundários, que se somam àqueles produzidos por foto-emissão no catodo. Quando a tensão alcança o valor crítico (VB), ocorre um aumento acentuado da corrente, seguido de um colapso da tensão entre os eletrodos (região CD), essa transição é chamada de ruptura (breakdown) (Alves Jr., C., 2001)

A tensão de ruptura é caracterizada por um aumento de várias ordens de grandeza na corrente com quase nenhum aumento na tensão. Esse aumento acentuado da corrente ocorre devido à intensificação do processo de ionização por impacto de elétrons.

Além de ionização, as colisões inelásticas produzem também excitação de átomos e moléculas, com conseqüente emissão de luz visível. Com o aumento da corrente, a densidade de carga torna-se apreciável e o campo elétrico externo será perturbado.

Os elétrons não viajam estritamente ao longo do tubo e, devido à grande mobilidade que possuem, geralmente escapam radialmente do centro da descarga em direção às paredes, gerando um campo de carga espacial que repele outros elétrons.

O equilíbrio no tubo é estabelecido quando as paredes são isoladas por meio de um campo elétrico próprio, que limita o fluxo de elétrons nesta direção, tal que ocorra um equilíbrio entre a corrente de elétrons e a corrente de íons na parede. A limitação do fluxo de elétrons na parede torna a descarga mais eficiente e o potencial necessário para manter a descarga diminui com o surgimento de uma corrente apreciável. O resultado é uma descarga brilhante auto-sustentada (Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J., 1994).

Após a região CD que é instável, e durante a qual os processos acima foram estabelecidos, o potencial através da descarga novamente torna-se constante para uma ampla faixa de valores de correntes (região DE), que é conhecida como região descarga brilhante (glow). A região de descarga Glow é uma das regiões mais investigadas até hoje, devido às inúmeras aplicações deste regime. A queda de potencial ao longo do tubo neste regime não é

uniforme, e as regiões são distinguidas pelo brilho da luz emitida. Essas regiões são mostradas na figura 2.3.

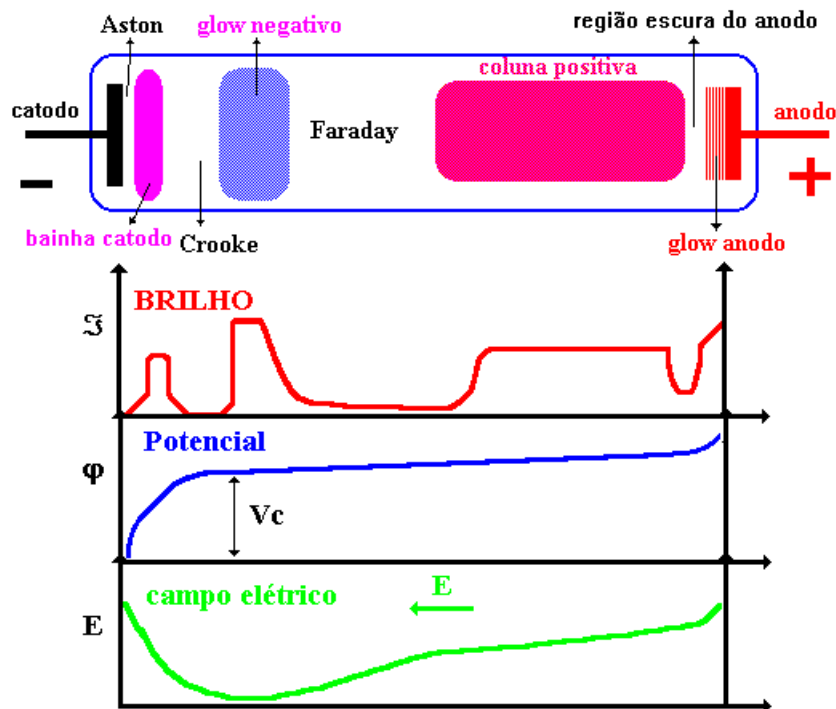


Figura 2.3 - Regiões de uma descarga glow. Distribuição de: (ξ) intensidade de brilho, (ϕ) potencial, (E) campo elétrico longitudinal (Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J., 1994).

A região brilhante do catodo (bainha) surge porque muitos elétrons são emitidos do catodo pelo bombardeio de íons; e, devido ao processo de recombinação entre esses elétrons secundários emitidos com pouca energia e os íons positivos, haverá emissão de radiação visível.

Os elétrons produzidos no catodo e que não se recombinam, acumulam-se temporariamente na região escura de Aston, mas são rapidamente acelerados em direção ao anodo, através da região escura de Crookes. Esta é uma região de alta densidade de íons positivos, e a carga espacial positiva é responsável pela grande variação de potencial nesta região (Bogaerts, A., et al., 2002).

A região escura de Crookes termina quando os elétrons adquirem energia suficiente para excitar átomos neutros para níveis de energia mais altos, e esses, por decaimento radiativo, emitem radiação visível (região brilhante negativa).

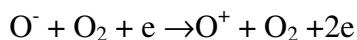
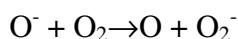
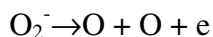
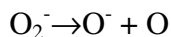
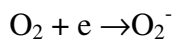
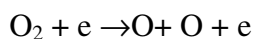
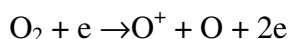
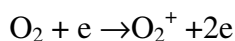
A região escura de Faraday é uma região de pequena diferença de potencial, na qual ocorrem perdas de partículas carregadas por recombinação e difusão. A próxima região é conhecida como coluna positiva, por ficar próxima ao ânodo. É uma região uniforme com densidades quase iguais de íons positivos e elétrons. Esta região é caracterizada por um baixo gradiente de potencial elétrico ao longo de seu comprimento, o campo longitudinal é o suficiente apenas para suprir a energia perdida pelos elétrons e íons no seu movimento de deriva ao longo do tubo de descarga. A coluna positiva tem todas as características de um plasma frio (sem equilíbrio termodinâmico), ou seja, quase neutralidade de carga, uniformidade e baixo gradiente de potencial axial (Bogaerts, A., et al., 2002).

A descarga brilhante (glow) não é a manifestação final da evolução de uma descarga gasosa. Se aumentarmos a corrente, tipicamente para um valor de 1 Ampère, veremos que a tensão da descarga diminui rapidamente para algumas dezenas de volts (região FG). O colapso da tensão ocorrerá principalmente devido ao processo de emissão termoiônica no catodo, que permite a produção de elétrons muito mais facilmente e uma descarga em regime de arco será formada. A descarga em arco normalmente poderá dar origem a um plasma em equilíbrio termodinâmico (plasma quente), porém, este assunto não será discutido neste trabalho.

Em uma descarga luminescente D.C., a pressão pode variar de 1 Pa até a pressão atmosférica, e a voltagem usada é na faixa de 300 a 1500 V. A corrente, geralmente, é usada na escala de mA. A descarga pode operar com um gás nobre (argônio ou hélio) ou com um gás reativo (N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , SiH_4 , SiF_4 , etc.), como também em uma mistura destes gases (Bogaerts, A., et al., 2002; Titov, V. A. et al., 2002; Nicholson, D. R., 1983).

2.2 – PLASMA DE NITROGÊNIO E OXIGÊNIO

O tratamento por plasma de oxigênio induz um aumento não somente na área física superficial, mas também nos sítios ativos, que podem facilmente reagir com átomos de oxigênio de grupos funcionais. Superfícies de carbono tratadas com plasma de O₂ tornam-se hidrofílicas (M Katoh, et al., 1997) devido à interação com íons e radicais livres altamente reativos, principalmente com o *oxigênio atômico* (Y. Izumi, 1996). Estas espécies são produzidas por processos colisionais na região de plasma pela dissociação de moléculas de O₂. Entre os principais processos colisionais na descarga elétrica estão (H. Kersten, 1997):



Nestas reações, a eficiência de ionização e recombinações depende da distribuição de energia de elétrons e da densidade de elétrons. Ambos são fortemente influenciados pela potência e pressão do gás na descarga elétrica. S. Hascik (2000) verificou o efeito de plasmas de vários gases (H₂, O₂, Ar, N₂, CBrF₃, CHF₃, CF₄) sobre a taxa de corrosão de membranas de carbono, demonstrando que o oxigênio gera o plasma mais reativo de todos (maior taxa de corrosão da amostra- camadas ativadas ou corroídas por unidade de tempo). Os produtos das

reações de um plasma de oxigênio com superfícies carbonosas são principalmente CO e CO₂(Grill, 1994). O dióxido de carbono também é muito utilizado no processo de corrosão química assistida por plasma, mas é bem menos reativo que o plasma de oxigênio. Gases contendo carbono, como o CO₂, geram plasmas que promovem uma concorrência entre os processos de deposição de filmes de carbono sobre a amostra, e as reações de corrosão da amostra devido aos átomos de Oxigênio. A predominância relativa entre estes processos depende do controle dos parâmetros de plasma (densidade e energia média dos elétrons), que alteram a queda de potencial na bainha da amostra influenciando as energias de impacto de íons de carbono.

A introdução do nitrogênio torna o plasma mais uniforme no espaço (S. Hascik 2000). Este aspecto é especialmente importante no caso de amostras flutuantes, onde grandes quantidades de amostras devem permanecer numa região de plasma uniforme para que sejam tratadas uniformemente. O efeito da incorporação de Nitrogênio nas estruturas de materiais carbonosos com estrutura gráfica é o aumento da resistividade elétrica (Grill, 1994). Em materiais de polímeros, principalmente membranas, este processo é utilizado para torná-las mais rígidas. Um plasma reativo muito utilizado para processos de corrosão química é o plasma de Amônia (NH₃). De fato, estudos sobre o efeito de vários reagentes sobre a permeabilidade e seletividade (de CO₂ sobre CH₄) de membranas de polímeros, mostraram que *mais* Nitrogênio é incorporado na amostra pelo tratamento com plasma de NH₃ comparado com o plasma de N₂.

2.3 - DIAGNÓSTICO DE PLASMA

O diagnóstico de plasma é uma poderosa ferramenta que possibilita o estudo do comportamento da descarga luminescente ao longo de seu volume e sua variância no tempo. A análise pode ser feita observando um grande número de parâmetros que respondem a

muitas condições possíveis num tratamento a plasma (Hugon, 1993). O objetivo do diagnóstico é obter informação sobre o estado do plasma por meio dessa resposta que se deve a processos físicos ocorrentes naquele ambiente (Zhang, 2000). Assim o conhecimento de física de plasma é pré-requisito para o entendimento completo dos efeitos durante o processo e a dedução de suas propriedades (Fantz, 2006).

As técnicas de diagnóstico de plasma podem ser classificadas como “evasiva” e “não evasiva”. Na primeira, a característica principal da medição é a perturbação do plasma, ou seja, o método é invasivo. Porém, em alguns casos, essa perturbação pode ser negligenciada, dependendo da informação que se deseja obter do sistema (Barbosa, J. C. P., 2007).

A técnica de diagnóstico também pode ser classificada de acordo com o parâmetro do plasma a ser determinado ou pela técnica experimental utilizada. Já nas técnicas “não evasivas”, a ferramenta de medição não precisa estar imersa no plasma, tendo como análise apenas a matéria que se dirige para fora do reator de tratamento. A vantagem de se estudar o plasma assim é o fato de não se perturbar as condições originais do plasma devido a um corpo estranho que invade aquela condição de equilíbrio (Barbosa, J. C. P., 2007).

As técnicas mais usadas para diagnóstico são: espectrometria de massa, ressonância paramagnética eletrônica, sonda eletrostática e métodos ópticos, como espectroscopia de absorção atômica e espectroscopia de emissão óptica. Todavia, apenas um método será considerado e enfatizado neste trabalho: espectroscopia de emissão óptica.

2.3.1 – ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA (EEO)

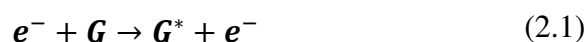
Esta é uma importante técnica para a identificação de espécies atômicas, moleculares e iônicas formadas no plasma e suas quantidades relativas, quando os parâmetros da descarga são variados. A principal vantagem dessa técnica é a característica não perturbativa, evitando interferência nas condições reais do processo, por isso, ela é conhecida como uma técnica de análise “não evasiva”.

Dessa forma, a radiação eletromagnética emitida pela descarga pode ser analisada fora do ambiente onde o material está sendo tratado. Como toda radiação eletromagnética tem comportamento ondulatório, tal propriedade exige a existência de grandezas próprias como comprimento de onda e frequência. Mas, para o estudo de EEO, é importante saber como a radiação é gerada e emitida pelo plasma.

Devido às freqüentes colisões entre partículas presentes naquele ambiente, principalmente colisões de elétrons livres, que adquirem um valor muito alto de energia cinética (alguns eV), em partículas mais pesadas, existe um frenético processo de excitação e de-excitação atômico, molecular e iônico, que caracteriza absorção e/ou liberação de energia das mesmas. O processo de de-excitação ocorre entre dois níveis quânticos e depende da probabilidade de transição e das regras de seleção deduzidas pela equação de Schrödinger. Assim, o elétron excitado em uma fração de segundos ($\sim 10^{-8}$ s) volta para o estado de mais baixa energia, liberando esta diferença em forma de fótons. A diferença de energia no processo de relaxação é proporcional ao inverso do comprimento de onda do fóton liberado $\Delta E = hc / \lambda$. Esta grandeza física identifica cada espécie já que as mesmas dependem dos seus níveis de energia (Barbosa, J. C. P., 2007).

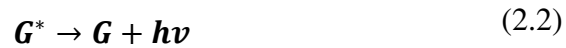
Nos átomos, estes níveis são determinados pela distribuição dos elétrons ao redor do núcleo. Nas moléculas, os níveis de energia dependem também da separação entre os núcleos. Isto faz com que a luz emitida por moléculas seja influenciada por rotações e vibrações moleculares. Então, em moléculas complexas, o grande número de átomos presentes origina uma multiplicidade de estados vibracionais, com energias próximas. Assim, ocorre uma sobreposição de linhas de emissão dando origem às bandas de energia.

As emissões ópticas observadas na descarga podem ser representadas pela equação 2.1:



onde “G” representa a espécie no estado de menor energia, normalmente o estado fundamental; “G*”, a espécie no estado excitado e “e⁻”, o elétron que colide com a espécie.

Após o impacto, a transição eletrônica pode ser equacionada como mostra a equação 2.2:



onde “h” é a constante de Planck, “v” a frequência da onda eletromagnética e o produto “hv” é a energia do fóton emitido.

A intensidade “I” de emissão óptica de uma determinada espécie é proporcional à densidade dessa espécie excitada presente no plasma (equação 2.3).

$$I = J[G^*] \quad (2.3)$$

onde “J” é uma constante.

Os dados obtidos em uma análise por OEE são expostos em forma de gráfico, cujos eixos indicam intensidade relativa “I” com respeito ao comprimento de onda “λ”. Precisamente, quando a espécie emite radiação em determinado comprimento de onda, o sistema detecta aqueles fótons e registra sua captura. Assim, quanto maior for a quantidade de fótons emitidos naquele comprimento de onda, correspondente a transição de dois estados quânticos, maior será a intensidade relativa registrada pelo espectrômetro. Todo espectro eletromagnético pode ser varrido, dependendo da resolução ou capacidade do sistema EEO de detectar tais extremos.

Uma vez apresentado, o espectro eletromagnético traduz, em termos físicos, a composição química do plasma, podendo obter inclusive sua evolução temporal. Essa possibilidade permite o balanceamento dos vários parâmetros envolvidos no sistema, sejam de controle ou pertencentes ao processo, para conseguir adequar o tratamento ao ponto de eficiência máxima, obedecendo às restrições que determinada configuração exige a fim de se obter as propriedades superficiais propostas pela técnica de revestimento

2.4 – TRATAMENTO DE POLÍMEROS POR PLASMA

Os polímeros, em geral, são conhecidos por serem materiais flexíveis, terem baixa densidade, facilidade de fabricação e baixo custo, mas suas propriedades superficiais não são apropriadas para algumas aplicações específicas, portanto, é necessário adaptá-los e, assim, uma das técnicas mais utilizadas é o plasma (Massines F., et al., 1993; Guillen, J. G., 1991).

Desde 1960, o tratamento de superfícies poliméricas a plasma tem sido aplicado em vários campos de estudo, tais como: na área têxtil, medicina e eletrônica. A maioria dessas aplicações usa plasmas a baixa pressão e temperatura. Devido à versatilidade do plasma, o resultado da sua interação com a superfície do polímero muda as propriedades físicas e químicas dos mesmos, tais como: permeabilidade, coeficiente de fricção, energia superficial (molhabilidade e adesão), temperatura de transição vítrea T_g , resistência à tensão, etc., bem como tingimento, estampagem e outros processos de acabamento de tecidos e fibras têxteis. (D'Agostinho, R, 1990).

As exigências crescentes para o acabamento de tecidos têxteis, o aumento do uso de tecidos tecnológicos utilizando fibras sintéticas, bem como a necessidade de proteger o meio ambiente, provaram a importância da utilização de uma técnica inovadora que atendesse a todas essas exigências. A técnica de tratamento com plasma tem se mostrado bastante expressiva para este fim (Matthews, S. R., et al., 2004).

Uma das fibras mais utilizadas pela indústria têxtil é o poliéster, devido a sua versatilidade e durabilidade. As fibras de poliéster são transformadas em tecidos utilizados para confecção de vestuários e para itens de decoração (móveis, cadeiras, e etc.). Entretanto, a baixa absorção de água pela fibra de poliéster, 0.2 - 0.8%, diminui o fator de conforto do contato com a pele. Este inconveniente pode ser aliviado pela introdução de grupos hidrófilos

sobre a superfície do polímero em qualquer estágio de produção, sejam fibras, fios ou tecidos (Negulescu, I. I., et al, 2000).

Superfícies de materiais têxteis podem ser modificadas por plasma através da deposição de filmes ou modificação físico-química. Estas mudanças são conseqüências de vários processos, tais como: oxidação, degradação, ligação cruzada e mudanças estruturais, as quais podem ocorrer na camada superficial mais fina. A eficiência desses processos depende da atmosfera utilizada, pressão do gás, temperatura, tipo da superfície polimérica, potência e tempo de ação do plasma (Selli, E., et al.,2001).

A vantagem do tratamento a plasma é que este muda somente as propriedades superficiais, sem alterar o seu volume, isso ocorre devido à pequena profundidade de penetração, apenas alguns nanômetros (Beake, B. D.; Ling, J. S. G.; Leggett, G. J., 1998; Barton, D., et al., 1999).

A ativação superficial de polímeros é feita através da exposição do mesmo a plasmas que não são formadores de polímeros, tais como O₂, N₂, NH₃ e gases inertes (Ferrante, D.; Iannace, S.; Monetta, T., 1999; Laurens, P.; Petit, S.; Arefi-Khonsari, F., 2003; Inagaki, N., et al, 2004; Costa, T. H. C. et al.,2006).

Vários pesquisadores observaram uma relação direta entre a concentração de oxigênio atômico no plasma e a taxa de erosão para vários polímeros. Aparentemente, a reação do oxigênio atômico com polímeros para formação de radicais procede a uma taxa relativamente constante, requerendo um alto fluxo de átomos de oxigênio em direção à superfície para que a erosão ocorra a taxas apreciáveis (D'Agostinho, R. , 1990).

O átomo de oxigênio pode se adicionar aos grupos insaturados, formando radicais no átomo de carbono adjacente ao local da adição. Outra possibilidade é a adição de átomo de O a ligações duplas, levando a um estado intermediário de excitação que, ao reagirem, podem

formar epóxidos ou componentes carbonílicos isoméricos. Os átomos de oxigênio podem, também, reagir com anéis aromáticos para formar fenóis na reação de adição, sem formarem radicais, e, além disso, podem reagir com hidrocarbonetos saturados para formar grupos hidroxílicos. De acordo com D'agostinho, R, (1990) os álcoois formados podem ser depois oxidados, produzindo, eventualmente, CO e CO₂ (D'Agostinho, R. , 1990).

As reações químicas e a degradação são iniciadas pela abstração de hidrogênio das cadeias poliméricas e pela quebra da ligação C-C do polímero respectivamente. Esses processos não ocorrem separadamente, mas sim simultaneamente durante a exposição a plasma (D'Agostinho, R. , 1990).

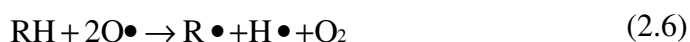
D'Agostinho *et al*(1990), explicaram que um dos mecanismos possíveis de formação de radicais em polímeros é a retirada de hidrogênio da superfície polimérica pelos oxigênios atômicos, ilustrado pela equação 2.4.



D'Agostinho *et al*(1990), sugeriram a possibilidade de uma abstração mais indiscriminada, que ocorreria da seguinte maneira:



Além disso, reações de dissociação nas ligações ocorridas pela absorção da energia de O₂ ou energia ultravioleta podem levar à formação de outros radicais (equações 2.6 e 2.7).



Estes radicais livres no polímero podem ser posteriormente atacados pelo oxigênio atômico ou molecular enfraquecendo a ligação C-C adjacente (D'Agostinho, R. , 1990)).

A exposição da superfície polimérica, por vários minutos, em plasmas, utilizando como gás o oxigênio, nitrogênio, argônio, faz com que a superfície, uma vez hidrófoba, passe a ser hidrófila. A modificação superficial é explicada pela incorporação de grupos funcionais tais como: C-OH (álcool), C-O-O-H (hidro peróxido), H-C=O (aldeído), C=O (carbonila), C-O-C=O (éster), C-O-O (peróxido), H-O-C=O (ácido) e NH₂ (amina), através do ataque à superfície polimérica de espécies ativas do plasma que provocam a incorporação dos grupos citados (Dorai¹, R.; Kushner, M., 2003; Inagaki. N., et al., 2002).

De acordo com Hwang, (2003), as interações químicas potenciais na molécula do PET, que ocorrem durante o tratamento a plasma, estão ilustradas a seguir na figura 2.4:

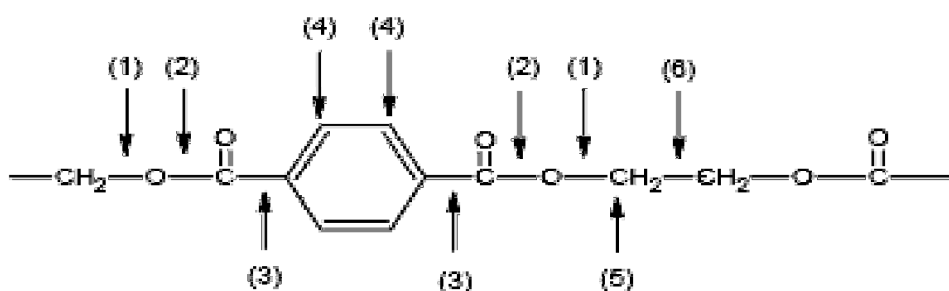


Figura 2.4 – Estrutura molecular do Poli(tereftalato de etileno) e sequência de interações químicas potenciais que podem ocorrer durante o tratamento a plasma.

O bombardeamento pode provocar não somente a quebra das cadeias nas posições (1), (2), (3) e (6), mas também a dehidrogenação nas posições (4) e (5), levando à formação de radicais livres. Estes radicais podem interagir com partículas reativas do plasma e gerar novos grupos funcionais. Grupos O=CH e C-OH podem ser gerados facilmente pela interação entre os radicais livres no polímero e as partículas no plasma (H. e OH.). Entretanto, a formação do grupo OCOO pode envolver mecanismos mais complicados.

Da mesma maneira, Friedrich et al. (1991), propuseram que algumas reações poderiam acontecer na superfície do polímero durante a interação com o plasma de oxigênio, (Friedrich, J.; Loeschke, I.; Frommelt, H.,1991).

Deshmukh e Bhat(2003) fizeram uso do plasma com atmosfera gasosa composta por ar atmosférico para modificar filmes de poliéster, e usaram para caracterizar os efeitos desse tratamento na superfícies de suas amostra, técnica de ângulo de contato, AFM, tensão superficial, espectroscopia eletrônica para análises químicas (ESCA).Os autores usaram a Tabela 2.1 para ilustrar uma maneira indireta de determinar o aumento na polaridade da superfície dos filmes tratados por plasma em diferentes tempos de tratamentos, e atribuíram o aumento na molhabilidade dos filmes às interações do tipo ligações de hidrogênio e as dipolo, na direção vertical da interface.

Tabela 2.1 – Valores dos ângulos de contato para água, formamida, glicerol, e de γ_s^p , γ_s^d , γ_s , dos filmes de poliéster tratados por plasma (Deshmukh, R. R.; Bhat, N. V, 2003).

