



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DA MOLHABILIDADE DE TECIDOS 100% POLIÉSTER TRATADOS EM PLASMA N₂/O₂ E O₂ EM FUNÇÃO DO SEU ENVELHECIMENTO NATURAL

Michelle Cequeira Feitor, Eng^a. Têxtil.

Orientador:

Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior

Co-Orientador:

Prof. Dr. Clovis de Medeiros Bezerra

Junho de 2006
Natal-RN

Michelle Cequeira Feitor

**ESTUDO DA MOLHABILIDADE DE TECIDOS 100% POLIÉSTER TRATADOS EM
PLASMA N₂/O₂ E O₂ EM FUNÇÃO DO SEU ENVELHECIMENTO NATURAL.**

Dissertação de Mestrado
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 mestre.

NATAL – RN

Junho, 2006

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

Feitor, Michelle Cequeira.

Estudo da molhabilidade de tecidos 100% poliéster tratados em plasma N_2/O_2 em função do seu envelhecimento natural / Michelle Cequeira Feitor. – Natal, RN, 2006.

105 f.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior.

Co-Orientador: Clovis de Medeiros Bezerra.

Dissertação (Mestrado) – 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. Engenharia de materiais – Dissertação. 2. Plasma – Dissertação. 3. Poliéster - Dissertação. 4. Molhabilidade - Dissertação. I. Alves Júnior, Clodomiro. II. Bezerra, Clovis de Medeiros. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título

RN/UF/BCZM

CDU 620.1(043.3)

DEDICATÓRIA

À meus pais Maria e Carlos, meu irmão Carlos David, tia Bela, tio Zelo e tia Graça, meus avós materno Luisa e José (in memoriam), aos avós paternos Amélia e Carlos e ao meu namorado Thércio, pelo carinho, apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A Deus pela condução na realização deste trabalho.
- ✓ Ao professor Dr. Clodomiro Alves Júnior pela confiança, incentivo, dedicação e orientação para elaboração e desenvolvimento deste trabalho.
- ✓ Ao professor Dr. Clovis de Medeiros Bezerra pela orientação.
- ✓ Aos professores Dr^a. Márcia Rodrigues e Dr. José Luis, por colaborarem de forma esclarecedora em varias ocasiões.
- ✓ Ao professor Pedro Nascente (UFScar) pelas valiosas análises de XPS.
- ✓ A todos os professores do PPGCEM pelos ensinamentos transmitidos.
- ✓ Aos amigos do LabPlasma pelo apoio e ajuda na realização desse trabalho.
- ✓ A Thércio pela companhia durante toda a trajetória, ajudando com seus conselhos e mantendo a sua paciência nos momentos mais críticos.
- ✓ A Tia Bela pelo incentivo e conselhos.
- ✓ A Juliana Katherine Rego pelo incentivo e crédito.
- ✓ Agradeço a meus familiares, principalmente meus pais e meu irmão que sempre me incentivaram, em todos os momentos.
- ✓ A minha avó Amélia e avô Carlos que mesmo estando longe sempre acreditaram em mim.
- ✓ A Artejose pela análise do MEV.
- ✓ Aos projetos CTPETRO-INFRA I e FINEP/LIEM pela análise do MEV
- ✓ A todos aqueles que contribuíram com idéias e não foram nominalmente citados, meu agradecimento e reconhecimento.

"São fúteis e cheias de erros as ciências que não nasceram da experimentação, mãe de todo conhecimento."

(Leonardo da Vinci)

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 do tecido 100% Poliéster. 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. Para os tratamentos com plasma de oxigênio puro utilizaram-se diferentes tempos de tratamento: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Para os tratamentos com plasma de N₂ – O₂, fixou-se o tempo de tratamento em 10 minutos e variaram-se as concentrações de N₂ entre 10% - 90%. Através do teste de capilaridade (arraste vertical) foi observada a melhora na hidrofiliabilidade do tecido, bem como a influência da ação do tempo sobre o tratamento superficial e sua consequência frente à molhabilidade. A criação de grupos funcionais na camada superficial foi investigada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A topografia foi observada por microscopia de varredura eletrônica (MEV).