Tempo de tratamento (min)	Ângulo de Contato (°)			Tensão superficial		
	Água	Glicerol	Formamida	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
0	76,46	66,08	60,67	10,72	21,21	31,93
2	41,92	40,82	16,67	32,71	22,80	55,51
5	39,42	37,11	14,5	34,44	22,83	57,27
10	37,97	36,47	13,24	35,87	22,24	58,11
15	38,46	33,3	12,32	34,23	24,05	58,28
20	34,77	31,46	9,6	37,89	22,42	60,31
30	33,01	31,2	9,02	39,86	21,41	61,27

Baseados na Figura 2.5, afirmaram existir um aumento na rugosidade dos filmes tratados com plasma, devido à erosão das regiões amorfas do polímero, e explicaram que a diminuição da rugosidade superficial das amostras no tempo de tratamento de 30 min, se deve

à deposição de moléculas na superfície das mesmas, que ocorreu devido ao elevado tempo de tratamento.

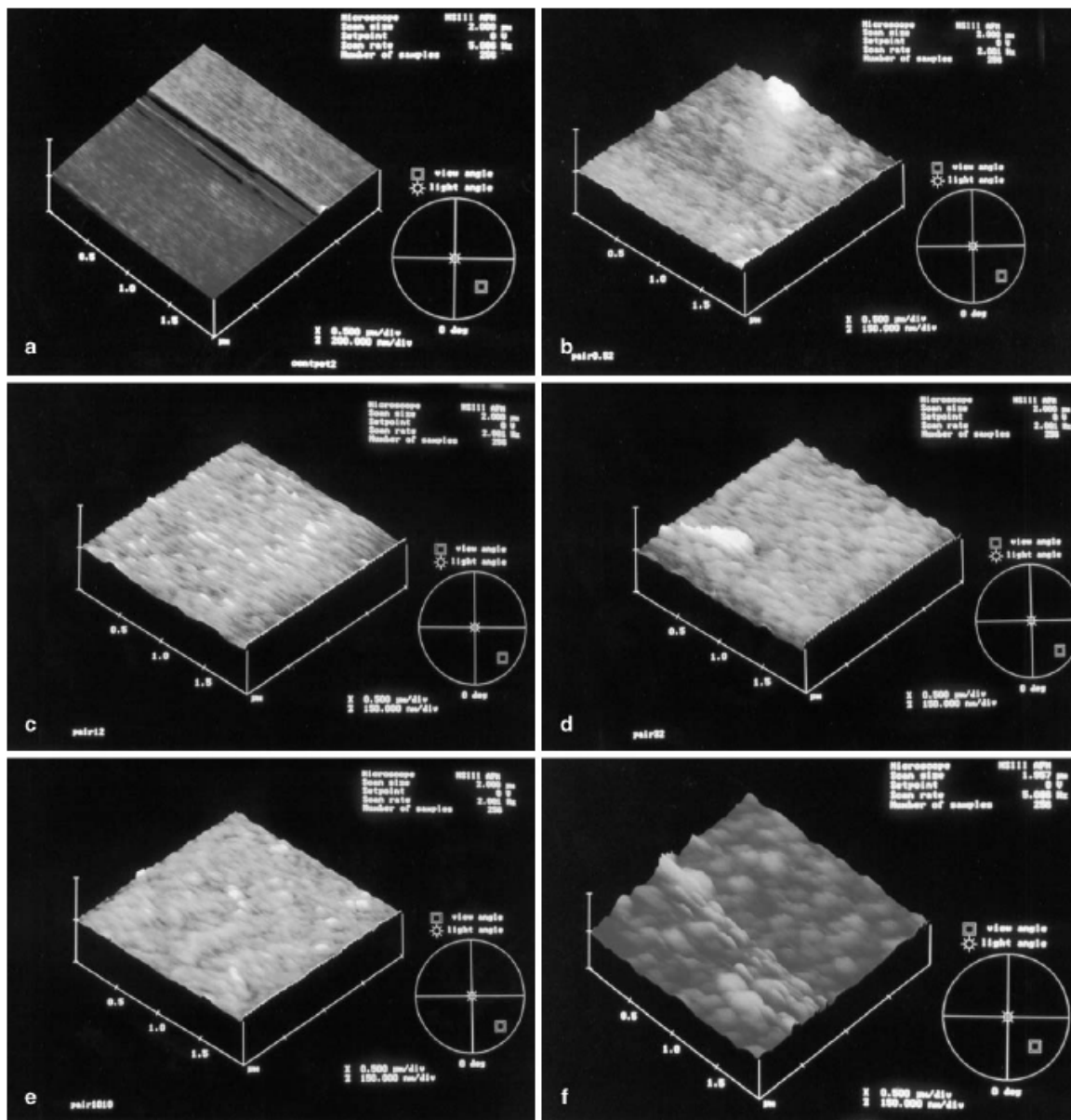


Figura 2.5 – Fotografia de AFM de filme de poliéster: (a) não tratado; (b) tratado em plasma de ar por 0,5 min; (c) tratado em plasma de ar por 1 min; (d) tratado em plasma de ar por 3 min; (e) tratado em plasma de ar por 10 min; (f) tratado em plasma de ar por 30 min (Deshmukh, R. R.; Bhat, N. V., 2003).

Da análise por ESCA ilustrada na figura 2.6, obtiveram a informação de as intensidades dos picos que correspondem a ligações do tipo $-O-CH_2$ e $-COO-$ aumentaram, afirmando assim existir uma grande quantidade de grupos funcionais polares de oxigênio na

superfície dos filmes tratados por plasma. Os autores comentam ainda a impossibilidade de detecção de tais grupos através de análises por infravermelho de ATR.

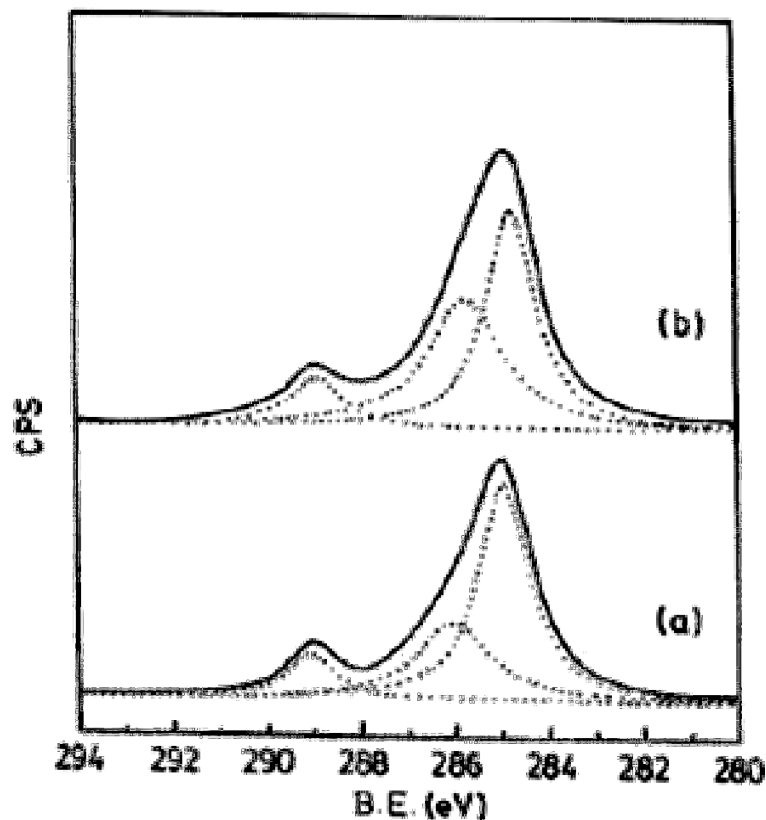


Figura 2.6 – Espectros de O1 s: (a) filme de poliéster não tratado; (b) filme de poliéster tratado com plasma de ar por 30 min (Deshmukh, R. R.; Bhat, N. V, 2003).

Chen Jie-Rong et al (1999), trataram filmes de poliéster com plasma usando diferentes gases (O_2 , N_2 , He, Ar, H_2 e CH_2), e analisaram as mudanças atribuídas a esse material usando as técnicas de tensão superficial, ângulo de contato e ESCA. Os autores afirmaram, com base na tabela 2.2, que o tratamento a plasma aumentou a molhabilidade dos filmes de poliéster para a maioria das atmosferas gasosa, exceto quando o CH_4 foi usado. Esse aumento de molhabilidade foi atribuído ao aumento na coordenada polar da tensão superficial (γ_s^p), relativas às ligações de hidrogênio.

Tabela 2.2 – Tensão superficial dos filmes de poliéster tratados com plasma a baixa temperatura (Jie-Rong, C.; Xue-Yan, W. Tomiji, 1999).

Tratamento a plasma	Força de dispersão apolar (γ_s^a) ($\times 10^{-3}$ N/cm)	Força Dipolo (γ_s^b) ($\times 10^{-3}$ N/cm)	Força da Ligação hidrogênio (γ_s^c) ($\times 10^{-3}$ N/cm)	Tensão superficial do sólido (γ_s) ($\times 10^{-3}$ N/cm)	Tensão superficial crítica (γ_c) ($\times 10^{-3}$ N/cm)
Sem tratamento	36,3	1,6	4,3	42,2	42,0
O₂	14,3	2,7	40,1	57,1	57,5
N₂	17,6	1,0	38,4	57,0	57,0
He	16,8	1,1	37,2	55,1	56,0
Ar	17,6	1,2	37,2	56,0	56,0
H₂	33,0	0,9	15,4	49,3	50,0
CH₄	27,4	9,8	2,0	39,2	39,0

Os resultados de ângulo de contato e de intensidade dos picos de ESCA encontrados nesse trabalho estão ilustrados na tabela 2.3, onde se pode visualizar que, para os tratamentos de O₂ e N₂, à medida que o ângulo de contato diminui, aumenta-se a quantidade desses elementos na superfície da amostra e diminui-se a quantidade de átomos de carbono. Já para o tratamento com CH₄, há um aumento substancial no ângulo de contato e observou-se um aumento maior ainda na concentração de átomos de carbono e, subsequente, uma redução nos átomos de oxigênio e nitrogênio. Com isso, os autores afirmaram que o aumento da coordenada polar da tensão superficial das amostras está diretamente ligado à introdução de grupos funcionais polares na superfície das mesmas.

Tabela 2.3 – Ângulo de contato da água e intensidade de ESCA dos elementos superficiais dos filmes tratados com plasma a baixa temperatura (Jie-Rong, C.; Xue-Yan, W. Tomiji, 1999).

Ângulo de contato para água	Não Tratada	O₂	N₂	He	Ar	H₂	CH₄
θ (°)	70,0	24,4	25,0	28,0	28,0	47,2	74,0
Porcentagem atômica	Não Tratada	O₂	N₂	He	Ar	H₂	CH₄
C (%)	73,11	63,32	67,91	68,97	68,14	77,7	92,37
O (%)	26,89	34,29	29,69	30,92	31,68	22,3	7,63
N (%)	0,00	1,39	2,4	1,01	0,00	0,00	0,00
(O + N) / C	36,78	55,47	47,25	44,99	46,75	28,71	8,26

Filmes de poliéster tratados com plasma de argônio e de oxigênio foram estudados por B. Gupta et al (2000) os resultados obtidos corroboraram com os outros autores já citados neste trabalho. Mas como fatores diferenciais deste trabalho, têm-se o modelo proposto como um esquema do que ocorre com a superfície de uma amostra polimérica que é submetida a um tratamento a plasma (figura 2.7).

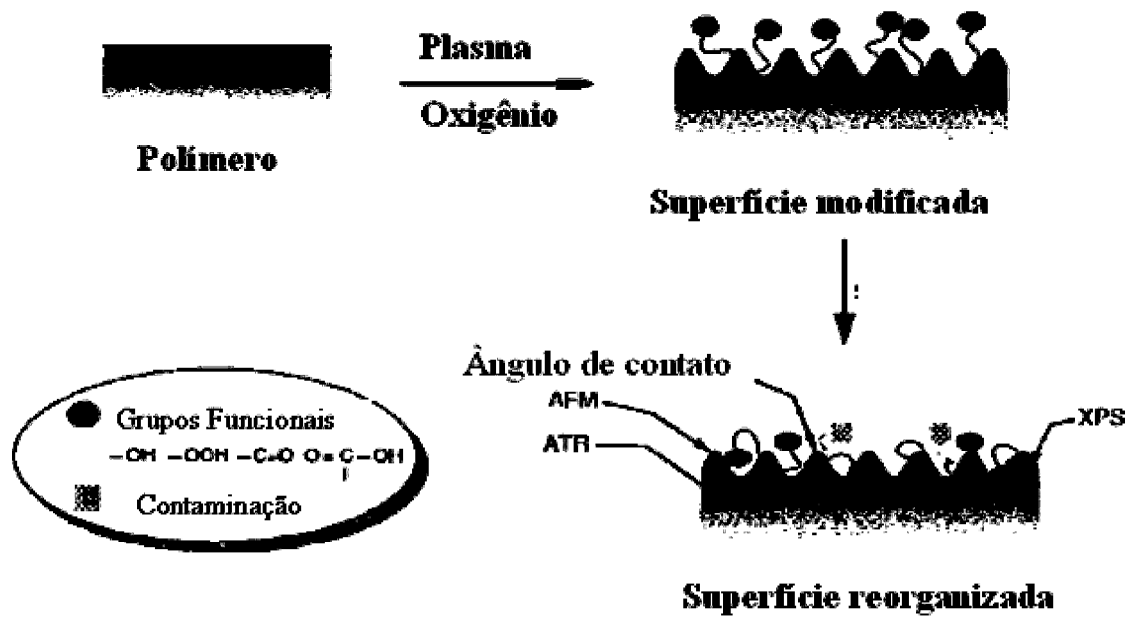


Figura 2.7 – Representação esquemática das mudanças superficiais induzidas por plasma nos filmes de poliéster (Gupta, B., et al., 2000).

Baseados na figura acima, B. Gupta et al (2000), explicaram a impossibilidade de detecção das mudanças químicas, atribuídas pelo plasma, por infravermelho, devido à profundidade de penetração da técnica, e ainda demonstraram, usando a técnica de ESCA (ou XPS), que realmente aconteceram mudanças químicas nas amostras tratadas por plasma. Já as mudanças físicas superficiais foram observadas através do AFM (figura 2.8) e conseguiu-se detectar um aumento da rugosidade superficial dos filmes tratados.

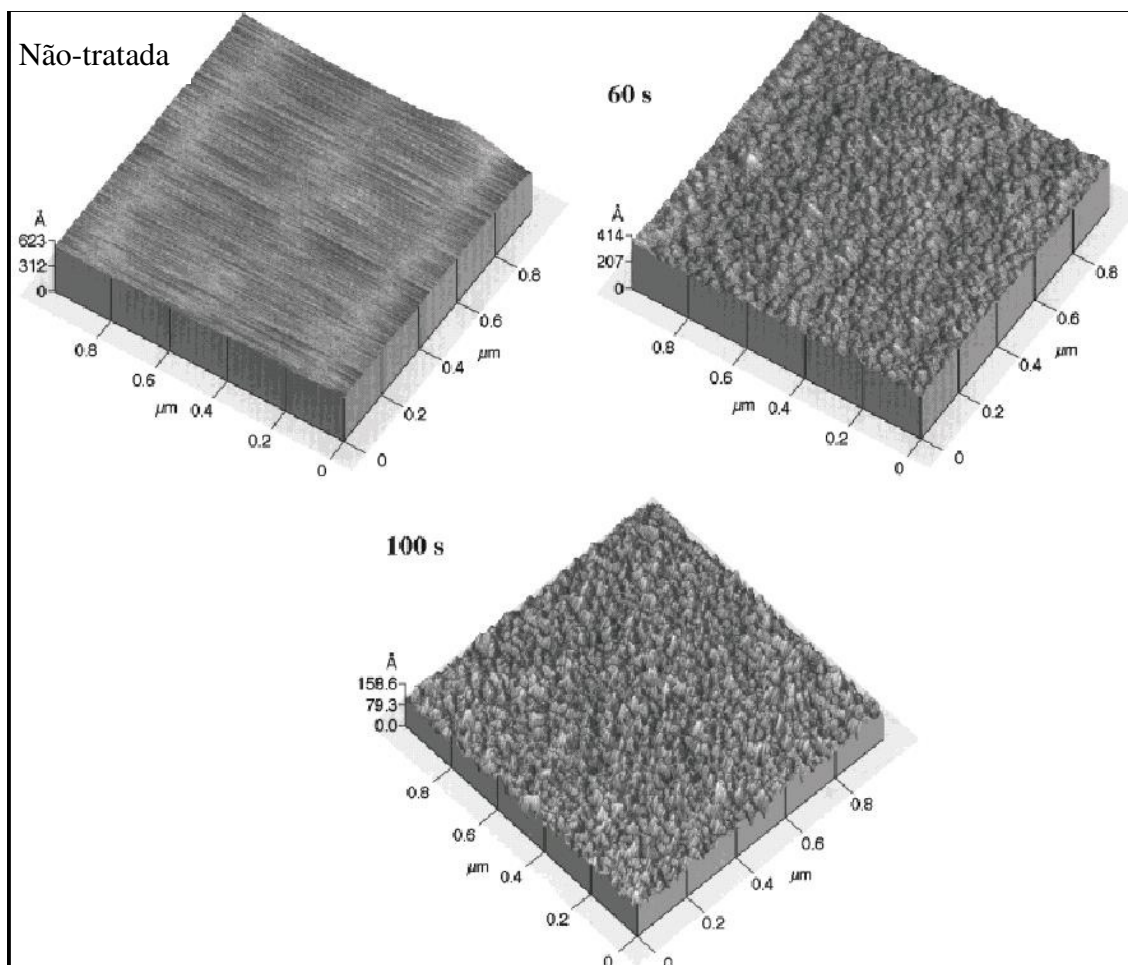


Figura 2.8 – Imagens de AFM de filmes de poliéster com e sem tratamento a plasma. Os números representam o tempo de tratamento. As condições das amostras durante o tratamento são as mesmas exceto o tempo de tratamento (Gupta, B., et al., 2000).

Inagaki, et al.(2004) trataram filmes de poliéster usando diferentes potências e atmosferas gasosas durante o tratamento a plasma e avaliaram os efeitos dessas variáveis na superfície das amostras tratadas usando medidas de ângulo de contato e ESCA, que estão ilustrados na tabela 2.4. Pode-se verificar uma diminuição do ângulo de contato para todas as condições de tratamento e, também, que à medida que se aumenta a potência do tratamento a plasma, o ângulo de contato tende a ser menor. A razão O/C também foi determinada nas análises de ESCA e pode-se notar que a mesma aumentou para todos os tratamentos com relação à amostra não tratada. E, com isso, afirmou-se existir um maior número de grupos funcionais polares na superfície das amostras tratadas por plasma.

Tabela 2.4 – Ângulo de contato para a água dos filmes de poliéster modificados por plasma (Inagaki, N., et al., 2004).

Plasma	Modificação por plasma		Ângulo de contato (°)	Composição Atômica	
	Potência da RF (W)	Tempo de exposição (s)		O/C	N/C
Plasma de Ar	25	120	47	-	-
	50	120	45	0,37	-
	100	120	32	-	-
Plasma de O ₂	25	120	36	-	-
	50	120	25	0,62	-
	100	120	21	-	-
Plasma de H ₂	25	120	51	-	-
	50	120	47	0,39	-
	100	120	45	-	-
Plasma de N ₂	25	120	38	-	-
	50	120	28	0,58	0,10
	100	120	21	-	-
Plasma de NH ₃	25	120	53	-	-
	50	120	51	0,35	0,03
	100	120	36	-	-
Sem tratamento	-	-	78	0,36	-

Drachev et al.(2004) demonstraram a relação existente entre o tempo após o tratamento a plasma e os valores de ângulo de contato, conseqüentemente, a variação na molhabilidade. Foi observado que, com o passar de alguns dias, os filmes tratados por plasma tendem a perder sua molhabilidade, ou seja, apresentaram valores altos de ângulo de contato, como ilustrado na figura 2.9, mas esse aumento no valor do ângulo de contato foi se

estabilizando com o passar dos dias até atingir um valor que corresponde à metade do valor de ângulo de contato para os filmes não tratados.

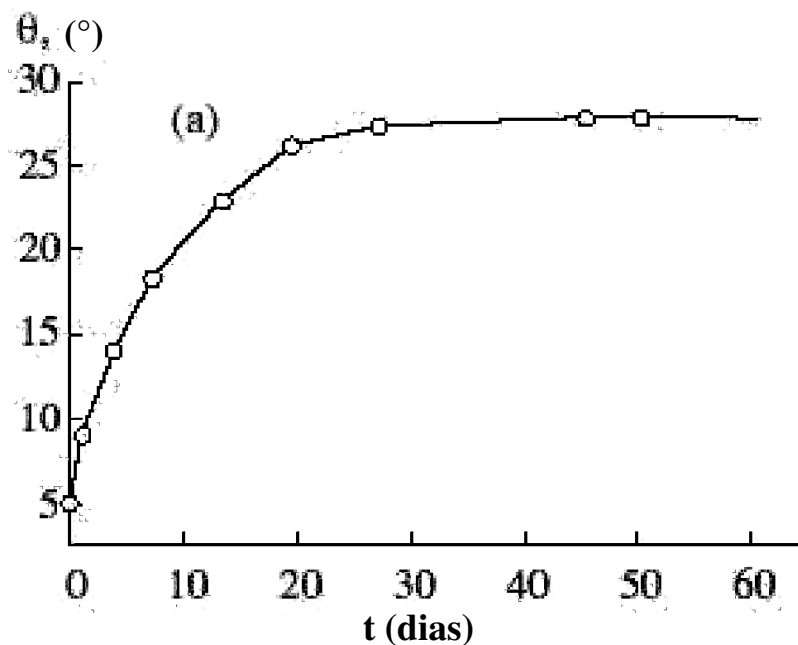


Figura 2.9 – Mudanças nas características dos ângulos de contatos da água com os filmes e poliéster modificados por descarga luminescente ($I = 100 \text{ mA}$, $\tau = 60 \text{ s}$) estocados em ar (20°C , $\text{RH} = 60\%$) (Drachev, A. I., et al.,2004).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 – MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, fez-se uso do Poli (tereftalato de etileno) como matéria-prima, sob a forma de filme e de tecido.

3.1.1– Filmes

Utilizou-se como material de partida filmes de Poliéster, fabricados pela empresa Dupon, com espessura de 48 μ m. Eles foram cortados em forma de retângulos de 60 mm de largura e 100 mm de comprimento.

Antes de submeter as amostras ao tratamento por plasma, as mesmas foram limpas por 5 min em um banho de ultra-som com acetona e, depois, foram secas ao ar, tendo como objetivo remover impurezas superficiais.

3.1.2 – Tecidos

O substrato usado neste trabalho foi um tecido 100% poliéster (PET), adquirido no comércio, com gramatura de 160 g/cm², de geometria plana e com ligação entre trama e urdume na forma de tela.

A amostra de tecido inicial com 2 m², foi submetida a lavagem, a fim de remover possíveis contaminações como óleo de ensimagem, gorduras e sujeiras superficiais provenientes da produção, armazenagem e comercialização.

O banho de lavagem foi preparado em um recipiente metálico contendo 2 litros de água e 40 ml de detergente neutro, no qual o tecido foi mergulhado e aquecido sob agitação até a ebulição, permanecendo nesta temperatura por mais 10 minutos. Em seguida, o tecido foi transferido para outro recipiente contendo água apenas a 50°C e enxaguado por dois minutos. Então, o tecido foi enxaguado novamente em água corrente e a temperatura ambiente para garantir a completa remoção do detergente. Após a secagem em temperatura ambiente, o

tecido foi cortado em amostras retangulares com dimensões de 25 mm de largura e 220 mm de comprimento.

3.2 – TRATAMENTO A PLASMA E CARACTERIZAÇÃO

O equipamento utilizado para tratar os filmes de poliéster foi desenvolvido no laboratório de processamento de materiais por plasma da UFRN e encontra-se ilustrado esquematicamente na figura 3.1 (Costa, T. H. C., et al., 2006).

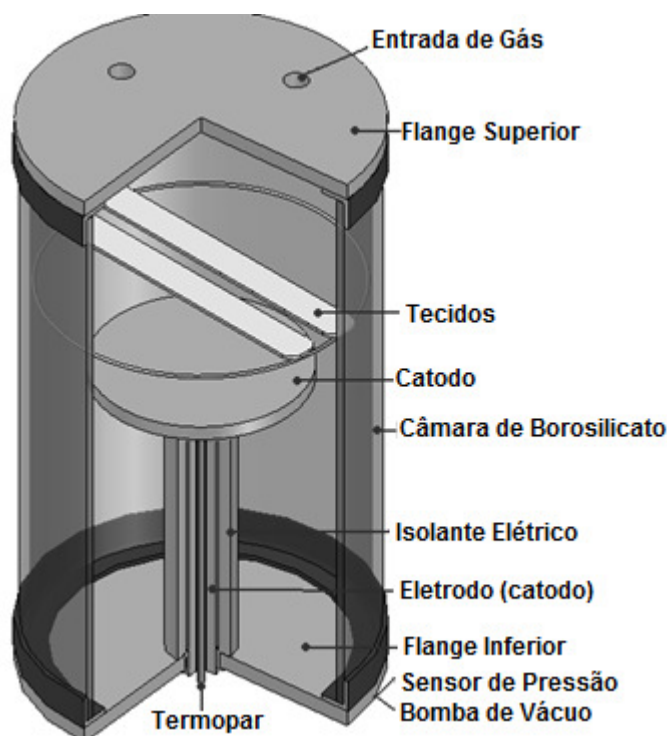


Figura 3.1 – Desenho esquemático do reator de plasma usado no tratamento dos filmes de poliéster (Costa, T. H. C., et al., 2006).

O sistema consiste em uma fonte de corrente contínua, sistema de vácuo (10^{-3} mbar) e sistema de distribuição de gases. A fonte de tensão contínua possui uma potência de 1 kW, com voltagem de saída máxima de 900 V e está acoplada capacitivamente ao reator.

O reator consiste de um tubo cilíndrico de vidro de borossilicato, com 180 mm x 300 mm (diâmetro x altura), de aproximadamente cinco litros, fechada por dois flanges de aço inox, onde o superior encontra-se aterrado e o inferior, está livre de polarização assumindo a

condição de potencial flutuante durante o processo. Um eletrodo polarizado negativamente, é fixo por um orifício no centro do flange inferior e o mesmo funciona como cátodo e em alguns processos como porta amostra.

No flange inferior encontra-se acoplado ao reator instrumentos como bomba mecânica, termopar, e manômetro. Na parte superior encontram-se as entradas de gases.

Uma bomba mecânica é usada para evacuar o sistema a aproximadamente 0,7 Pa. A pressão da câmara de reação é medida por um barômetro do tipo membrana capacitiva. A temperatura do experimento é medida utilizando um termopar do tipo alumel-cromel, que está localizado por dentro do eletrodo e conseqüentemente faz medidas térmicas do catodo. O fluxo de gases é regulado por um controlador de fluxo (massflow) e introduzido no reator por orifícios situados no flange superior.

A figura 3.2 mostra uma foto do equipamento utilizado para promover modificações nos filmes de poliéster.

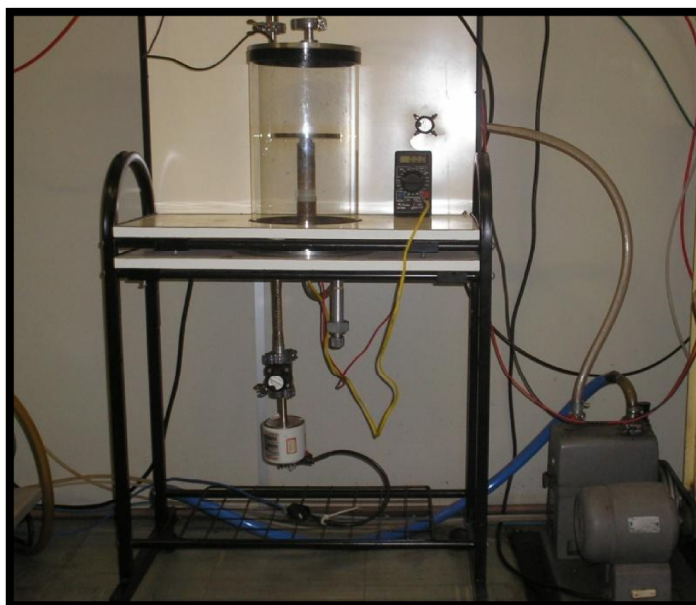


Figura 3.2 – Equipamento de plasma utilizado para promover modificações nos filmes de poliéster.

Na tabela 3.1 se encontram as condições de tratamento a plasma utilizadas na modificação das amostras de poliéster para a atmosfera de oxigênio, todos os tratamentos foram realizados com fluxo de O_2 de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Tabela 3.1 – Tempos de tratamentos por plasma dos filmes de poliéster para a atmosfera gasosa de oxigênio.

Condição	Tempo de Tratamento
$O_2^{100} - 60 \text{ min}$	60 min
$O_2^{100} - 50 \text{ min}$	50 min
$O_2^{100} - 40 \text{ min}$	40 min
$O_2^{100} - 30 \text{ min}$	30 min
$O_2^{100} - 20 \text{ min}$	20 min
$O_2^{100} - 10 \text{ min}$	10 min

A fim de verificar o efeito do N_2 no potencial energético do oxigênio, diferentes misturas O_2-N_2 foram utilizadas no tratamento a plasma, como mostrado na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição da atmosfera gasosa, durante o tratamento a plasma dos filmes de poliéster com tempo fixo em 10 min.

Condição	Gás. (10cm ³ /min)	
	Oxigênio	Nitrogênio
O ₂ ⁹⁰ N ₂ ¹⁰	90%	10%
O ₂ ⁸⁰ N ₂ ²⁰	80%	20%
O ₂ ⁷⁰ N ₂ ³⁰	70%	30%
O ₂ ⁶⁰ N ₂ ⁴⁰	60%	40%
O ₂ ⁵⁰ N ₂ ⁵⁰	50%	50%
O ₂ ⁴⁰ N ₂ ⁶⁰	40%	60%
O ₂ ³⁰ N ₂ ⁷⁰	30%	70%
O ₂ ²⁰ N ₂ ⁸⁰	20%	80%
O ₂ ¹⁰ N ₂ ⁹⁰	10%	90%
N ₂ ¹⁰⁰	-	100%

Pode-se observar que o tempo de tratamento nesse caso foi fixado em 10 minutos, justificado pela molhabilidade máxima encontrada para amostras tratadas em atmosferas de oxigênio.

Os demais parâmetros da modificação superficial por plasma, como pressão, temperatura, corrente e tensão, foram mantidos constantes. Os valores dessas grandezas estão apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros que se mantiveram fixos durante a imersão em plasma.

Pressão (mBar)	Corrente (A)	Tensão (V)
1,359	0,08	430

Para o tratamento em plasma, as amostras foram colocadas a uma distância de 70 mm do cátodo (ver figura 3.3). Essa distância foi adotada para que a modificação superficial fosse realizada a temperatura próxima da ambiente e para que as amostras não sofressem variações que pudessem ser atribuídas a alterações térmicas do material.



Figura 3.3 – Foto ilustrativa da posição dos filmes de poliéster na câmara durante o tratamento por plasma.

3.3 – ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA (EEO)

Para investigar as propriedades ópticas do plasma, medidas de espectroscopia óptica foram realizadas por um sistema composto por um espectrômetro de emissão Acton Spectrapro 2500i com comprimento focal de 500 mm, resolução espectral mínima de 0.05 nm. A figura 3.4 mostra o aspecto visual do equipamento.

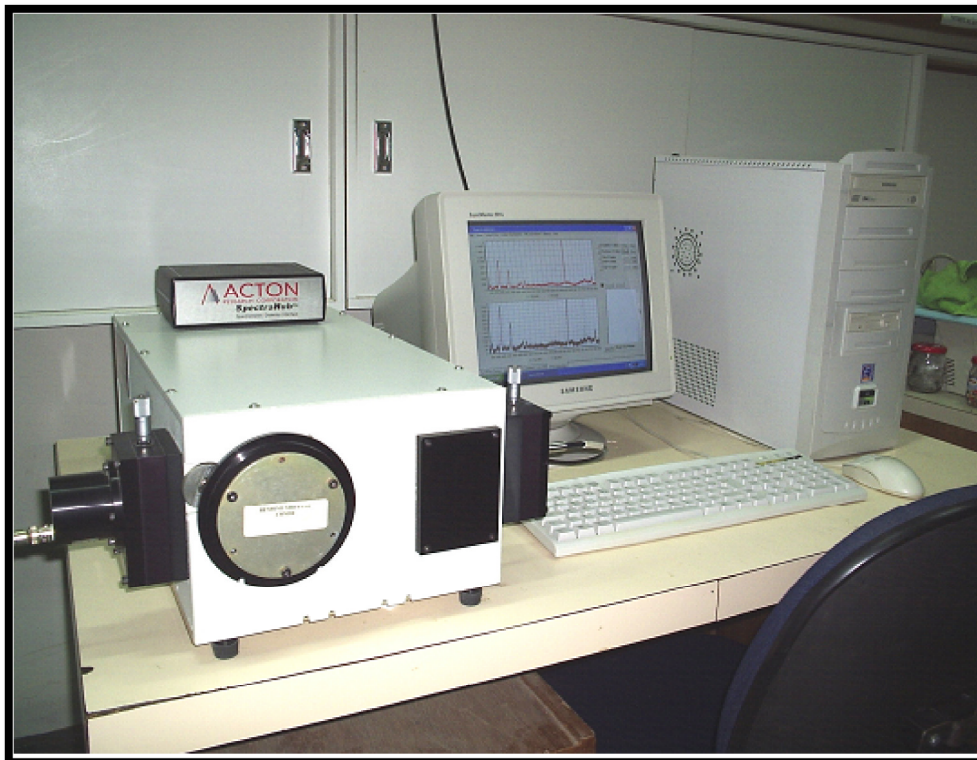


Figura 3.4 – Fotografia do espectrômetro de emissão que inclui o monocromador, o sensor óptico, o spectrahub e o PC.

Este dispositivo possui três redes de difração com respostas espectrais (blaze) diferentes. Neste trabalho foi utilizada a rede de 1200 g/mm e uma fibra óptica de 5 m de comprimento que interliga a luz proveniente do plasma ao monocromador. Como detector, um fotodiodo de silício de 10 mm de diâmetro com resposta óptica entre 200-1100 nm.

A fibra óptica foi posicionada próxima a paredo reator na região de maior intensidade luminosa, medida através da resposta do próprio monocromador, para efeitos práticos, verificou-se que a região citada situa-se a aproximadamente 1cm do cátodo.

O tratamento a plasma dos tecidos de poliéster foi monitorado com o uso da Espectroscopia de Emissão Ótica com a finalidade de diagnosticar quais eram as espécies presentes durante o tratamento. O diagnóstico foi realizado em três partes onde a seqüência abaixo foi seguida:

1. Caracterização geral do tratamento, onde se variou o comprimento de onda de 300 nm até 900 nm, com a finalidade de detectar quais eram as espécies presentes em

maior quantidade durante o tratamento.

2. Realização uma nova varredura, omitindo os comprimentos de onda que poderiam ter apresentado alguma espécie no procedimento acima. Com isso buscou-se detectar a presença de espécies que poderiam ter sido extraídas do material.

3. Diagnóstico de alguma espécie que tenha sido extraída do material em tratamento (os tecidos de poliéster), fez-se um acompanhamento durante 60 min para ver como cada uma dessas espécies se comportava com o tempo de tratamento.

3.4 – CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES

A caracterização das superfícies tratadas por plasma foi feita com o auxílio de várias técnicas que listam-se abaixo:

3.4.1 – MOLHABILIDADE

Para determinar a molhabilidade dos materiais utilizados nesse trabalho buscou-se o auxílio de duas técnicas diferentes, a saber:

- Técnica de ângulo de contato e tensão superficial para determinar a molhabilidade dos filmes de poliéster;
- Técnica de araste vertical para determinar a molhabilidade dos tecidos de poliéster, uma vez que a caracterização por ângulo de contato dos mesmos tornou-se imprópria visto que após o tratamento por plasma a tecido passa a absorver todo o líquido da gota depositada sobre ele.

Divide-se assim a metodologia empregada nesse trabalho em se tratando de molhabilidade.

3.4.1.1 – ÂNGULO DE CONTATO E TENSÃO SUPERFICIAL

As medidas de ângulo de contato, baseadas na técnica de gota séssil, foram realizadas em um aparato desenvolvido no LabPlasma, o qual se baseia na determinação do ângulo de contato através das medidas do diâmetro da base da gota e da altura da mesma, como mostra a figura 3.5.

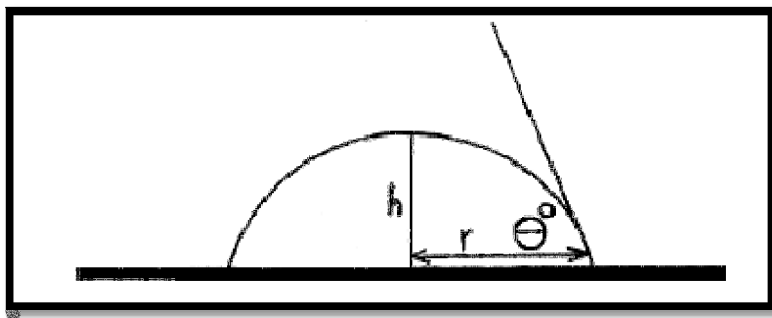


Figura 3.5 – Método da gota séssil para calcular o ângulo de contato(Fowkes, F. M., 1962).

$$\theta = \text{sen}^{-1} \left[\frac{2rh}{r^2 + h^2} \right] \quad (3.1)$$

Onde: r – raio da gota;
 h – altura da gota;
 θ – ângulo de contato.

O aparato usado para medida de ângulo de contato está ilustrado na figura 3.6, e o mesmo é composto de uma base móvel, com movimentos no sentido vertical, uma micro-câmera, uma pipeta de volume fixo 20 μl , e uma fonte de luz difusa. A luz é posicionada de frente para a câmera pra que dessa maneira se obtivesse contraste do liquido usado, uma vez que todos eram incolores. A altura do porta amostra foi determinada de tal maneira que a gota não sofresse deformação após colidir com a superfície da amostra. Todos esses cuidados levam a tentar minimizar os erros para a obtenção das imagens e assim proceder a uma medida confiável e com o menor erro possível.

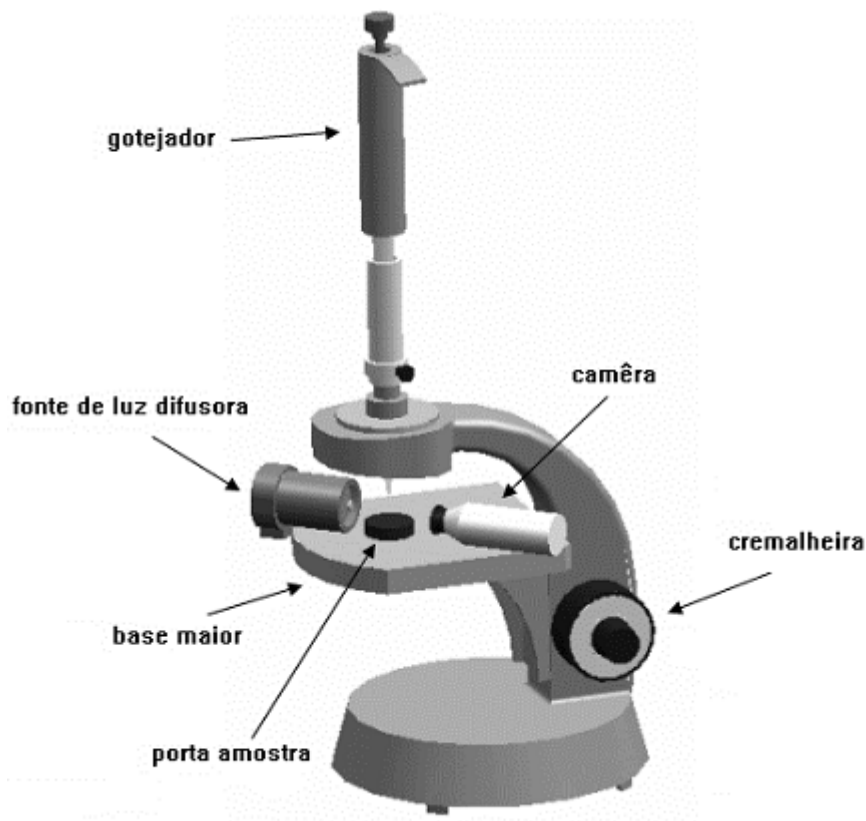


Figura 3.6 – Aparato usado para obter as imagens das gotas para cálculo do ângulo de contato e da tensão superficial.

Cada imagem teve a medida do ângulo de contato efetuada por dois operadores sendo cada um responsável por 10 repetições, com isso esperava-se minimizar qualquer margem de erro que gerasse dúvidas quanto à veracidade dos resultados desse trabalho

3.4.1.2 – ARRASTE POR CAPILARIDADE

Para caracterizar as amostras de tecido quanto à hidrofiliabilidade, foi utilizado o teste de arraste vertical que consiste em um teste simples de capilaridade.

No teste de capilaridade uma das pontas do tecido é presa e a outra fica livre para poder ser imersa em uma solução de água com corante. O corante nessa solução serve apenas para visualizar a subida do líquido. Para tanto, foi utilizado 1 grama de corante reativo amarelo em 1 litro de água destilada.

A figura 3.7, mostra o equipamento utilizado para o teste de hidrofiliabilidade. Com a necessidade de uma das pontas ficar presa, foi utilizado no aparato experimental, um pregador

de roupas o qual foi fixado por uma presilha metálica e esta presa a um pedestal de ferro. Dessa maneira, a tira de tecido permanecia parada e na altura correta. A ponta livre da tira era imersa em um becker, contendo a solução de água e corante, a uma profundidade de 20 mm e a partir daí, começava-se a medir o tempo de arraste.



Figura 3.7 – Aparato experimental utilizado para análises de hidrofiliidade (Arraste Vertical).

3.4.2 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Amostras tratadas e não tratadas de filmes de poliéster foram analisadas por AFM, buscando-se caracterizar a topografia das mesmas e identificar as mudanças que pudessem ser atribuídas a imersão por plasma. Foram capturadas imagens em 2D e 3D, mas serão expostas nesse trabalho somente as de 3D, por seu caráter bem explicativo. Também foram feitas análises de rugosidades dos filmes de poliéster.

As teste foram realizados no microscópio de força atômica da Shimadzu, modelo SPM-9600 (Japão), utilizando modo dinâmico, numa taxa de varredura de 1Hz. Buscou-se uma padronização na área de leitura tentando estabelecer em $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$. Após aquisição das imagens as mesmas foram tratadas com o auxílio do software SPM manager V3.4.

3.4.3 – ESPECTROSCOPIA DE FÓTON - ELÉTRONS DE RAIOS- X (XPS)

A análise do XPS foi realizada com o intuito de analisar a formação de grupos funcionais que possam ter ocorrido durante o tratamento.

Para a análise foi utilizado um espectrômetro Kratos XSAM HS, que opera em ultra alto vácuo (abaixo de 10^{-9} Torr). Um ânodo de Mg/Al foi usado como fonte de raios-X e o espectro de alta resolução foi obtido com um analisador de energia de 20 eV.

3.4.4 – INFRAVERMELHO DE REFLETÂNCIA ATENUADA (ATR)

Análises de infravermelho foram realizadas com o objetivo de identificar alterações químicas no material tratado, como o surgimento de novos grupos funcionais e/ou mudanças nas energias das ligações. A técnica de reflexão interna foi utilizada, pois se queria identificar alterações químicas nas amostras tratadas. Uma vez que as demais técnicas de infravermelho realizam a leitura de toda a dimensão da amostra, tornando-se assim desprezível a leitura que a mesma faz de uma camada superficial quando comparada com toda a área atingida na análise.

3.4.5 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Assim como nas análises acima, quando se estudou os filmes de poliéster usando a espectroscopia Raman, buscou-se identificar alguma alteração significativa das amostras tratadas com relação à amostra sem tratamento.

O uso dessa técnica justifica-se pela tentativa de encontrar alterações relativas ao tipo de ligação química encontrada no material, podendo-se assim atribuir ao plasma qualquer alteração que venha a ocorrer no material.

3.4.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com a finalidade de observar mudanças físicas superficiais, foi utilizado um microscópio de varredura modelo XL 30 - ESEM marcaPhillips. O Modelo ESEM opera em três níveis de pressão, desde alto vácuo até o modo ambiental.

Com a finalidade de verificar as mudanças morfológicas do tecido, fez-se necessário retirar alguns filamentos do tecido com o auxílio de uma pinça. Em cada porta amostra foram colocados 4 filamentos paralelos, com o objetivo de observar a homogeneidade no ataque superficial. Sobre o porta amostra foi colocado uma fita adesiva de carbono para que as amostras ficassem presas, tanto na análise quanto ao serem recobertas pelo filme de ouro.

Esse procedimento se fez necessário uma vez que o polímero é isolante, portanto não atrai elétrons para sua superfície, mas com o filme de ouro o material se torna condutor sendo possível à análise pelo MEV.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4 - RESULTADOS

4.1 – MOLHABILIDADE

4.1.1 – ÂNGULO DE CONTATO E TENSÃO SUPERFICIAL

Os resultados das medidas do ângulo de contato e da tensão superficial das amostras tratadas por plasma de O₂ estão ilustrados nas figuras 4.1 e 4.2. Pode-se destacar, observando a figura 4.1, como resultado preliminar, diferenças superiores a 75% nos valores de ângulos de contato das amostras tratadas quando comparados com uma amostra do mesmo filme de poliéster que não foi modificada por plasma. Isto significa afirmar que os tratamentos por plasma, em qualquer uma das condições usadas nesse trabalho, aumentaram substancialmente a molhabilidade dos filmes de poliéster.

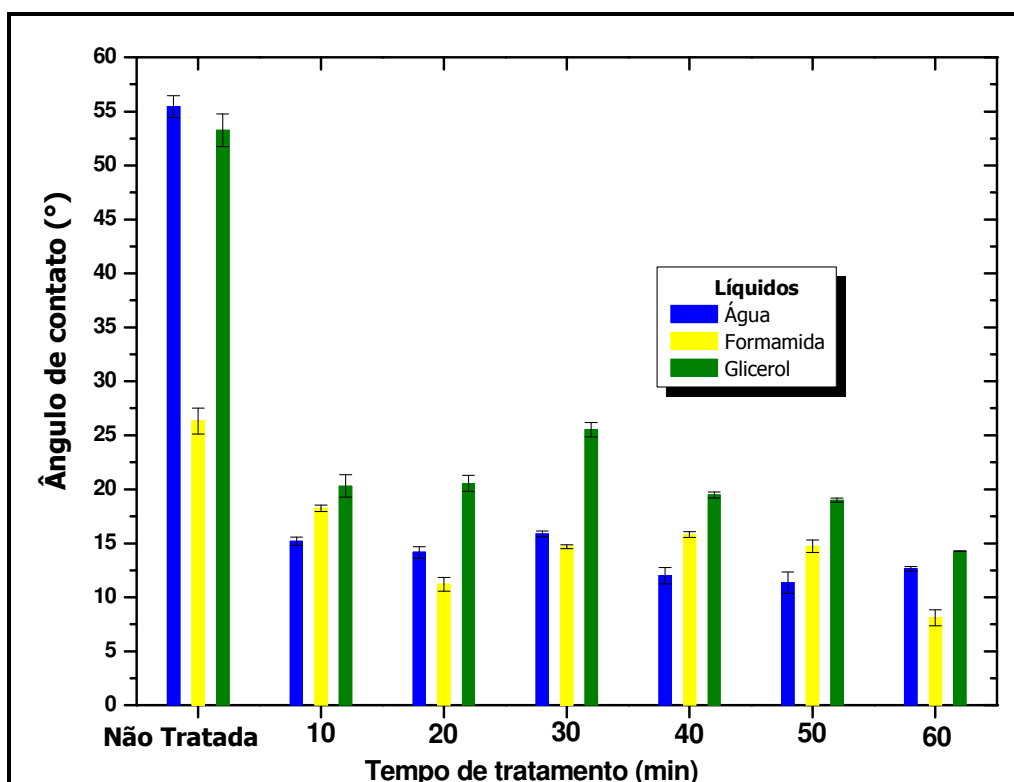


Figura 4.1 - Gráfico dos valores de ângulo de contato, com seus respectivos desvios padrões, para amostra de filmes de poliéster tratados com plasma de oxigênio, e amostra não tratada.

Observando a figura 4.2, nota-se uma variação nos valores das coordenadas (polar e dispersiva) da tensão superficial de cada amostra tratada. Comparando-se as amostras não tratadas com às tratadas, verifica-se que estas últimas duplicaram os valores das coordenadas polares, enquanto as coordenadas dispersivas tiveram seus valores reduzidos à metade.