Abstract

This work reports the influence of the poly (ethylene terephthalate) textile surface modification by plasmas of O₂ and mixtures (N₂ + O₂), on their physical and chemical properties. 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. Other parameters, such as working gas composition and treatment time, were modified as the following: to the O₂ plasma modified samples only the treatment time was changed (10, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes). To the plasma with O₂ and N₂ only the chemical concentrations were changed. Through Capillary tests (vertical) an increase in textile wettability was observed as well as its influence on aging time and its consequence on wettability. The surface functional groups created after plasma treatments were investigated using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The surface topography was examined by scanning electron microscope (SEM).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fluxograma da produção do filamento de poliéster.....	27
Figura 2.2 - Estrutura da cadeia celulósica.....	29
Figura 2.3 - Visão geral esquemático do processo básico a plasma em descargas luminescentes.....	33
Figura 2.4 - Formação de radicais e funcionalização em PET pelo tratamento a plasma de hélio: (a) Posição 1, (b) Posição 2, (c) Posição 3, (d) Posição 4, (e) Posição 5 e (f) Posição 6.....	39
Figura 2.4. Modelo da mobilidade molecular sobre a superfície polimérica segundo Yasuda (43).....	43
Figura 3.1 - Desenho esquemático do reator a plasma utilizado para os tratamentos das tiras de tecido 100% poliéster.....	55
Figura 3.2 - Equipamento de plasma utilizado para promover modificações nos filmes de poliéster.....	56
Figura 3.3 – Reator a plasma no momento em que as tiras de tecido estavam sendo tratadas.....	59
Figura 3.4 - Fluxograma ilustrativo das análises de caracterização dos tecidos tratados e não-tratados.....	60
Figura 3.5 – Aparato experimental utilizado para fazer as análises de hidrofiliidade (Arraste Vertical).....	61
Figura 4.1 – Estudo do arraste vertical da amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento, logo após o tratamento.....	64
Figura 4.2 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento, após 1 mês de tratamento.....	65
Figura 4.3 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento, após 2 meses de tratamento.....	66
Figura 4.4 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento, após 1 ano de tratamento.....	67
Figura 4.5 - Velocidade inicial das amostras tratadas com plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento.....	70
Figura 4.6 – Velocidade final das amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento.....	71

Figura 4.7 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, após o tratamento.....	73
Figura 4.8 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, após 1 mês de tratamento.....	74
Figura 4.9 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, após 2 meses de tratamento.....	75
Figura 4.10 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, após 1 ano de tratamento.....	76
Figura 4.11 - Velocidade inicial das amostras tratadas com diferentes misturas gasosas.....	78
Figura 4.12 - Velocidade final das amostras tratadas com diferentes misturas gasosas.....	79
Figura 4.13 – Gráfico ilustrando a variação oxigênio/carbono.....	82
Figura 4.14 – Gráfico ilustrando a variação nitrogênio/carbono.....	82
Figura 4.15 – De-convolução do pico de carbono C1s para amostra tratada com 100% de oxigênio.....	83
Figura 4.16 – De-convolução do pico de carbono C1s para amostra tratada com 100% nitrogênio.....	84
Figura 4.17 – De-convolução do pico de carbono C1s para amostra tratada com a mistura 70% N ₂ /30% O ₂	85
Figura 4.18 – De-convolução do pico de oxigênio O1s para a amostra tratada com 100% O ₂	86
Figura 4.19 – De-convolução do pico de oxigênio O1s para a amostra tratada com 100% N ₂	87
Figura 4.20 – De-convolução do pico de oxigênio O1s para a amostra tratada com mistura 70% N ₂ /30%O ₂	88
Figura 4.21 – De-convolução do pico de nitrogênio N1s para a amostra tratada com 100% N ₂	89
Figura 4.22 – De-convolução do pico de nitrogênio N1s para a amostra tratada com mistura 70% N ₂ /30%O ₂	90
Figura 4.23 – microscopia eletrônica de varredura da amostra não tratada.....	91
Figura 4.24 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada com 100% O ₂ 10 min.....	92
Figura 4.25 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada com 100% O ₂ 30 min.....	92
Figura 4.26 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada 100% O ₂ 60 min.....	93

Figura 4.27 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada com mistura gasosa de 80% N ₂ + 20% O ₂ 10 min.....	93
Figura 4.28 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada com mistura gasosa de 30% N ₂ + 70% O ₂ 10 min.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Condições de tratamento utilizado durante os tratamentos a plasma.....	57
Tabela 3.2 – Composição da atmosfera gasosa, durante o tratamento a plasma dos filmes de poliéster com tempo fixo em 10 min.....	57
Tabela 3.3 – Parâmetros que se mantiveram fixos durante a imersão em plasma.....	58
Tabela 4.1 – Valores das velocidades $v(t)$ inicial e final para as amostras tratadas.....	69
Tabela 4.2 – Valores da velocidade inicial e final para as amostras tratadas com mistura	77
Tabela 4.3 – Concentração dos elementos químicos encontrados nas amostras tratadas e não tratada pela análise de XPS.....	81
Tabela 4.4 – Valor referente à razão atômica do elemento químico carbono para cada tipo de ligação em diferentes condições de tratamento.....	86

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS.