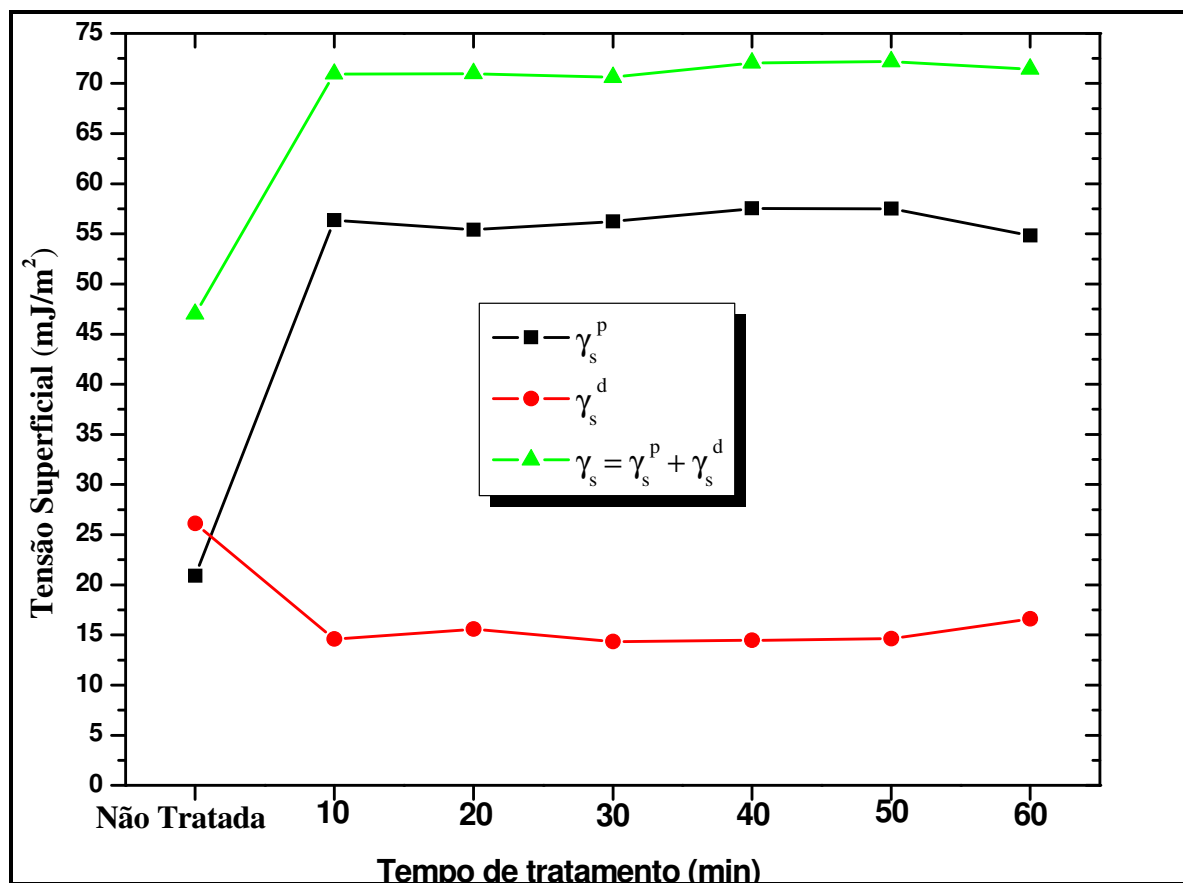


Figura 4.2 -Gráfico da tensão superficial para amostras de filmes de poliéster tratados com plasma de oxigênio e para o filme não tratado.

Com isso, justifica-se a elevada molhabilidade apresentada pelos filmes tratados por plasma, para líquidos polares. Uma vez que a componente polar da tensão superficial dessas amostras sofreu um grande aumento, torna-se mais fácil a interação de um líquido polar, como a água, com a superfície das mesmas. Entretanto, deve-se atentar a um efeito que o tempo de tratamento por plasma provoca nas amostras, pois nota-se que até o tempo de 30

minutos, tem-se aumento na molhabilidade dos filmes, para tempos maiores existe uma redução nessa propriedade gradativamente. Isso ocorre, porque após os 30 minutos de tratamentos além da erosão de material da amostra tem-se a re-deposição de espécies que já foram arrancadas pelo efeito do plasma.

Partindo do princípio que numa modificação superficial de apenas 10 min de tratamento já existem alterações nas propriedades, que induzem a uma boa molhabilidade do material, fez-se um novo tratamento, onde se buscou confirmar dados literários que afirmavam existir aumento na molhabilidade de filmes de poliéster tratados com atmosfera gasosa composta de nitrogênio e oxigênio. Para os valores de ângulo de contato e de tensão superficial dos filmes tratados com diferentes composições de nitrogênio na atmosfera gasosa usada durante a imersão por plasma, como pode ser visualizado na figura 4.3 (para os valores de ângulo de contato) e na figura 4.4 (para os valores de tensão superficial), a medida que varia-se a quantidade de oxigênio na atmosfera do plasma, tem-se também uma variação da molhabilidade da superfície tratada. A figura 4.3 mostra que para a concentração de oxigênio de 20% e 30%, os três líquidos apresentaram valores de ângulo de contato maiores, esse efeito se reflete na tensão superficial (figura 4.4), com uma redução do valor da tensão superficial. Outra característica interessante é que para altas concentrações de nitrogênio, > 70% de N₂, os três líquidos utilizados apresentaram praticamente o mesmo valor para ângulo de contato, enquanto que, quando se tem na atmosfera concentração de nitrogênio abaixo do citado, o glicerol apresenta valor de ângulo de contato sempre maior que os outros dois líquidos. Este fato é explicado pois quando se tem alta concentração de Nitrogênio, a incorporação de grupos polares na superfície da amostra é maior, pois como se pode observar na figura 4.3 o ângulo de contato que a formamida faz com os filmes tratados em atmosfera de 100% N₂ é zero, isso se deve ao fato da incorporação de grupos polares contendo nitrogênio em sua

cadeia, propiciando assim uma boa interação com o grupo amida do líquido da formamida, além do fato de que os grupos polares tem maior afinidade com as características de líquidos como água e glicerol. Já para atmosfera de grande concentração de O_2 , têm-se dois efeitos agindo para o aumento da molhabilidade, o primeiro é a formação de rugosidade na superfície da amostra, tal rugosidade propicia um aumento da interação de líquidos apolares, como a formamida, dos líquidos utilizados, é o que possui maior coordenada apolar, tem-se em algumas amostras o ângulo de contato muito pequeno, chegando a ser zero para as condições $O_2^{70}N_2^{30}$ e $O_2^{90}N_2^{10}$. O segundo efeito é a criação de grupos polares, tal efeito é o maior responsável pela redução do ângulo de contato dos líquidos utilizados e a amostra, pois somente com a interação de grupos hidrofílicos tem-se o aumento da molhabilidade de superfícies apolares.

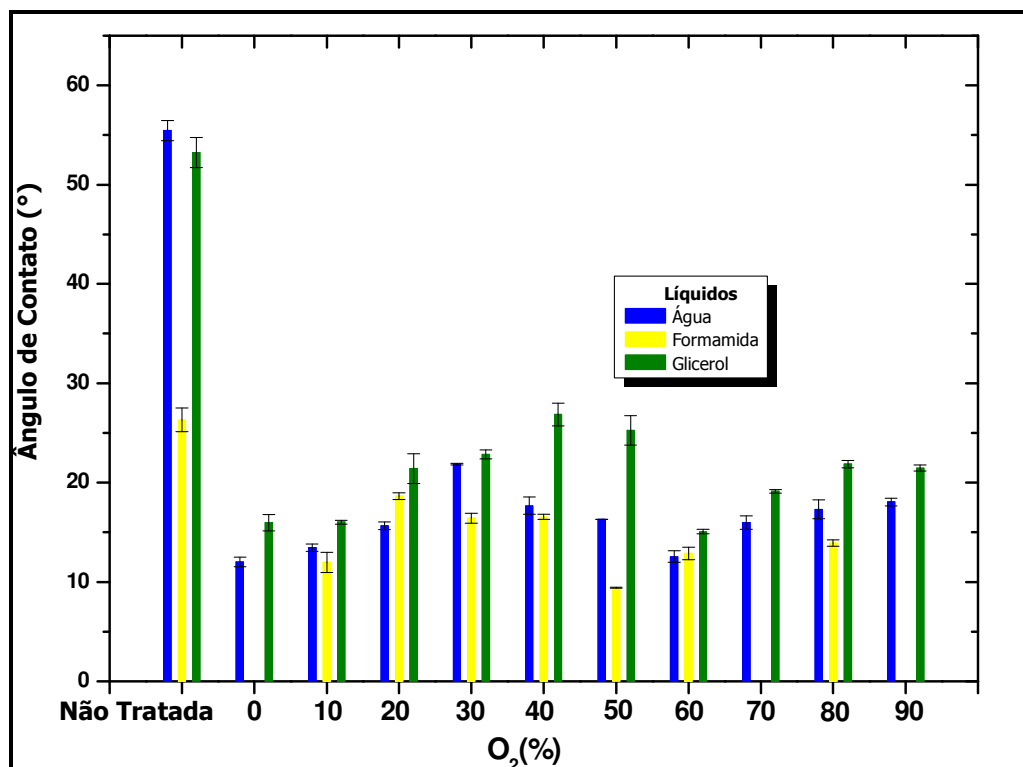


Figura 4.3 - Gráfico dos valores de ângulo de contato, com seus respectivos desvios padrões, para filmes de poliéster tratados com plasma para diferentes porcentagens oxigênio e nitrogênio na atmosfera gasosa, e para a amostra não tratada.

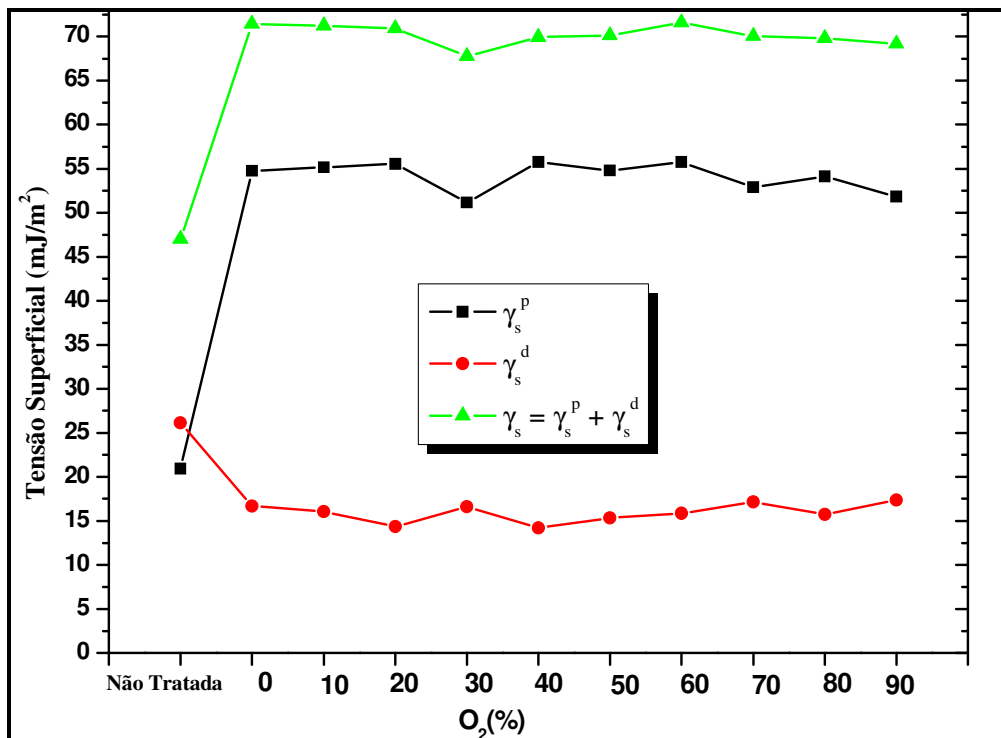


Figura 4.4 - Gráfico da tensão superficial para filmes de poliéster tratados com plasma para diferentes porcentagens oxigênio e nitrogênio na atmosfera gasosa, e para a amostra não tratada.

4.1.2 -ARRASTE POR CAPILARIDADE

Teste de arraste vertical foi aplicado logo após o tratamento para todas as amostras e para cada tipo de tratamento foram procedidos cinco repetições desse teste por dia, calculado a média e o desvio padrão. Na figura 4.5 encontra-se o gráfico que relaciona a altura de arraste atingida pelo líquido com o tempo de arraste, com o intuito de verificar melhora na hidrofiliabilidade, após o tratamento a plasma.

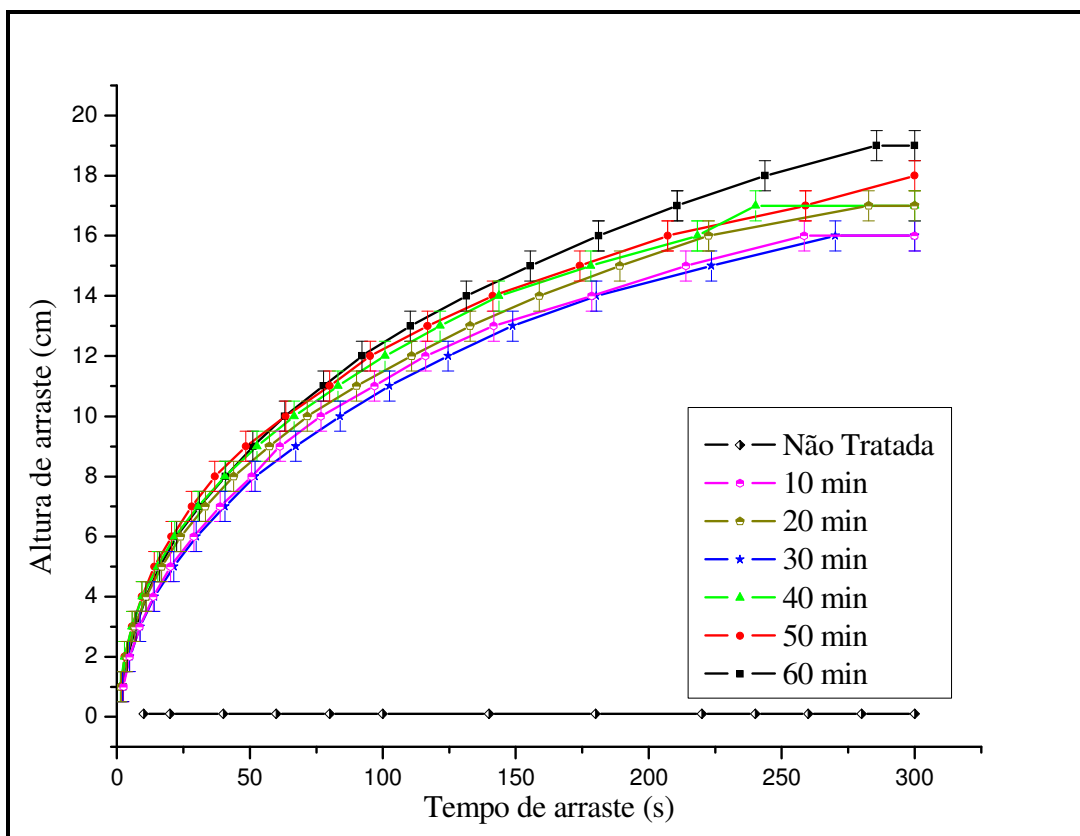


Figura 4.5 – Estudo do arraste vertical de amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento

Ao se analisar a figura 4.5 pode-se observar que a amostra não tratada apresentou baixa hidrofiliabilidade, uma vez que durante o teste não ocorreu absorção de líquido pela amostra. Entretanto, para as amostras tratadas com plasma verifica-se que o arraste vertical é homogêneo para todas as amostras principalmente no início do teste. A maior diferença se encontra no final do teste, onde a altura atingida pelo líquido é diferente para os diversos tempos de tratamento. Pode-se verificar que a maior altura de arraste atingida no valor de aproximadamente 19 cm se encontra na amostra tratada por 60 minutos. Já para as amostras de tecido tratadas por 30 e 10 minutos tiveram a menor altura de arraste no valor de aproximadamente 16 cm.

De acordo com o autor Rodrigues, E.C. (1997), se o líquido atingir altura entre 5 e 8 cm em cinco minutos, o tecido é hidrófilo. As indústrias têxteis utilizam outros valores, quais

sejam: se em 30 segundos o líquido subir 3 cm o tecido é considerado hidrófilo. Para ambas as afirmações, pode-se dizer que todas as amostras obtiveram boa molhabilidade, já que a altura mínima atingida foi de 16 cm em cinco minutos, ou 7 cm em 30 segundos.

Ao observar a figura 4.5, nota-se que todas as curvas resultantes do ensaio de molhabilidade tem um perfil igual. Então com o intuito de modelar matematicamente esse ensaio realizou-se um ajuste de curva, procedendo de uma curva resultante da média de todas as curvas experimentais. Com isso chegou-se ao ajuste exponencial mostrado na equação 4.1.

$$h = -15,61 x e^{(-t/89,36)} + 17,7 \quad (4.1)$$

onde:

h é a altura atingida pelo líquido no arraste

t é o tempo de duração do arraste

Na figura 4.6 encontra-se ilustrado o gráfico referente ao primeiro dia de tratamento para a mistura gasosa Nitrogênio e oxigênio.

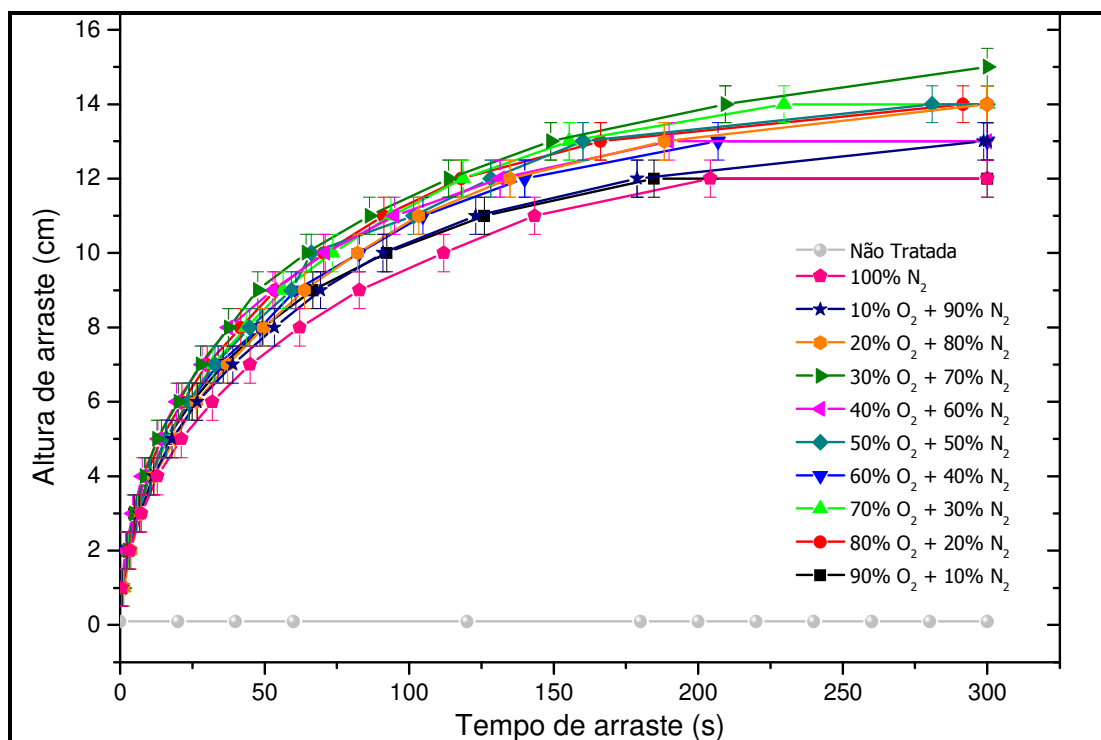


Figura 4.6 - Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, análise após o tratamento.

Através do gráfico de molhabilidade localizado na figura 4.6, pode-se observar que as curvas são homogêneas no início do arraste vertical, mostrando que todos os tratamentos obtiveram o tempo de subida muito parecido, mas a altura máxima atingida foi diferente. A amostra tratada com 30% de oxigênio + 70 % de nitrogênio mostrou a maior altura atingida pelo líquido no valor aproximado de 15 cm, em um tempo aproximado de 300 segundos. Já para a amostra tratada com 100% nitrogênio, observa-se a menor altura de arraste, cuja medida foi de 12 cm.

Analisando a figura 4.6 é facilmente observado que as amostras tratadas com 80% O₂ + 20% N₂, 50% O₂ + 50% N₂, 20% O₂ + 80% N₂, atingiram a mesma altura de aproximadamente 13 cm, mas em diferentes tempos, sendo assim a amostra 50% O₂ + 50% N₂ demonstrou melhor desempenho perante as outras amostras, uma vez que a mesma percorre a mesma altura em menor tempo de aproximadamente 280 segundos. Como as curvas também seguem um padrão, realizou-se um ajuste matemático de forma a expressar uma fórmula que represente o aumento da molhabilidade de tecidos de poliéster por plasma, então de uma curva média obtida das curvas acima e através de um ajuste de curva exponencial chegou-se a equação 4.2.

$$h = -12,27 x e^{(-t/66,97)} + 13,38 \quad (4.2)$$

onde:

h é a altura atingida pelo líquido no arraste

t é o tempo de duração do arraste

4.2 – ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA

4.2.1 – OXIGÊNIO

Ao observar o espectro geral na Figura 4.7, nota-se o aparecimento de três picos de oxigênio nos comprimentos de onda $\lambda = 777,5$ nm, $\lambda = 844,5$ nm e $\lambda = 926,5$ nm, tais picos aparecem em grande intensidade, pois o gás utilizado no tratamento a plasma foi oxigênio. Porém, em trabalhos anteriores, verificou-se através da microscopia eletrônica de varredura que existia quebra nas cadeias poliméricas da fibra de PET, que é facilmente verificado pela criação de sulcos (rugosidades) sobre sua superfície. Baseando-se nesses resultados, foram procuradas nos espectros de EEO espécies que poderiam ser provenientes do material em tratamento, uma vez que átomos estavam sendo arrancados do mesmo.

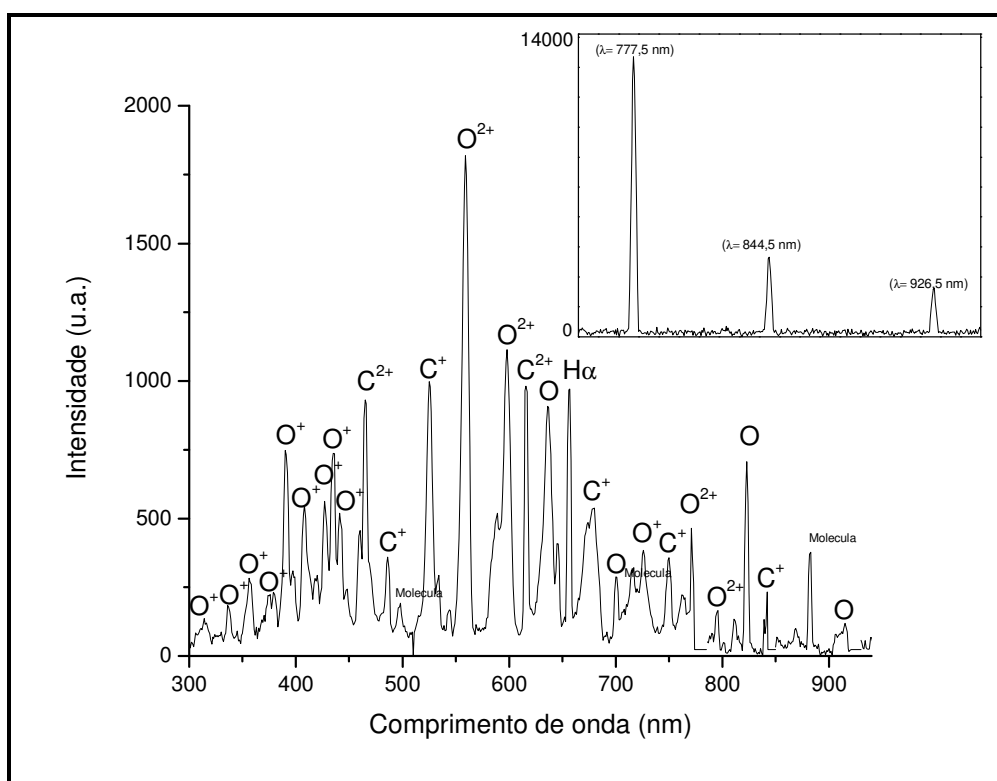


Figura 4.7 – Espectro obtido com o auxílio do EEO, para o tratamento de O_2

Para tanto, foi realizado novamente o espectro geral, onde foram retirados os pontos observados inicialmente de oxigênio, pois como havia valores altos de intensidade este prejudicava as análises das espécies de menor intensidade. Assim sendo, ao analisar o gráfico da figura 4.8, nota-se que apareceram mais espécies tais como: C^+ , H^α , C^{2+} , O e O^+ , todas elas em estados de excitação diferentes, algumas estão ionizadas e outras são espécies atômicas.

Com esse resultado, pode-se dizer com mais certeza que está ocorrendo etching na superfície do polímero, já que as espécies de carbono e hidrogênio só podem ser provenientes do material, uma vez que a atmosfera utilizada é o gás oxigênio.

Com base nessas espécies, foram escolhidos as de maiores intensidades e estudou-se o comportamento de cada uma delas em 1 hora de tratamento, deixando todos os parâmetros do plasma constantes durante a análise de EEO. Analisando-se os espectros da espécie de O ($\lambda = 926,5$ nm), pode-se observar que existe um aumento na intensidade da espécie, enquanto que para O ($\lambda = 777,5$ nm) ocorre um decréscimo. Para as espécies O⁺ ($\lambda = 884,5$ nm) e O ($\lambda = 777,5$ nm) observa-se um efeito de concorrência, ou seja, ao mesmo tempo em que a espécie O⁺ (884,5nm) aumenta o átomo de O ($\lambda = 777,5$ nm) diminui na mesma intensidade, mostrando que o átomo de O está ionizando no decorrer do tratamento. Para as espécies de C⁺ ($\lambda = 678$ nm), C⁺ ($\lambda = 486$ nm), C²⁺ ($\lambda = 465$ nm) e C²⁺ ($\lambda = 616$ nm) houve aumento em suas intensidades, sendo que as espécies C⁺ ($\lambda = 678$ nm) e C²⁺ ($\lambda = 616$ nm) estabilizaram-se permanecendo constantes desde os 2000 segundos de tratamento até o término da análise do espectro.

Um aspecto interessante ocorre para os picos C⁺ ($\lambda = 486$ nm) e C²⁺ ($\lambda = 465$ nm), em que suas intensidades aumentam de maneira similar no decorrer do tempo de tratamento. Já para o C⁺ ($\lambda = 525$ nm) há um acréscimo inicial da espécie até os primeiros 1300 segundos de tratamento, a partir desse tempo ocorreu somente o decréscimo da espécie até o final do tratamento. Para a espécie H ^{α} ($\lambda = 657$ nm), nota-se aumento em sua intensidade durante todo o tratamento. O aumento das intensidades dos picos de carbono e hidrogênio no decorrer do tratamento mostra que a amostra está sofrendo etching e que vai se intensificando com o tempo de tratamento.

4.2.2 – NITROGÊNIO + OXIGÊNIO

Ao observar o espectro geral na figura 4.9 nota-se o aparecimento de espécies como: N_2 , $H\alpha$, C, C^{2+} , N e N_2^+ . Com o objetivo de analisar o comportamento destas espécies durante o tratamento foi feito a análise de espectroscopia de emissão ótica para cada uma delas durante uma hora de tratamento (ver figuras 4.9 e 4.10).

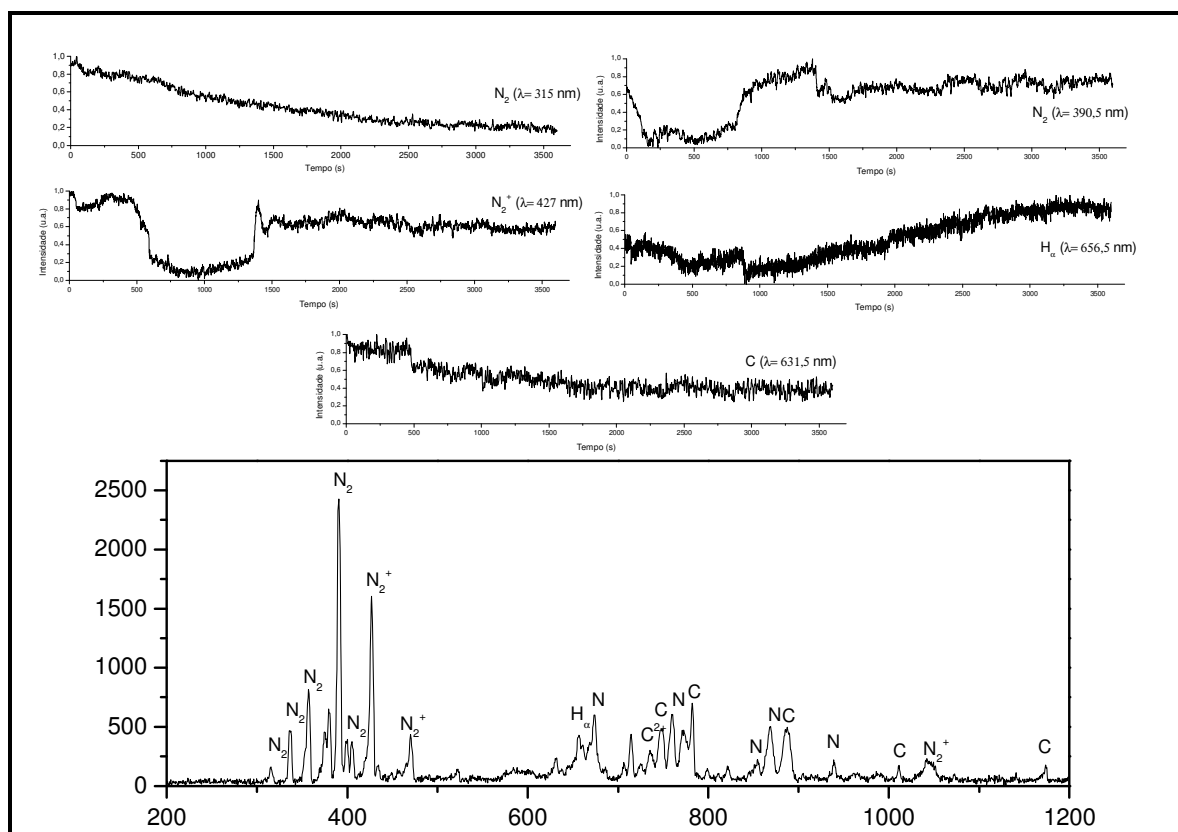


Figura 4.9 – Espectro obtido com o auxílio do EEO, para o tratamento de $N_2 + O_2$

Assim sendo, ao analisar o espectro da espécie N_2 ($\lambda = 315, 337, 357, 375, 380, 399, 405$ e 470 nm) observam-se uma queda da suas intensidades durante todo o tratamento. Já entre as espécies N_2 ($\lambda = 390,5$ nm) e N_2^+ ($\lambda = 427$ nm) verifica-se uma concorrência, ou seja, nos primeiros 500 segundos observa-se a queda intensa de intensidade para a espécie N_2^+ ($\lambda = 427$ nm) e para a espécie N_2 ($\lambda = 390,5$ nm) nota-se um aumento de sua intensidade, já nos 1500 segundos de tratamento até o seu término, ambas as espécies permanecem constantes. Nota-se o aumento da intensidade dopico N_2 ($\lambda = 782$ nm), até os primeiros 1000 segundos, tendo uma leve queda até o final do tratamento. Para a espécie N_2^+ ($\lambda = 855$ e 1042 nm)

observa-se aumento da intensidade até os primeiros 500 segundos do tratamento e depois desse tempo a espécie se estabilizou até o término da análise.

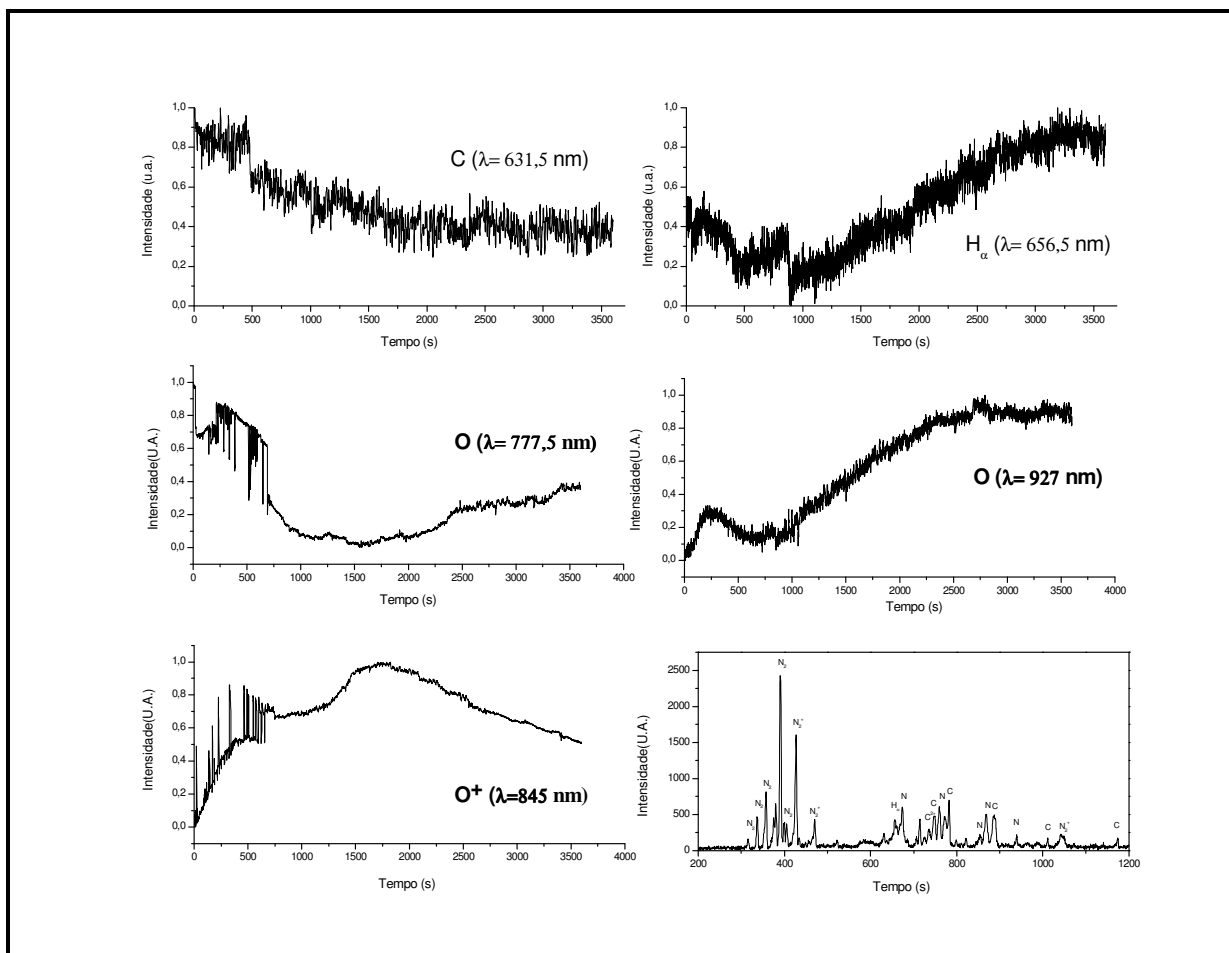


Figura 4.10 – Espectros de espécies ativas no plasma de N_2/O_2 , acompanhadas durante 60 minutos.

Na figura 4.11, nota-se uma queda acentuada para a espécie N ($\lambda = 674, 714, 5, 760, 868$ e 932 nm), o mesmo ocorre para a espécie C ($\lambda = 748$ e 887 nm). Já para a espécie C^{2+} ($\lambda = 735,5$ nm), observa-se que ocorre uma leve queda na intensidade, mas não tão acentuada como as de carbono atômico. Já para a espécie H^α ($\lambda = 656,5$ nm) vê-se o aumento da intensidade desde os 1000 segundos de tratamento até o término do tratamento. As espécies de hidrogênio e carbono são provenientes do material que está sendo tratado, uma vez que a atmosfera gasosa do plasma é uma mistura de oxigênio e nitrogênio. Com o aparecimento dessas espécies pode-se concluir que o plasma propicia o etching (arrancamento de átomos) da superfície do material.

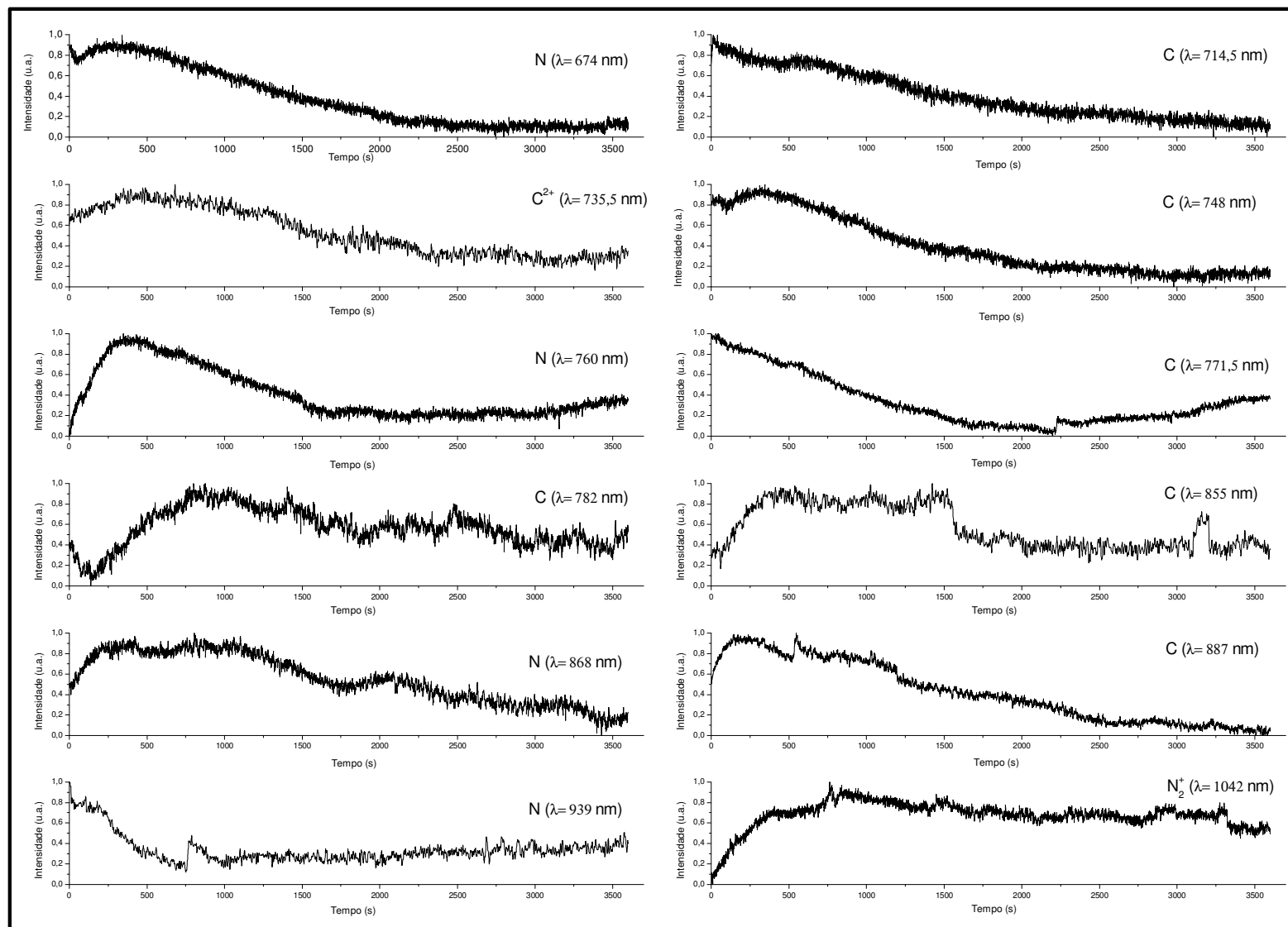


Figura 4.11 - Espectros de espécies ativas no plasma de N_2/O_2 , acompanhadas durante 60 minutos

4.3 - INFRAVERMELHO POR REFLETÂNCIA ATENUADA

Nas figuras 4.12 e 4.13, estão ilustrados os espectros obtidos por reflectância interna. Pode-se observar que, assim como para o tratamento com atmosfera gasosa composta só de oxigênio, quando utiliza-se uma mistura de oxigênio e nitrogênio na atmosfera do plasma, não encontra-se nenhuma alteração da composição química interna do polímero. Isto reforça a teoria que o tratamento por plasma promove somente alterações superficiais no material, e com isso conserva as características inerentes do material.

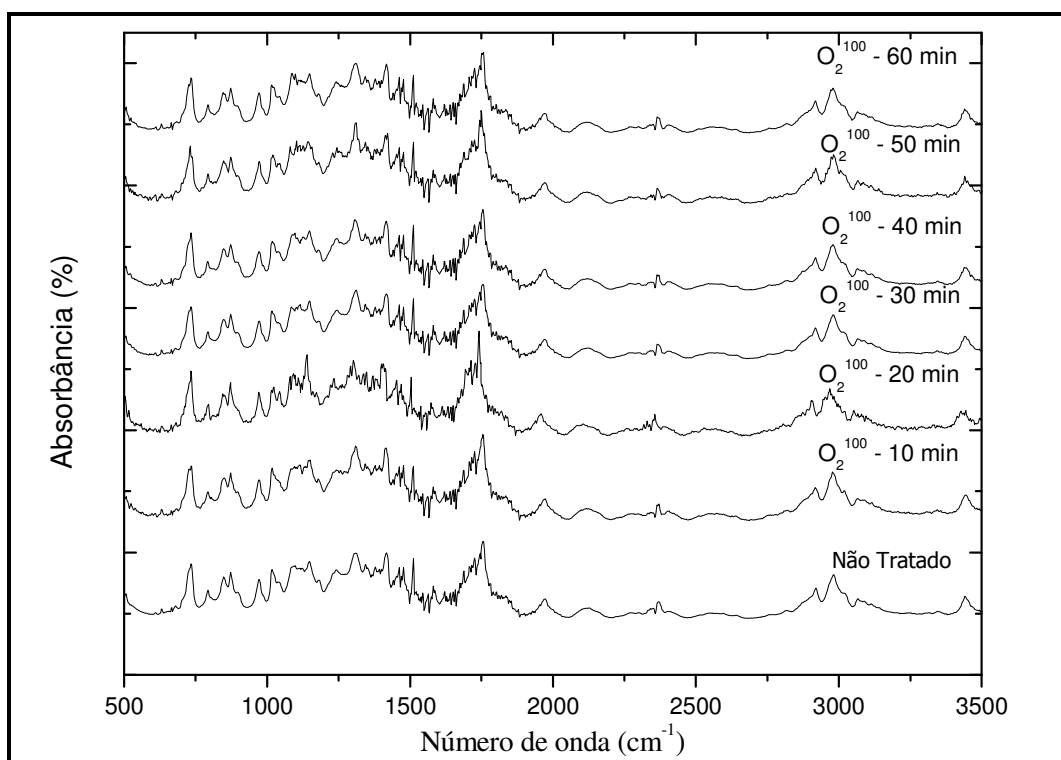


Figura 4.12 – Infravermelho de tecidos de poliéster, tratados com oxigênio, e de amostra não tratada.

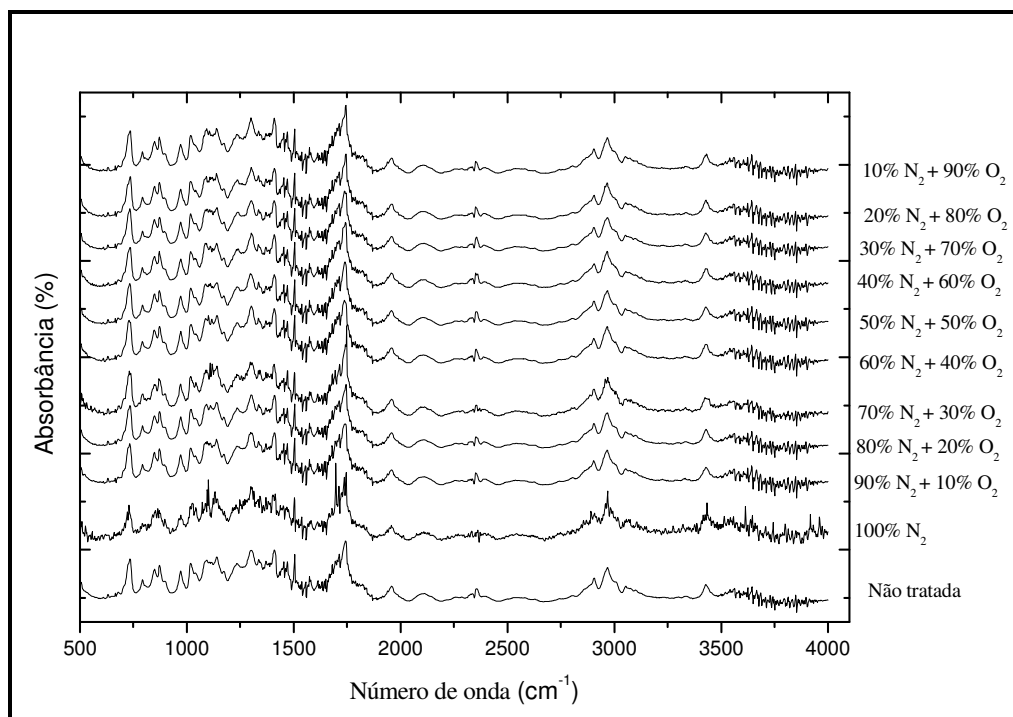


Figura 4.13 – Infravermelho de tecidos de poliéster, tratados com nitrogênio e oxigênio em diferentes concentrações, e da amostra não tratada.

Contudo, afirmar que não ocorreram mudanças químicas na superfície dos filmes tratados pode ser precipitado, pois a técnica de infravermelho por refletância interna não mostra-se eficiente na detecção de alterações em camadas de ordem de grandeza nanométrica, uma vez que, para realizar a análise, o feixe de luz infravermelho penetra a uma profundidade considerada grande quando se deseja estudar variações na referida escala de profundidade. Entretanto, no caso dos resultados ilustrados nas figura de 4.12 – 4.15, torna-se ainda mais impreciso o uso da técnica de ATR, pois como o poliéster é um polímero que já possui em sua estrutura o átomo de oxigênio, qualquer alteração que o tratamento com plasma de oxigênio viesse a ser responsável, seria uma medida muito difícil de detectar com essa análise, devido à presença de oxigênio em camadas mais internas do material.

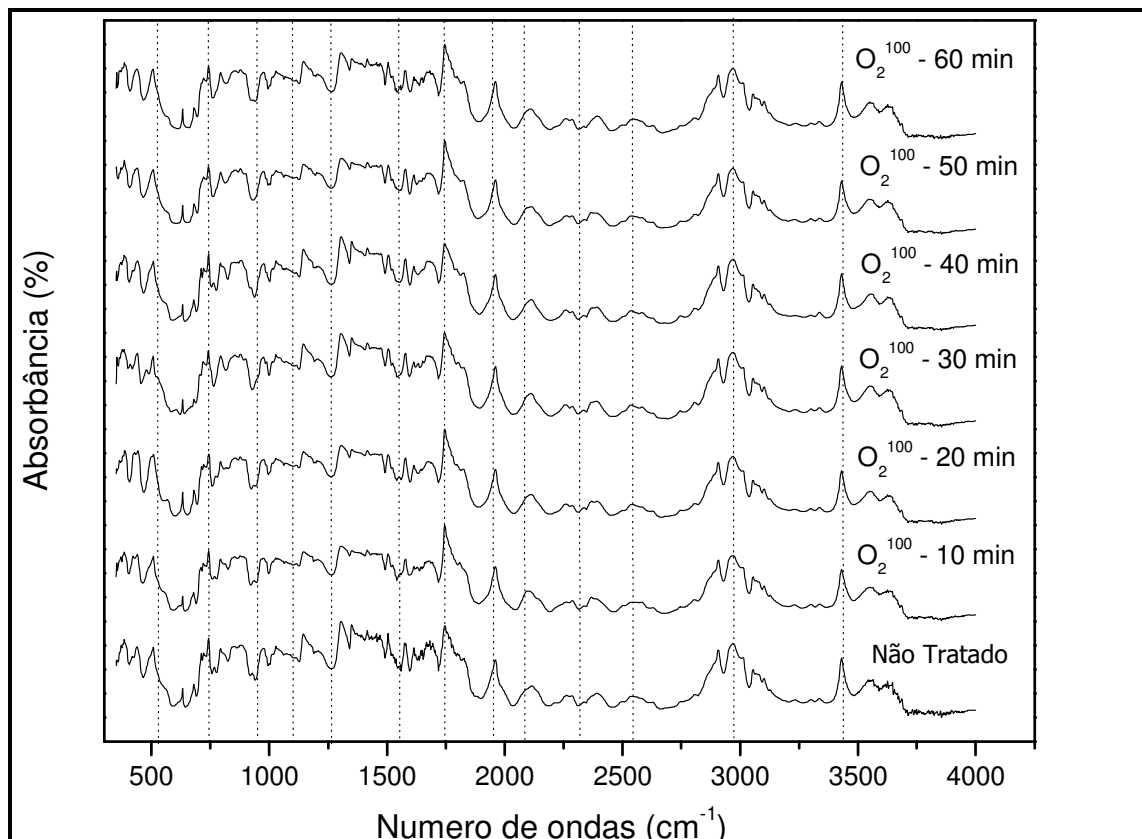


Figura 4.14 – Infravermelho de filmes de poliéster, tratados com oxigênio, e de amostra não tratada.