O ₂	-	Oxigênio
N ₂	-	Nitrogênio
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
XPS	-	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X
°C	-	Graus Celsius
I.C.I.	-	Imperial Chemical Industries Ltd
PET	-	Polietileno tereftálico
-OH	-	Hidroxilas
-CH ₂ -	-	Meteno
-COO-	-	Carbonila
K	-	Kelvin
LTE	-	Equilíbrio térmico local
D.C.	-	Corrente contínua
R.F.	-	Rádio Freqüência
Non-LTE	-	Não Equilíbrio térmico local
Pa	-	Pascal
ICP	-	Plasma de corpo indutivo
MIP	-	Plasma induzido por microondas
etching	-	Erosão
MW	-	Microondas
e ⁻	-	Elétron
Ar ⁰	-	Átomo de Argônio no estado fundamental
Ar ⁺	-	Átomo de argônio ionizado
M ⁰	-	Átomo do material no estado fundamental
M ⁺	-	Átomo do material ionizado
<i>h</i>	-	Constante de Planck
<i>v</i>	-	Freqüência
T _g	-	Temperatura de Transição Vítrea
NH ₃	-	Amida
C-C	-	Ligação Carbono-Carbono
CO	-	Oxido de Carbono
CO ₂	-	Dióxido de Carbono

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	-	Etileno
ΔP	-	Diferença de pressão
P_c	-	Pressão hidrostática
P_h	-	Tensão interfacial entre líquido-vapor
g	-	Aceleração da gravidade
ρ	-	Densidade
h	-	Altura
L_c	-	Altura da Coluna
R	-	Raio
γ	-	Tensão superficial
cm	-	Centímetro
mm	-	milimetro
mbar	-	Milibar
m^2	-	Metro quadrado
ml	-	Mililitro
V	-	Tensão
A	-	Ampere
Cm^3/min	-	Centímetro cúbico por minuto
min	-	minuto
eV	-	Eletron-volts
Al	-	Alumínio
$K\alpha$	-	Nível de excitação
KE	-	Energia Cinética
$h\nu$	-	Energia do fóton
EB	-	Energia de ligação
Φ_{sp}	-	Função de trabalho do espectrômetro
H	-	Hidrogênio
Torr	-	Torr
Mg	-	Magnésio
EDX	-	Detector de energia dispersiva
s	-	Segundo
t	-	Tempo
S	-	Altura atingida pelo liquido

dS	-	Derivada do espaço
dt	-	Derivada do tempo
Cm/s	-	Centímetro por segundo
O1	-	Pico 1 do oxigênio
C1	-	Pico 1 do Carbono
O1s/C1S	-	Razão dos picos O1 por C1
N1s/C1s	-	Razão dos picos N1 por C1

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	17
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 – POLIÉSTER	22
2.1.1 - Histórico	22
2.1.2 - Natureza Química e Processo de Manufatura	24
2.1.3 - Propriedades química e física das fibras	27
2.2 - PLASMA	29
2.2.1 – Classificação do plasma	29
2.2.1.1 - Corrente direta (d.c.) descargas luminescentes	32
2.3 - INTERAÇÃO PLASMA-SUPERFÍCIE POLIMÉRICA	33
2.3.1 – Envelhecimento	42
2.4 – MOLHABILIDADE E ESPALHAMENTO (WICKING) EM TECIDOS	44
2.4.1 – Capilaridade	45
2.4.2 - Tipos de testes para determinar o espalhamento	47
2.4.2.1 - Arraste vertical	48
2.5 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X	50
2.6 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	51
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 - MATERIAIS	54
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DO TECIDO APÓS O TRATAMENTO.	60
3.2.1 - Hidrofilidade	60
3.2.2 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (xps)	61
3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 - ESTUDO DA HIDROFILIDADE PARA AS AMOSTRAS TRATADAS COM 100% DE O ₂ .	64
4.2 - ESTUDO DA HIDROFILIDADE PARA A MISTURA GASOSA N ₂ + O ₂	73
4.3 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X	81
4.4 - MICROSCOPIA DE VARREDURA ELETRÔNICA (MEV)	92
5 - CONCLUSÕES	98
REFERENCIAS	100

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, para adaptá-los a aplicações específicas. O uso desta técnica é bem vista pelos pesquisadores, pois a mesma não altera o volume dos materiais tratados, apenas atinge a camada superficial, devido ao baixo alcance de sua penetração atingindo apenas alguns nanômetros da superfície (1).

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 a preocupação com o meio ambiente, técnicas inovadoras como o plasma têm sido estudadas para resolver as questões acima mencionadas (2 - 9).