É importante salientar que mesmo que, o tratamento a plasma tenha contribuído para um aumento na molhabilidade dos filmes de poliéster, o mesmo não alterou a composição química do interior do polímero. Conseqüentemente, pode-se afirmar que não houve alterações das propriedades inerentes a tal polímero, exceto as mudanças superficiais já relatadas.

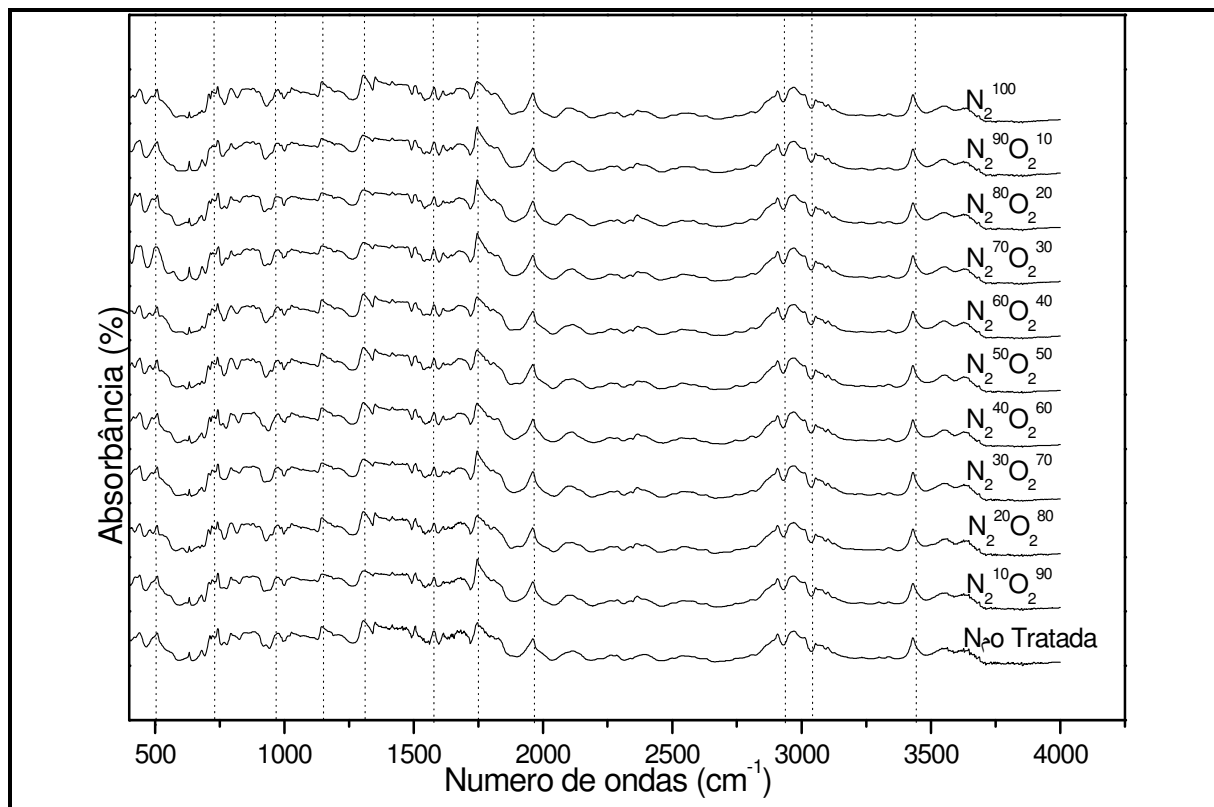


Figura 4.15 – Infravermelho de filmes de poliéster, tratados com nitrogênio e oxigênio em diferentes concentrações, e da amostra não tratada

4.4– ESPECTROSCOPIA RAMAN

As figura 4.16 e 4.17 mostra os resultados de espectroscopia Raman para os tecidos tratados por plasma e da amostra não tratada, para o tratamento com Oxigênio e para as misturas de Nitrogênio e Oxigênio, durante a imersão em plasma. Nas figuras 4.18 e 4.19 tem-se os mesmos resultados, mas para amostras de filmes de poliéster. Como se pode observar, não houve alterações na frequência atribuídas a nenhum dos tratamentos, mas observaram-se mudanças significativas nas intensidades de quase todos os picos da carta de resultados. Isto corrobora com a tese de que o tratamento por plasma induz mudanças químicas na superfície do material, que não haviam sido detectadas pela análise de infravermelho. Tais mudanças caracterizam-se pela variação na energia de ligação de certos grupos funcionais, como é o caso, principalmente, das que ocorrem nas frequências de 1620 cm^{-1} (C=C) e 1730 cm^{-1} (C=O).

Alterações na faixa de frequência de 500 – 1000 cm^{-1} correspondem à mudança na energia de vibração do grupo CHem anéis aromáticos (47).

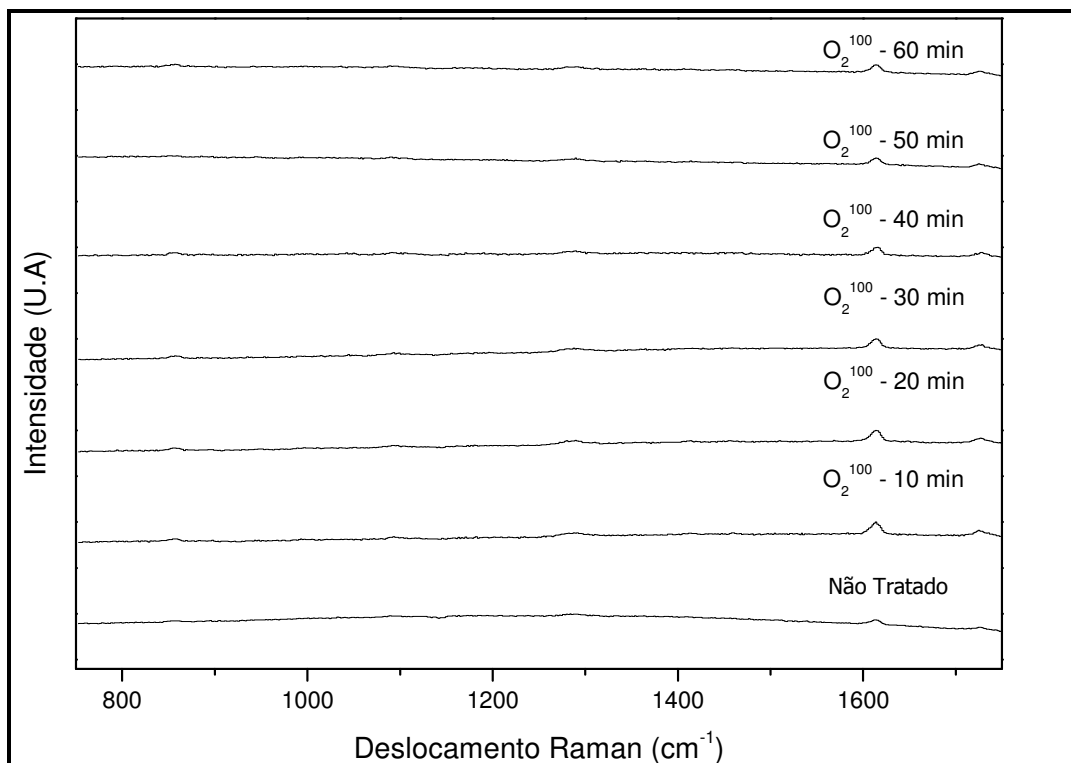


Figura 4.16- Espectros de Raman para os tecidos de poliéster tratados por plasma de oxigênio com diferentes tempos de tratamentos e para a amostra não-tratada

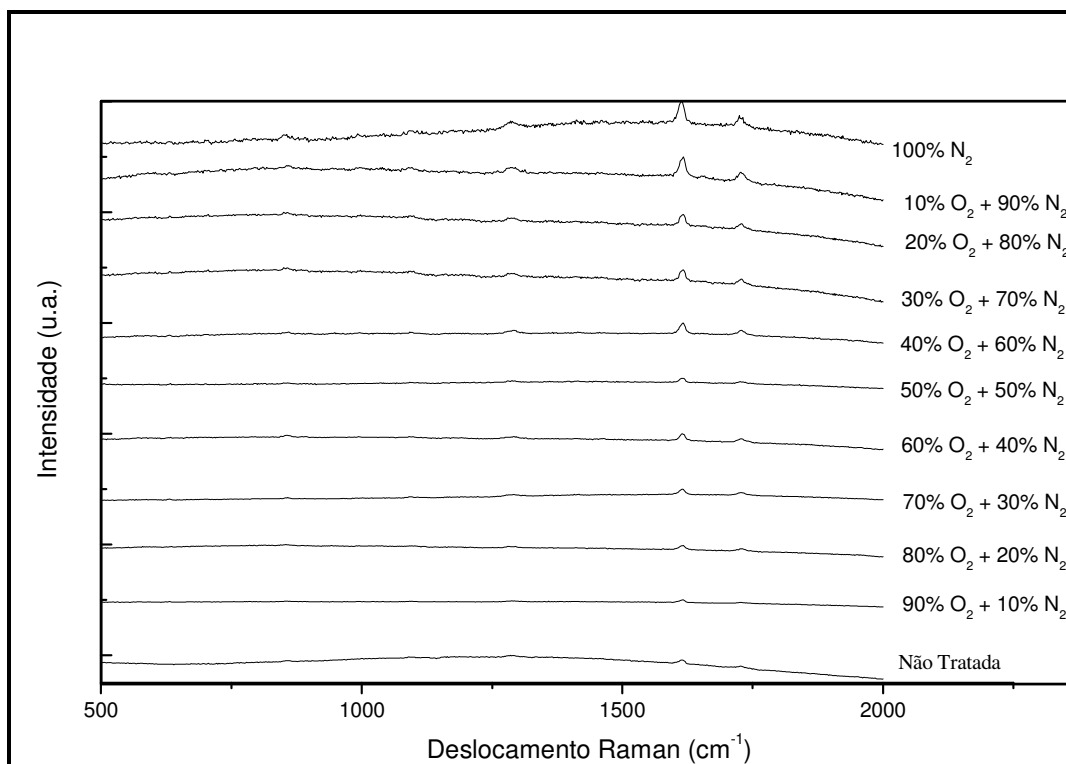


Figura 4.17 - Espectros de Raman para os tecidos de poliéster tratados por plasma de oxigênio e nitrogênio com diferentes porcentagens de nitrogênio na atmosfera gasosa e para a amostra não-tratada.

É importante ressaltar que à medida que se aumenta o tempo de tratamento, é observada uma acentuada diminuição na intensidade dos picos, o que pode ser explicado pela taxa de erosão que o plasma de oxigênio faz da superfície do material, uma vez que essa diminuição de intensidade só foi observada para o tratamento com oxigênio.

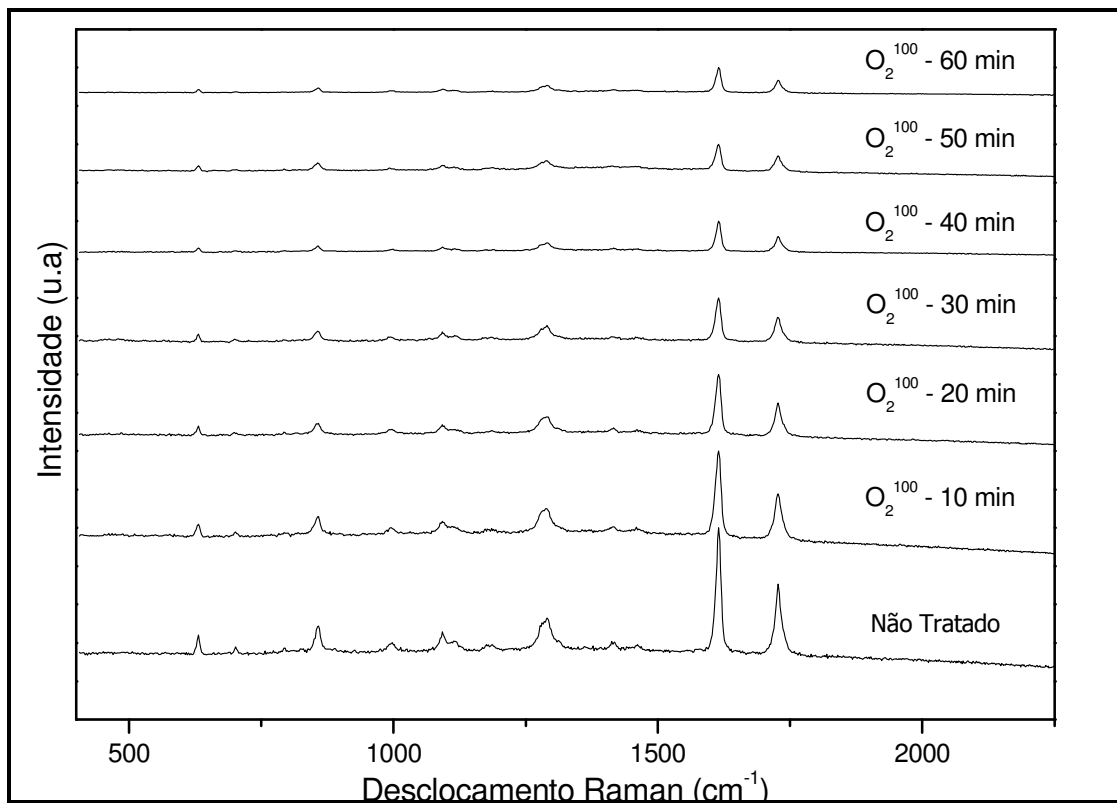


Figura 4.18 - Espectros de Raman para os filmes de poliéster tratados por plasma de oxigênio com diferentes tempos de tratamentos e para a amostra não-tratada.

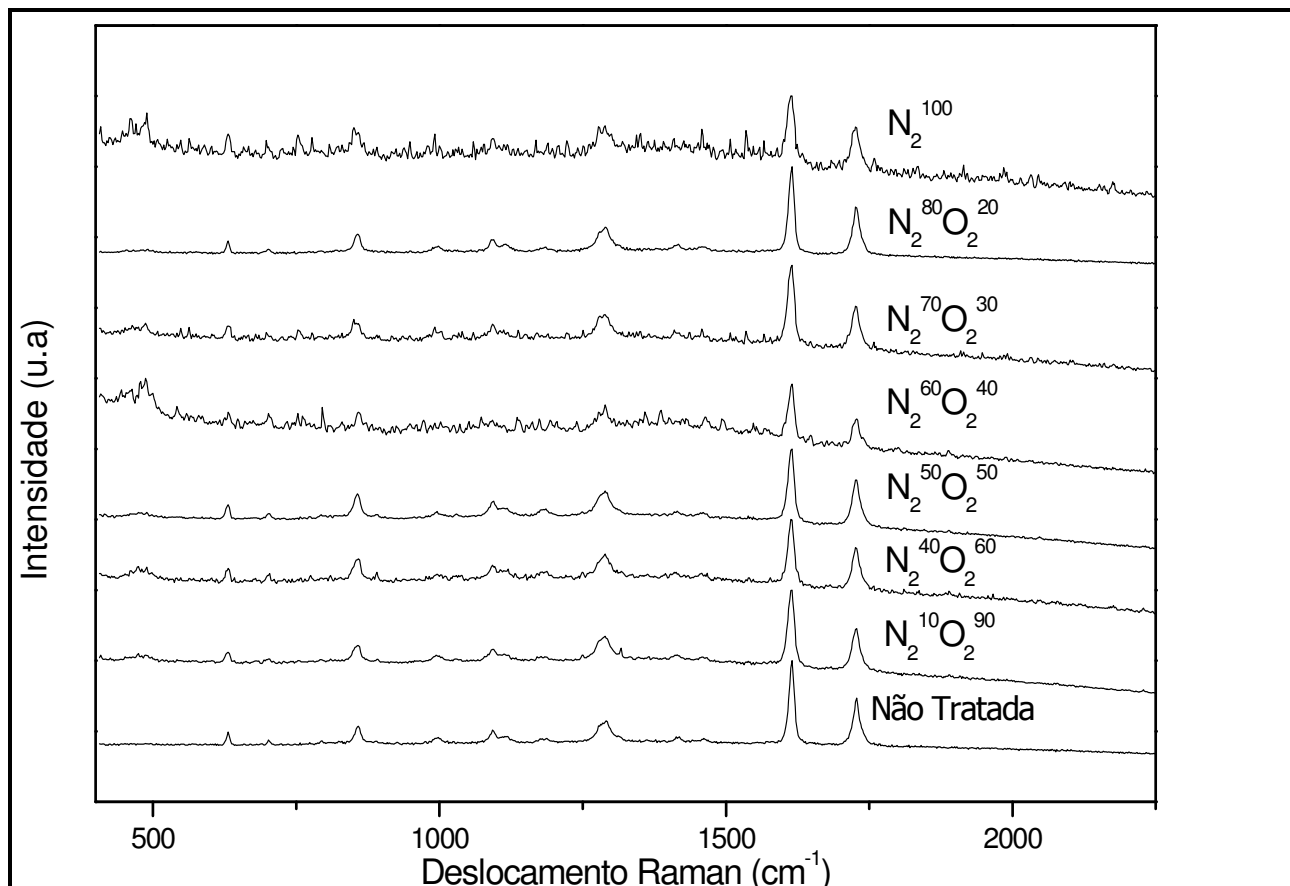


Figura 4.19 - Espectros de Raman para os filmes de poliéster tratados por plasma de oxigênio e nitrogênio com diferentes porcentagens de nitrogênio na atmosfera gasosa e para a amostra não-tratada.

Quando foram analisadas por espectroscopia Raman as amostras tratadas por plasma utilizando a atmosfera gasosa composta por oxigênio e nitrogênio, não foi observada a variação nas intensidades como para o tratamento com oxigênio, (ver figura 4.19), mas nas amostras $N_2^{40}O_2^{60}$, $N_2^{60}O_2^{40}$, N_2^{100} , verificou-se um aumento de intensidade do pico que corresponde à torção do grupo $(CH_2)_n$ que é encontrado na frequência de aproximadamente 500 cm^{-1} . Essa variação pode ser atribuída à maneira como o nitrogênio está situado dentro da estrutura do polímero, situação esta que é desconhecida por não ter sido possível sua detecção na análise de infravermelho.

4.5– MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A figura 4.20, ilustra os valores de rugosidade superficial das amostras tratadas com atmosfera 100% O_2 e com variação do tempo de tratamento. Que houve aumento na

rugosidade das amostras tratadas com plasma, o que pode contribuir para uma maior molhabilidade dos filmes tratados com líquidos polares. Por outro lado foi o responsável pelo aumento da molhabilidade do material quando foi avaliado com um líquido menos polar como no caso da formamida.

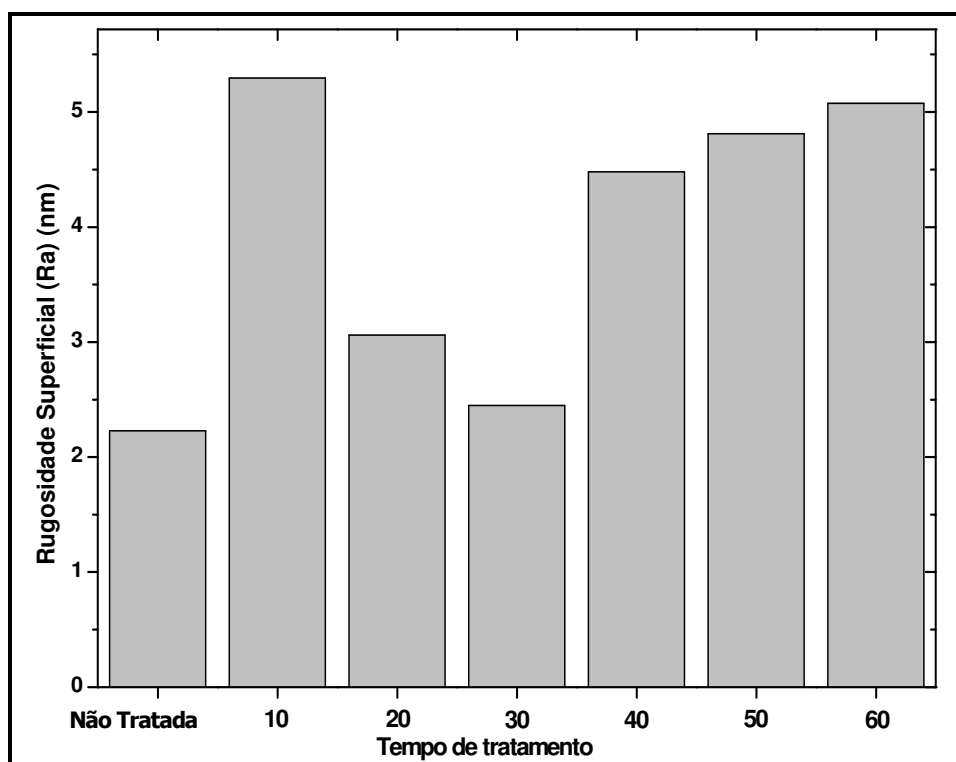


Figura 4.20 - Medidas de rugosidade dos filmes de poliéster tratados por plasma e da amostra não tratada, obtidas através do AFM

Outro resultado interessante é a uniformidade do ataque promovido pelo tratamento a plasma, e isso pode ser visualizado na figura 4.21, para o tratamento usando somente oxigênio. Pode-se visualizar que existe um ciclo no aumento da rugosidade, ou seja, para o tratamento de 10 min nota-se uma rugosidade superficial igual ao tratamento de 60 min, já para os tratamentos de 20 min e 30 min observa-se um decréscimo nessa grandeza, para nos tratamentos de 40 min e 50 min existe um aumento progressivo da rugosidade até chegar aos 60 min de tratamento.

Uma possível explicação para esse efeito é que, para tempos de tratamentos de 10 min, existe uma erosão das áreas amorfas da amostra, pois nessa região os átomos do material encontram-se ligados por uma energia mais baixa do que nas zonas cristalinas e semicristalinas, e, conseqüentemente, encontram-se menos empacotados. Por outro lado, quando o tempo de tratamento

aumenta para 20 min e, em seguida, para 30 min, tem-se uma deposição de espécies do plasma nos filmes em tratamento, uma vez que não existe no plasma espécies com energia suficiente para promover a erosão de átomos do material nas áreas de maiores energias de ligação, e com isso tem-se a deposição de espécies polares na superfície do material. Como consequência dessa deposição, observa-se uma diminuição nos valores de rugosidade. Tornando a aumentar o tempo de tratamento para 40 min, 50 min, e 60 min, observa-se que a erosão de espécies localizadas nas áreas amorfas do material, ou seja, aquela ligada com menores energias, volta a ocorrer gradativamente.

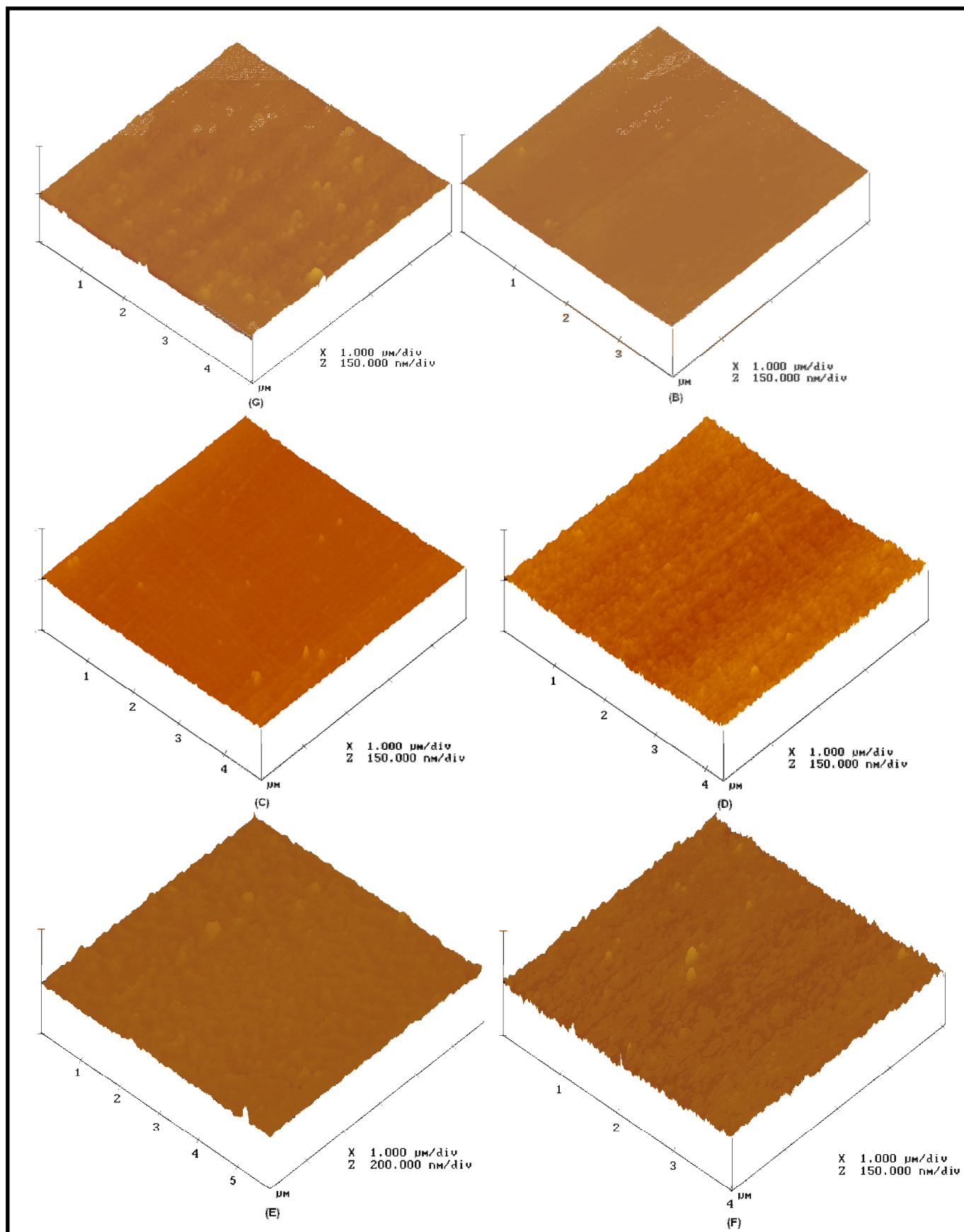


Figura 4.21- Micrografias superficiais obtidos pelo AFM dos filmes de poliéster tratados por plasma na condição (A) Não tratado; (B) O_2^{100} – 20 min; (C) O_2^{100} – 30 min; (D) O_2^{100} – 40 min; (E) O_2^{100} – 50 min; (F) O_2^{100} – 60 min.

Para as medidas de rugosidade das amostras tratadas na atmosfera gasosa composta de N_2 e O_2 , o resultado mostrou-se um tanto quanto surpreendente. Como está mostrado na figura 4.22, pode-se ver uma rugosidade superficial superior a das amostras tratadas por plasma com O_2 .

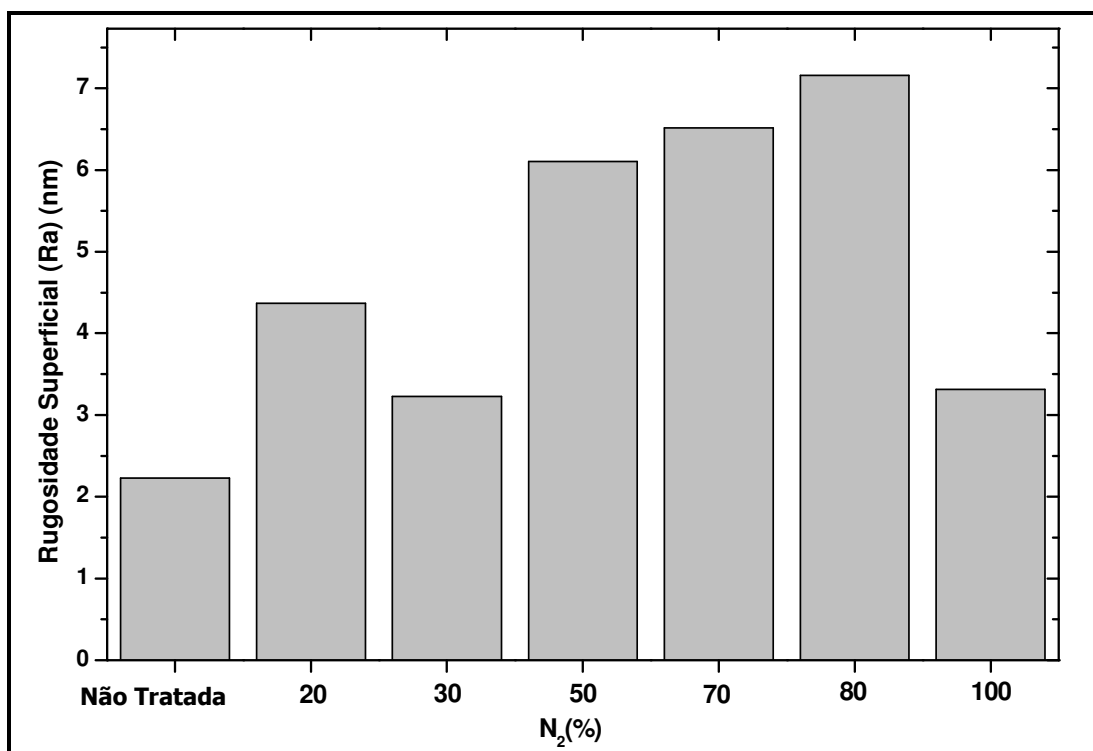


Figura 4.22 - Medidas de rugosidade dos filmes de poliéster tratados por plasma e da amostra não tratada, obtidas através do AFM

Enquanto que no tratamento a plasma usando atmosfera de oxigênio tem-se um ataque uniforme da superfície do material, ao se utilizar uma atmosfera composta de oxigênio e nitrogênio essa uniformidade desaparece e surge um efeito que foi proposto por Suzanne R. Matthues et al. (2004), que trata da erosão das regiões amorfas e semicristalinas, preferencialmente, do material que foi submetido ao tratamento a plasma.

Para essas condições de tratamento, diferentemente das amostras tratadas com O_2 , observa-se que nas atmosferas gasosas com maior quantidade de oxigênio obtinha-se um efeito similar ao tratamento quando se utilizou somente O_2 . Contudo, à medida que se aumenta a quantidade de N_2 na atmosfera gasosa, verifica-se que não existe a fase de

deposição de material sobre os filmes em tratamento, e sim um ataque mais agressivo as zonas amorfas e também as semicristalinas. Mas esse efeito é observado para valores intermediários, visto que as atmosferas gasosas com concentrações de 70% N₂ e 80% N₂, foram as que apresentaram os maiores valores de rugosidade e, conseqüentemente, a maior erosão do material.

Já para as amostras tratadas em concentrações de 100% N₂, verifica-se uma baixa rugosidade, quase similar à amostra não tratada. Observando-se as figuras 4.3 e 4.4, tem-se que essa condição foi a que apresentou um dos melhores resultados em termos de molhabilidade, que deve ser atribuída ao incremento de grupos polares na superfície dos filmes de PET tratados nessa condição.

Esse efeito é atribuído para o tratamento a plasma com oxigênio e nitrogênio, pois como foi afirmado por D'Agostinho (1990), o nitrogênio colocado numa certa quantidade aumenta o potencial energético do oxigênio, garantindo assim um ataque mais intenso da superfície do material que está imerso em plasma (ver figura 4.23). Com isso, tem-se uma degradação maior das áreas que apresentam menor resistência a um ataque físico devido à baixa energia de ligação de suas moléculas. Por outro lado, no tratamento somente com oxigênio, tem-se uma uniformidade no ataque à superfície, porque existe também uma uniformidade na energia responsável pela erosão superficial.

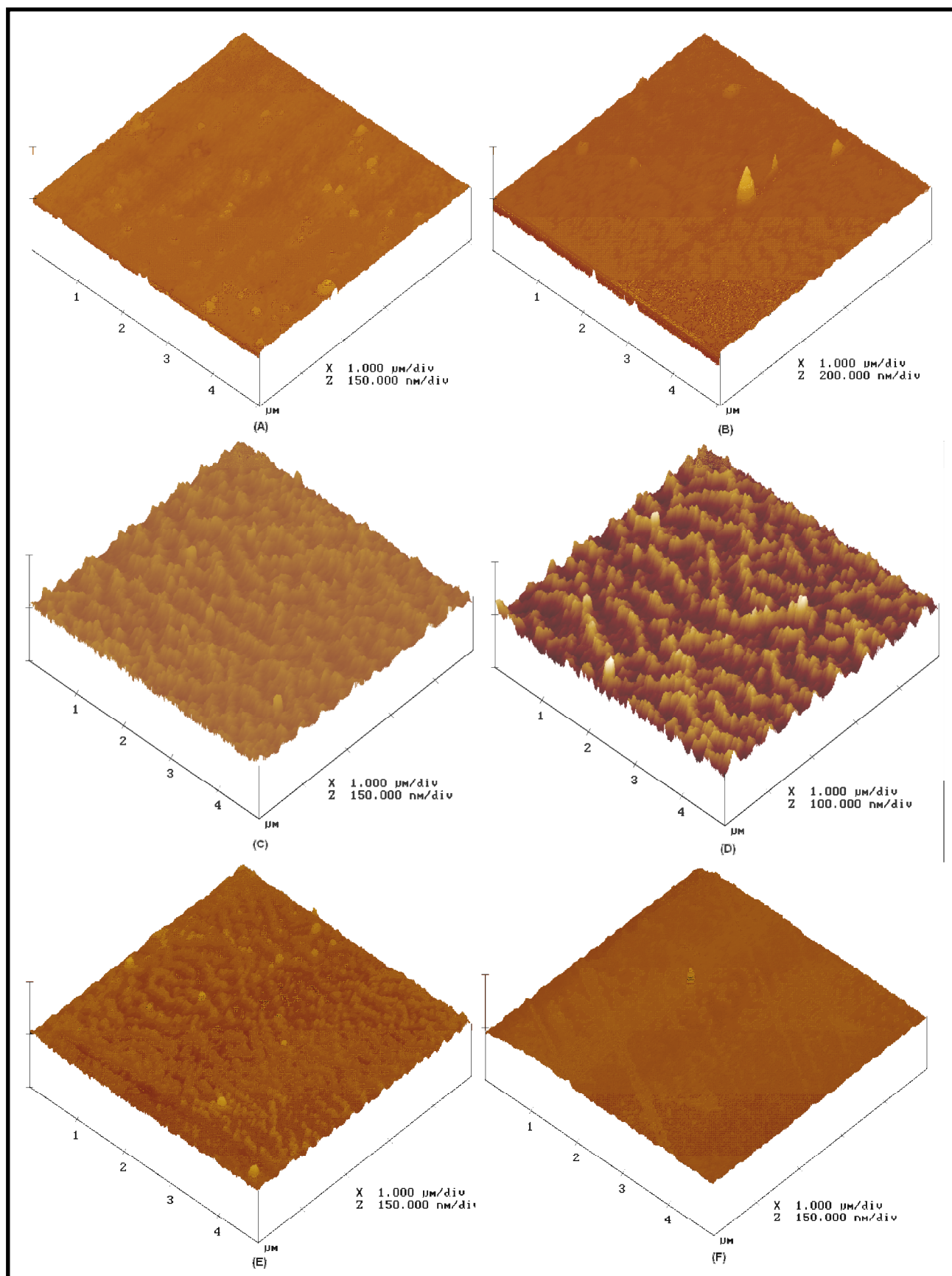


Figura 4.23- Micrografias superficiais obtidas pelo AFM dos filmes de poliéster tratados por plasma na condição (A) não tratado; (B) $O_2^{70}N_2^{30}$; (C) $O_2^{50}N_2^{50}$; (D) $O_2^{30}N_2^{70}$; (E) $O_2^{20}N_2^{80}$; (F) N_2^{100} .

4.6– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Com o objetivo de observar mudanças na morfologia das amostras, as mesmas foram analisadas pelo MEV. Para tanto, enfatizaram-se as amostras que sofreram a avaliação do XPS, pois se queria observar as mudanças físicas e químicas promovidas pelo tratamento a plasma, e também para aquelas que apresentaram mudanças morfológicas acentuadas. Com esses resultados, pode-se explicar se houve o aumento da molhabilidade simplesmente causados pela mudança física (morfológicas), químicas ou ambas.

A seguir encontram-se as micrografias das amostras não tratada, figura 4.24 (a), da amostra tratada durante 10 minutos em plasma de 100% O₂, figura 4.24 (b), amostra tratada por 30 minutos em plasma de O₂, figura 4.24 (c), amostra tratada durante 60 minutos em plasma de O₂, figura 4.24 (d), amostra tratada com 80% N₂ + 20% O₂, figura 4.24 (e), amostra tratada com 30% N₂ + 70% O₂ 10 min, figura 4.24(f).

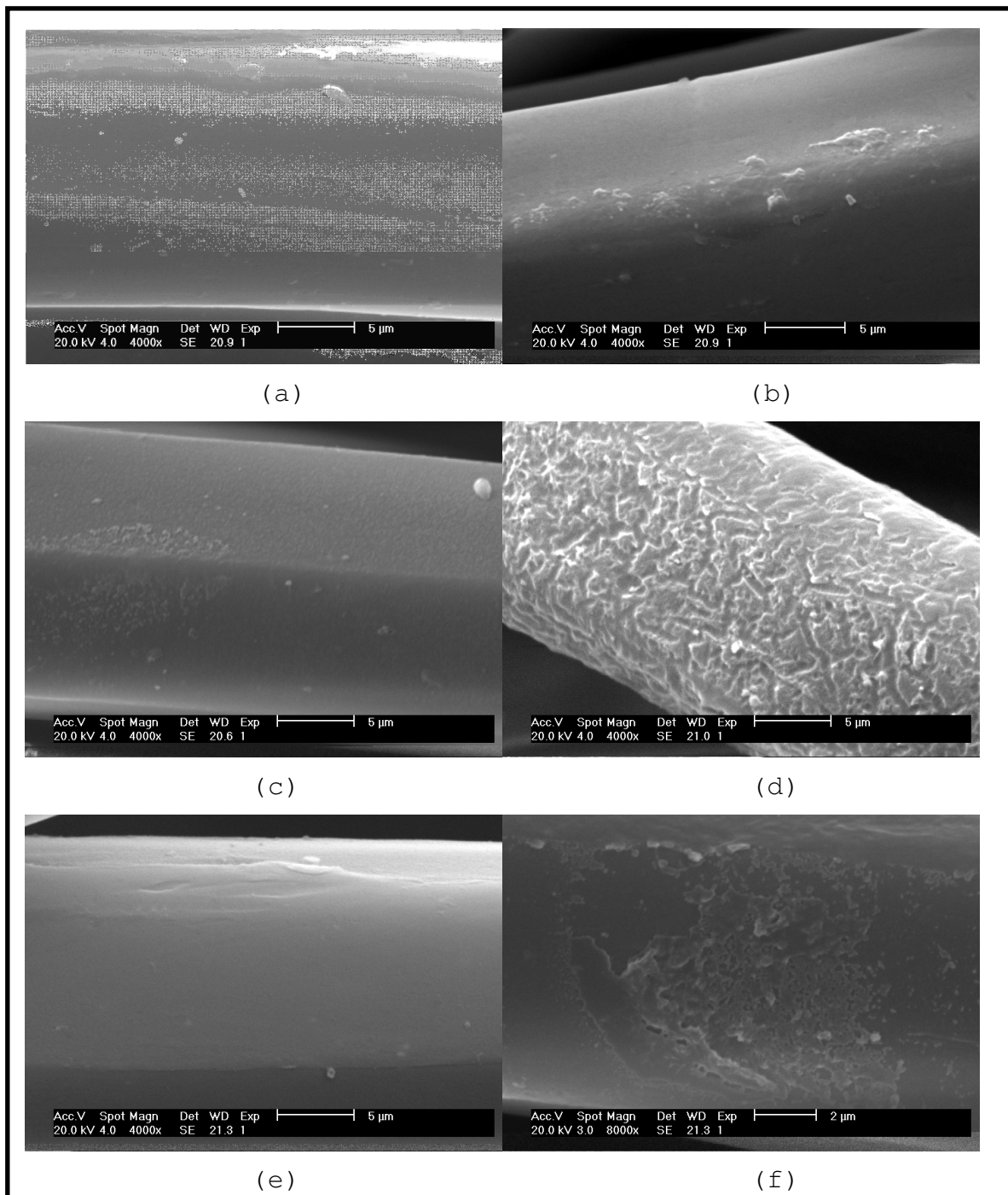


Figura 4.24 – microscopia eletrônica de varredura: (a) amostra não tratada, (b) tratada com 100% O₂ 10 min, (c) tratada com 100% O₂ 30 min, (d) tratada 100% O₂ 60 min, (e) tratada com mistura gasosa de 80% N₂ + 20% O₂ 10 min (f) tratada com mistura gasosa de 30% N₂ + 70% O₂ 10 min.

Ao analisar as micrografias da amostra não-tratada e das amostras tratadas, observar-se, visivelmente, uma mudança física superficial no material tratado com plasma de 100% O₂ durante 60 minutos (figura 4.24 (d)). Essa mudança fica claramente evidenciada pela criação de sulcos que foram formados durante o tratamento a plasma, proporcionando um aumento na

rugosidade da fibra do PET, haja visto, que a fibra não tratada apresenta uma superfície lisa. A rugosidade foi ocasionada pela quebra de cadeias, causadas pelo choque das espécies excitadas encontradas no plasma.

Já para as amostras de tecido tratadas com 100% O₂ durante 10 min (figura 4. 24 (b)) não se observa nenhuma mudança física superficial. Devido, a essa constatação, pode-se dizer que o aumento da molhabilidade, para os materiais em questão, está somente relacionado com a formação dos grupos hidrófilos em suas superfícies, como constatado por análises químicas da superfície. Entretanto, para a amostra tratada com 100% O₂ durante 30 minutos (figura 4.24 (c)), observa-se uma discreta alteração física da superfície do material, que devido sua proporção não deve ter sido um fator predominante no aumento da molhabilidade dos tecidos tratados para esta condição, atribuindo-se assim aos grupos polares formados na superfície das amostras a principal influência na melhora da hidrofiliidade.

Para amostra tratada com 100% O₂ durante 60 minutos, pode-se atribuir o aumento da molhabilidade à criação de grupos hidrófilos tanto quanto à criação dos sulcos. Tal afirmação torna-se explicada através da análise do XPS, que mostra um aumento na quantidade de oxigênio, portanto, criação de grupos hidrófilos. Com a criação dos sulcos, aumenta a área superficial, proporcionando ao líquido maior contato com a superfície ou, ainda, uma maior penetrabilidade no interior da fibra. Juntando esses dois fatores, explica-se o porquê da amostra tratada por 60 minutos apresentar o maior e mais durável efeito de molhabilidade.

As amostras que foram tratadas com mistura gasosa de O₂ + N₂ não mostraram grandes alterações físicas superficiais, mas mesmo assim pode-se observar a formação de uma pequena rugosidade para a amostra 30% N₂ + 70% O₂.

Acredita-se que o aumento na molhabilidade esteja mais ligado à formação dos grupos hidrófilos, causados pelo aumento da quantidade de oxigênio e pela inserção de nitrogênio na superfície.

4.7 – ESPECTROSCOPIA DE FÓTON – ELÉTRONS DE RAIOS - X

As amostras tratadas com 100% O₂, 100% N₂ e mistura gasosa de 70%N₂ +30%O₂ foram analisadas pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), com o objetivo de estudar as mudanças químicas superficiais após o tratamento a plasma. Na tabela 4.3, encontram-se os valores das concentração atômica de carbono, oxigênio e nitrogênio do espectro dos tecidos não-tratados e tratados a plasma. Foram tomadas essas três condições levando-se em consideração que foram as que apresentaram resultados diferenciados diante de todas, como já explicado anteriormente.

Através da caracterização por XPS, pode-se observar uma relação entre a estrutura química superficial e molhabilidade superficial das amostras de PET tratadas pelo plasma.

Tabela 4.1 – Concentração dos elementos químicos encontrados nas amostras tratadas e não tratada pela análise de XPS.

Porcentagem atômica	Não-Tratada	100% O ₂	100% N ₂	70% N ₂ + 30% O ₂
C (%)	73,11	58,27	63,23	63,82
O (%)	26,89	37,51	31,67	30,72
N (%)	0,00	-	0,82	1,72
O/C	0,43	0,64	0,50	0,48
N/C	-	-	0,008	0,027

Fica evidenciado pela tabela 4.1 que todos os tratamentos a plasma levaram a um aumento na concentração do oxigênio, um decréscimo na concentração de carbono e o aparecimento de nitrogênio na superfície do PET para o tratamento 100% N₂ e 70% N₂ + 30%

O₂. Com esses resultados, obtidos pelo XPS, pode-se afirmar que houve a introdução de grupos funcionais polares, causados pelo aumento na quantidade de oxigênio e nitrogênio.

A variação das razões O/C, (Oxigênio/Carbono), e N/C(Nitrogênio/Carbono), com as diferentes condições de tratamento são mostradas nas figuras 4.25 e 4.26, respectivamente. A razão variou de 0.43 a 0.64, para a amostra não tratada e com 100% O₂, respectivamente, indicando um alto nível de grupos funcionais baseados em oxigênio na superfície. Já para a razão N/C verifica-se um aumento na quantidade de N₂, tanto para a amostra tratada com 100% de N₂ quanto para 70% N₂ + 30% O₂. Entretanto, verifica-se que existe maior concentração de N₂ na superfície do tecido tratado com mistura gasosa.

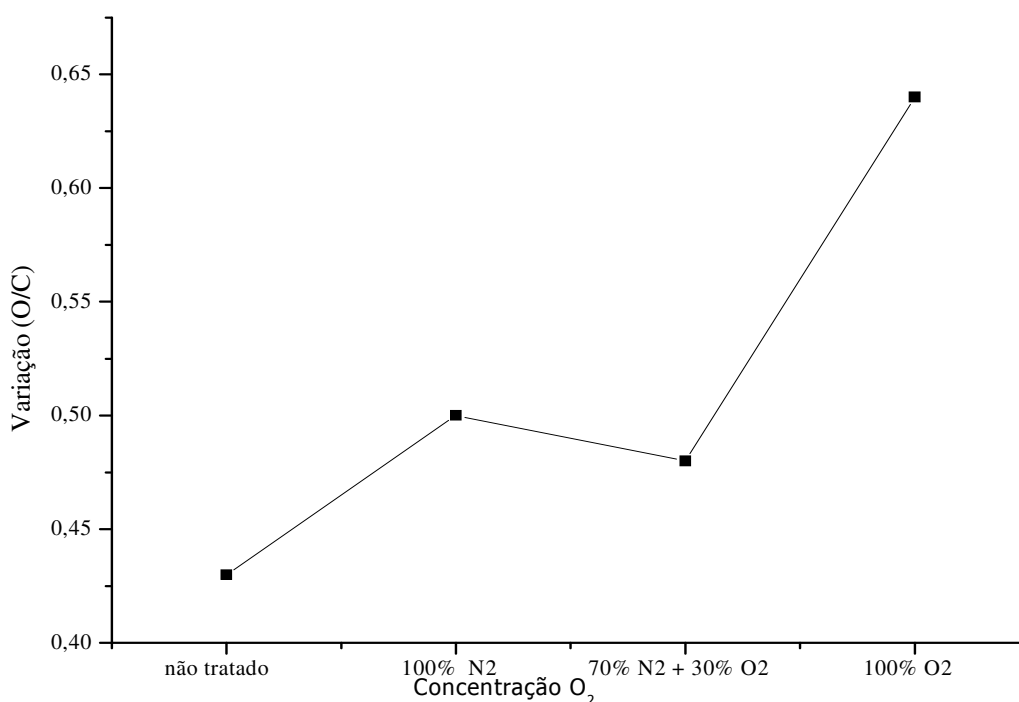


Figura 4.25 – Gráfico ilustrando a razão da concentração de Oxigênio/Carbono nas superfícies das amostras tratadas por plasma.

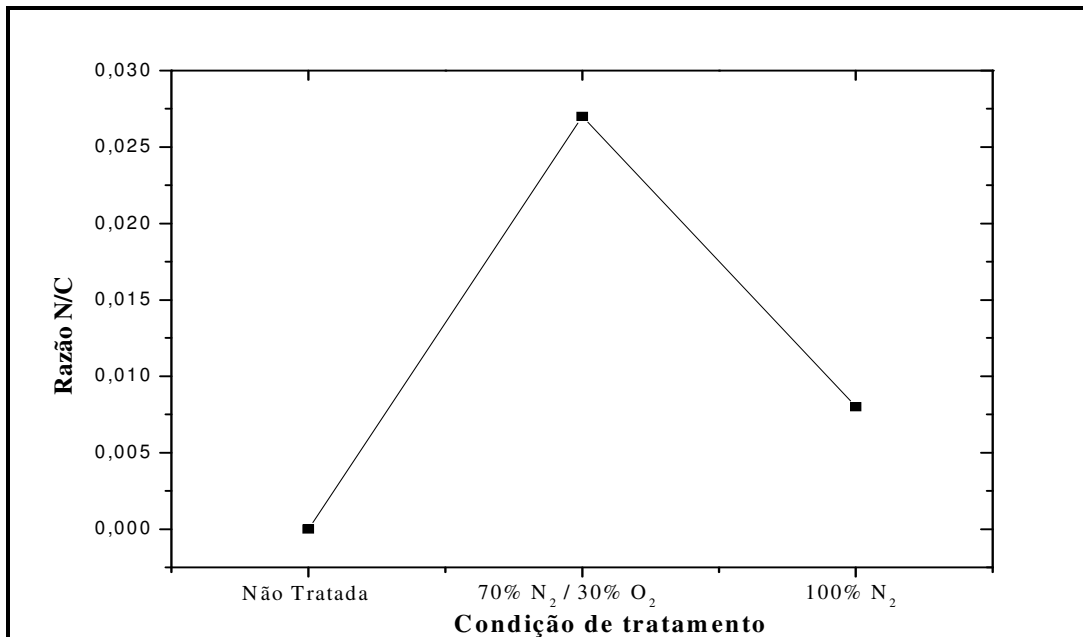


Figura 4.26 – Gráfico ilustrando a razão da concentração de Nitrogênio/Carbono nas superfícies das amostras tratadas por plasma.

Na figura 4.27 estão apresentados os espectros de carbono para as amostras tratadas com 100% O₂ (figura 4.27 (a)), 100% N₂ (figura 4.27 (b)), e 70% N₂ / 30% O₂ (figura 4.27 (c)). Para tanto, foi feita a de-convolução de cada pico para estudar as mudanças relevantes de cada elemento detectado pela análise do XPS.

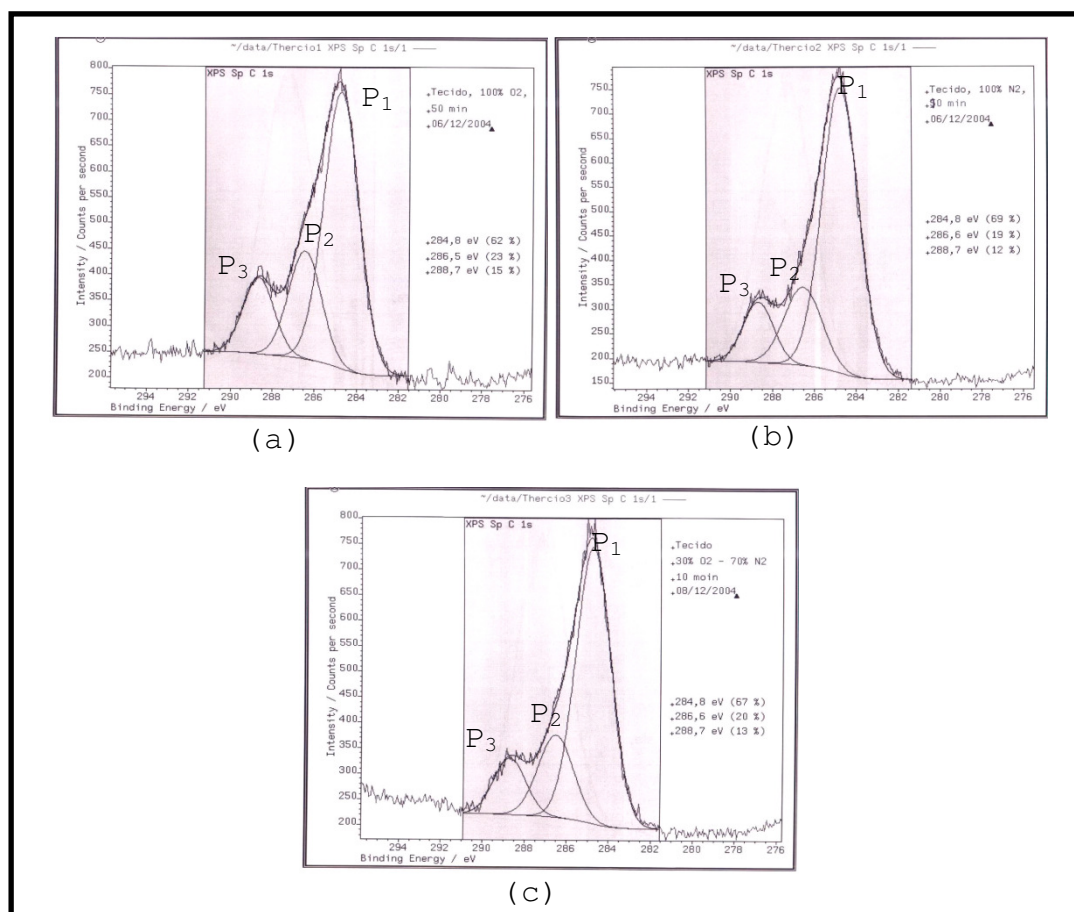


Figura 4.27 –De-convolução do pico de carbono C1s para: (a) amostra tratada com 100% de oxigênio. (b) amostra tratada com 100% N₂.(c) amostra tratada com a mistura 70% N₂/ 30% O₂.

Após a deconvolução do pico C1s, nota-se o aparecimento de 3 componentes com energias de ligação de 284.7, 286.4, e 288.7 eV, para a amostra não tratada. O pico (P1) em 284.7eV corresponde a ligação C-C, o pico (P2) em 286.4 eV representa a ligação C-O e finalmente o pico (P3) a 288.7eV aparece devido a presença do grupo O=C-O na cadeia.

Ao analisar as amostras tratadas, observa-se que não houve a criação de novos picos, mas existiram mudanças nas intensidades destes. Na tabela 4.2, encontram-se os valores referentes à concentração de carbono para cada pico, mostrando as diferenças acima citadas.

Tabela 4.2 – Valor referente à razão atômica do elemento químico carbono para cada tipo de ligação em diferentes condições de tratamento.

Condições de tratamento	Porcentagem Atômica (%)		
	-C-C (~ 284.6)	-C-O- (~ 286.1)	O=C-O (~ 288.7)
Amostra Não Tratada	62.06	20.66	17.28
70% N ₂ + 30 O ₂	43.06	12.74	8.02
100% N ₂	43.57	12.10	7.56
100% O ₂	36.27	13.12	8.88

Pode-se observar na tabela 4.2 que a concentração de grupos ligados ao carbono diminuiu para todos os tratamentos.

Na figuras abaixo estão apresentados os espectros de O1s para as amostras tratadas com 100% O₂ (figura 4.28 (a)), 100% N₂ (figura 4.28 (b)), e 70% N₂ / 30% O₂ (Figura 4.28 (c)).

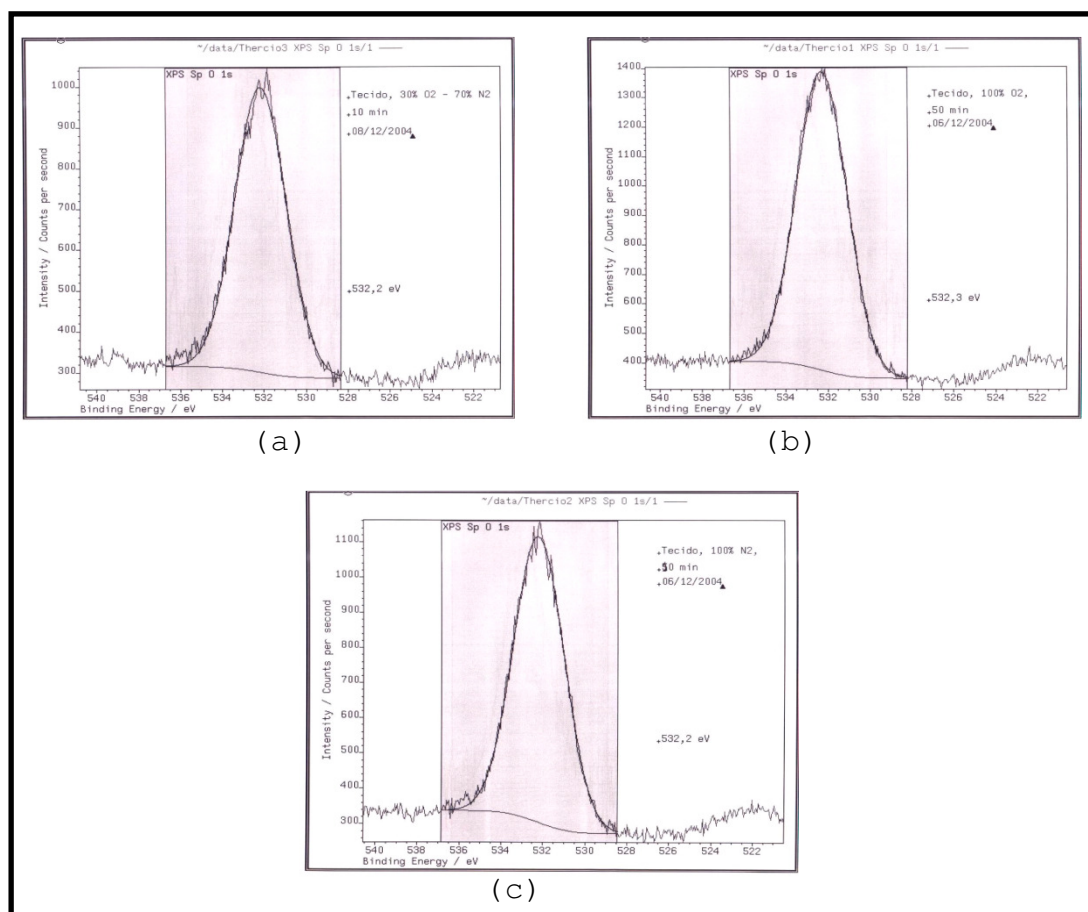


Figura 4.28 – De-convolução do pico de oxigênio O1s para:(a) amostra tratada com 100% O₂. (b) amostra tratada com 100% N₂. (c) amostra tratada com mistura 70% N₂/ 30%O₂.

Como já foi dito, não houve criação de novos picos, apenas diferenças em suas intensidades. Através dos espectros, pode-se notar que a intensidade do pico aumenta para a amostra tratada com 100% O₂, comprovando que existem mais átomos de oxigênio na superfície, com isso o material torna-se mais hidrófilo, uma vez que existe maior possibilidade de criação de grupos hidrófilos sobre a sua superfície, tais como: OH e COOH.

Já para a amostra tratada com mistura de 30% O₂ + 70% N₂, verifica-se a menor intensidade do pico, portanto, não houve muita inserção de átomos de oxigênio, mas existiu a incorporação de nitrogênio em sua superfície. Com a incorporação do nitrogênio, pode ter havido a criação de grupos NH₂ (amino), os quais propiciam também a melhoria na hidrofiliabilidade, uma vez que a água do ambiente interage através da ligação de hidrogênio.

Para a amostra tratada com 100% N₂, observa-se queda na intensidade do pico, em relação a amostra tratada com 100% O₂, porque com o tratamento para a atmosfera gasosa de 100% N₂, como foi analisado para o resultado de ângulo de contato, tem-se a incorporação de grupos hidrofílicos compostos por Nitrogênio, e com isso tem a redução da quantidade de Oxigênio da superfície da amostra.

Finalmente, serão inseridos os espectros referentes ao pico de nitrogênio, somente para as amostras 100% N₂ e 30% O₂ + 70% N₂ (figura 4.29 (a) e figura 4.20 (b), respectivamente).

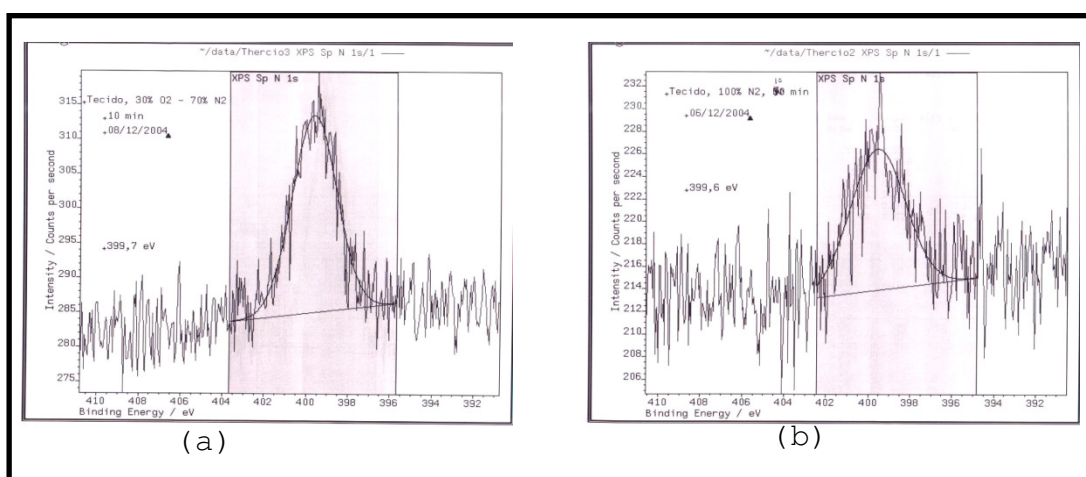


Figura 4.29 – De-convolução do pico de nitrogênio N1s para: (a) amostra tratada com 100% N₂. (b) amostra tratada com mistura 70% N₂ / 30% O₂.

Os espectros referentes ao nitrogênio mostram um pico novo em relação à amostra não tratada, pois esta não tem nitrogênio em sua composição química original. Analisando os espectros, nota-se que para a amostra tratada com a mistura 30% O₂ + 70 N₂, verifica-se uma maior intensidade de pico em relação a amostra tratada com 100% N₂. Com esses resultados, pode-se dizer que tem maior quantidade de nitrogênio a amostra tratada na condição O₂³⁰N₂⁷⁰.

Capítulo 5

Conclusões

6 - CONCLUSÕES

O tratamento a plasma, com qualquer das atmosferas gasosas utilizadas nesse trabalho, foi eficaz para aumentar a molhabilidade de superfície de filmes e tecidos de poliéster.

O oxigênio utilizado como gás precursor do plasma tem como característica o bombardeio da superfície, promovendo assim a quebra de ligações do tipo C-C, C-O e C-H, o que possibilita durante a imersão em plasma a formação de novos grupos químicos na superfície do polímero em tratamento.

Observou-se que o tempo de exposição das amostras ao plasma, interfere nas características da superfície, pois um efeito cíclico ocorre durante o tratamento, ou seja, para tempo de tratamento até 30 min, em plasma de oxigênio, tem o bombardeio das superfícies, promovendo a quebra de cadeias poliméricas. Entretanto, para tempo de tratamento superior a 30 min, ocorre um redeposição das espécies que foram arrancadas do material.

A atmosfera gasosa utilizando mistura de gases como nitrogênio e oxigênio no tratamento a plasma tem algumas particularidades, pois para concentrações de oxigênio maiores que 30%, as características das amostras tratadas foram iguais às amostras tratadas somente com oxigênio. Entretanto, para as concentrações de 30% e 20% de oxigênio, o ataque promovido nas amostras durante a imersão em plasma, mostrou-se seletivo, pois nessas condições tem-se o ataque nas regiões de menores cristalinidade da superfícies polimérica. Com essa mistura na concentração de 30% de oxigênio, nota-se que as espécies de carbono removidas da superfície durante o tratamento por plasma se recombina na atmosfera, e acabam por não serem redepositadas na superfície, uma vez que para amostras tratadas analisadas com o XPS apresenta as menores razões de carbono, e altas concentrações de nitrogênio.

O tratamento a plasma com atmosfera composta somente de Nitrogênio, mostrou como característica principal a deposição de filmes na superfície das amostras, pois o mesmo não

promove alterações de rugosidade nas mesmas. Entretanto, tal filme é formado por pequenas quantidades de nitrogênio. Acredita-se que nessa condição de tratamento tem-se a deposição de nitrogênio nas zonas de menor fator de empacotamento da amostra, uma vez que não se teria energia suficiente para atacar as demais regiões da amostra.

Capítulo 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como futuras proposta de trabalhos destaca-ses:

- Estudo para implantação a nível industrial dessa técnica, uma vez que ficou evidenciado a sua eficácia.
- Utilizar ar atmosférico como atmosfera gasosa para tratamento a plasma de substratos de poliéster.
- Estudo com espectrometria de massa para quantificar o tratamento a plasma e assim ter-se um maior controle do processo.
- Sitematização de outros tipos de substratos como poliamida, viscosa, acrílico, aumentando assim a abrangência do tratamento a plasma na indústria de filmes, fio e tecidos.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves Jr., C. **Nitreção a plasma: fundamentos e aplicações**. Natal: Ed. UFRN, 2001

Barbosa, J. C. P., **Análise por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica das espécies ativas em nitreção iônica e gaiola catódica**, Dissertação de Mestrado, Natal/RN, 2007

Barton, D., et al. Investigating Radio Frequency Plasmas Used for the Modification of Polymer Surfaces. **J. Phys. Chem. B.** v. 103, p. 4423-4430, 1999.

Beake, B. D.; Ling, J. S. G.; Leggett, G. J. Scanning force microscopy investigation of poly(ethylene terephthalate) modified by argon plasma treatment. **J. Mater. Chem.** v. 8, p. 1735–1742, 1998.

Bogaerts, A., et al. Gas discharge plasma and their applications. **Spectrochimica Acta: Part B.** v. 57, p. 609 – 658, 2002.

Caiazza, F.; et al. Eletrode discharge for plasma surface treatment of polymeric materials. **Journal of Materials Processing Technology.** v. 58, p. 96-99, 1996.

Carrino, L.; Maroni, G.; Polini, W. Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion. **Journal of Materials Processing Technology.** v. 121, p. 373-382, 2002.

Costa, T. H. C.; Feitor, M. C.; Alves Jr., C.; Freire, P. B.; Bezerra, C. M. Effects of gas composition during plasma modification of polyester fabrics. **Journal of Materials Processing Technology,** v. 173, p. 40 – 43, 2006.

D'Agostinho, R. **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers**. London: Ed. Academic Press, INC. 1990.

Deshmukh, R. R.; Bhat, N. V. The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films. **Materials Research Innovat,** v. 7 p. 283 – 290, 2003.

Dorai, R.; Kushner, M. J. A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges. **Journal Physics D: applied Physics,** v. 36, p. 666 – 685, 2003.

Drachev, A. I., et al. Low-Frequency Glow Discharge Treatment of Poly(ethylene terephthalate) Films. **High Energy Chemistry**, v. 36, p. 116–120, 2002.

Fantz, U., et al. **Spectroscopy – a powerful diagnostic tool in source development**. Nucl.Fusion 46, S297 – S306, 2006.

Ferrante, D.; Iannace, S.; Monetta, T. Mechanical strength of cold plasma treated PET fibers. **Journal Of Materials Science**. v. 34, p. 175– 179, 1999.

Ferrero, F.; Wettability measurements on plasma treated synthetic fabrics by capillary rise method, **Polymer Testing**, v. 22, p. 571-578, 2003.

Fowkes, F. M. Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determinations of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. **Journal Physics Chemistry**, v. 66, p. 1863 – 1866, 1962.

Friedrich, J.; Loeschke, I.; Frommelt, H. Ageing and degradation of Poly(ethylene terephthalate) in an oxygen plasma. **Polymer Degradation and Stability**.v. 31, p. 97-114 1991.

Grant, J. L.; Dunn, D. S.; McClure, D.J. Argon and oxygen sputter etching of polystyrene, polypropylene, and poly(ethylene terephthalate) thin films. **Journal Vacuum Science Technology A**, v. 6, p 2213 – 2220, 1988.

Gril, A. **Cold plasma in materials fabrication**. New York: IEEE Press, 1994

Guillen, J. G. **Fibras de poliéster.2ª ed**. Universidade Politécnica da Catalunha, Terrassa, 1991.

Gupta, B., et al. Surface Modification of Polyester Films by RF Plasma. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 78, p. 1083 – 1091, 2000.

Hugon, R., Henrion, G. and Fabry, M. **Diagnostics of a DC pulsed-plasma-assisted nitriding process**. Surf.Coat.Technol. 59, 82-85, 1993.

Hwang, Y. J. **Characterization of Atmospheric Pressure Plasma Interactions with Textile/Polymer Substrates**. Faculty of North Carolina State University, 2003.186f. tese (doutorado)

Inagaki, N., et al. Surface Characterization of Plasma-Modified Poly(ethylene terephthalate) Film Surfaces. **Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 3727–3740, 2004.

Inagaki, N., et al. Surface modification of PET films by pulsed argon plasma. **Journal of Applied Polymer Science**.v. 85, p. 2845-2852, 2002.

Jahagirdar, C. J.; Tiwari, L. B. Study of Plasma Polymerization of Dichloromethane on Cotton and Polyester Fabrics.**Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, p. 2014–2021, 2004

Jie-Rong, C.; Xue-Yan, W. Tomiji, W. Wettability of Poly(ethylene Terephthalate) Film Treated with Low-Temperature Plasma and Their Surface Analysis by ESCA. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 1327 – 1333, 1999

Kersten H., SDeutsch, H., Teffen, H., Kroesen, G.M.W. And Hipler, R. **The energy balance at substrate surfaces during plasma processing**, Vacuum, 63, 385-431, 1997.

Laurens, P.; Petit, S.; Arefi-Khonsari, F. Study of PET Surfaces After Laser or Plasma Treatment: Surface Modifications and Adhesion Properties Towards Al Deposition. **Plasmas and Polymers**. v. 8, p. 281-295, 2003.

Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J. **Principles of plasma discharges and materials processing**.New York, Ed. Wiley, 1994.

M. Katoh, at al., **Differences between effects of ions in plasma on the edge surface of carbon material and those on the basal surface**, Surface and Coatings Technology, 92, 3, 230-234, 1997

Massines F., et al. Luminescence of plasma-treated polymer surfaces: a tool for investigating surface modifications. **Journal Physics D: applied Physics**, v. 26, p. 493 – 495, 1993.

Matthews, S. R., et al. Investigation into Etching Mechanism of Polyethylene Terephthalate (PET) Films Treated in Helium and Oxygenated-Helium Atmospheric Plasmas. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 94, p. 2383–2389, 2004.

Negulescu, I. I., et al. Characterizing Polyester Fabrics Treated in Electrical Discharges of Radio-Frequency Plasma. **Textile Research Journal**.v. 70, p. 1-7, 2000.

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

Nitschke, M.; Meichsner, J. Low-Pressure Plasma Polymer Modification from the FTIR Point of View. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 381– 390, 1997.

Poletti, G.; et al. Cold plasma treatment of PET fabrics: AFM surface morphology characterization. **Applied Surface Science**. v. 219, p. 311-316, 2003.

Temmerman, E., et al. Surface modification with a remote atmospheric pressure plasma: dc glow discharge and surface streamer regime. **Journal Physics D: applied Physics**, v. 38, p. 505 – 509, 2005

Titov, V. A. et al. The Treatment of Textile Materials in Air Plasma. **High Energy Chemistry**, V. 36, p. 121 – 125, 2002

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](#)