O processo a plasma pode substituir algumas aplicações químicas que envolvem líquidos durante o processo de acabamento sobre os tecidos têxteis, tendo como resultado uma técnica ambientalmente amigável (3 - 5).

Dentre as várias propriedades da superfície que podem ser melhoradas utilizando o plasma, destaca-se a molhabilidade devido a sua influência sobre o tingimento e estampagem, os quais são bastante utilizados pela indústria têxtil, e também pela melhora da absorção do suor do corpo humano pelo tecido, permitindo a sensação de conforto para o usuário (4, 5).

O aumento da molhabilidade nos polímeros é obtido com o aumento da energia superficial, através da ativação química ou física dos mesmos, devido a sua imersão em plasma de gases como oxigênio, ar, hidrogênio, metano, argônio ou nitrogênio (4, 7, 9).

Quando uma substância polimérica é inserida num meio como este, diferentes efeitos podem resultar da interação plasma-superfície. Um dos principais efeitos é a interação

química de espécies ativas do plasma com as moléculas da superfície do polímero, gerando novos grupos funcionais ou ainda efeitos estruturais que levam a degradação superficial do polímero causado pela interação rápida com radicais ou íons, portanto a intensidade e duração do tratamento a plasma são de grande importância.

Outro mecanismo de interação possível é a quebra de cadeias provocadas pela colisão das espécies do plasma. 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 no 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 (2, 3, 7, 9, 10).

O tratamento superficial do polímero não acontece somente durante a exposição do substrato ao plasma, mas também sítios ativos são criados sobre a superfície, os quais estarão sujeitos a reações póstumas conhecido como envelhecimento. Essas reações levam o material a perder suas características adquiridas com o plasma diminuindo a energia superficial ao longo do tempo (10).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a melhoria da hidrofiliidade de tecidos 100 % PET tratados a plasma e estudar o efeito do envelhecimento das amostras tratadas, após uma ano de armazenagem. Para tanto, utilizou-se plasma de diferentes atmosferas gasosas (100% O₂ e mistura gasosa de N₂ - O₂) com o intuito de se obter a melhor condição de tratamento.

Depois dos tratamentos foi avaliado o efeito da molhabilidade, topografia e composição química da superfície. A molhabilidade foi analisada através de medidas da capilaridade, para tanto, utilizou-se o teste de arraste vertical em um aparato desenvolvido no LabPlasma - UFRN. A topografia foi observada através da microscopia de varredura

eletrônica (MEV). Medidas pelo XPS forneceram a composição química da superfície modificada das amostras tratadas com plasma em comparação com aquelas não tratadas.

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

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Poliéster

2.1.1 - Histórico

Na tentativa do ser humano em criar e produzir materiais com características aproximadas às matérias primas provenientes da natureza, surgem os materiais sintéticos e artificiais. Com esse espírito, as fibras químicas têxteis foram desenvolvidas inicialmente com o objetivo de copiar e melhorar as características e propriedades das fibras naturais. À medida que suas aplicações foram crescendo, elas se tornaram uma necessidade, principalmente porque o crescimento da população mundial passou a demandar vestuários confeccionados com rapidez e a um custo mais baixo, reduzindo, ao mesmo tempo, a vulnerabilidade da indústria têxtil às eventuais dificuldades da produção agrícola (11).

As fibras químicas podem ser divididas em artificiais e sintéticas. As primeiras são produzidas a partir da celulose, substância fibrosa encontrada na pasta de madeira ou no linter de algodão, daí serem também conhecidas por fibras celulósicas. A primeira fonte de celulose purificada é o linter de algodão, que é a fibra curta restante na semente do algodão após o descaroçamento; no grupo das fibras artificiais temos basicamente o raion viscose e o raion acetato. As principais fibras sintéticas de interesse têxtil são: o poliéster, o náilon, o acrílico e os elastanos, todos fabricados a partir do petróleo (11,12).

Desde os tempos da química primitiva os poliésteres são conhecidos e têm sido largamente usados. Em 1833, um poliéster sintético foi obtido, por Gay-Lussac e Pelouze por aquecimento do ácido láctico. As propriedades de formação do poliéster, como uma estrutura molecular linear, tornaram-se conhecidas somente na década de 40, quando Wallace H. Carothers e seus auxiliares obtiveram poliéster alifático a partir de hidróxi-ácidos, como também do glicol e de ácido dicarboxílico (13).

Carothers foi um químico orgânico brilhante da Universidade de Harvard e abandonou a carreira acadêmica para continuar suas pesquisas em conjunto com um grupo químico americano denominado E.I. Du Pont de Nemours & Co. As razões que o levaram a entrar na indústria, foram às facilidades encontradas em uma grande corporação, tais como: mais assistentes, um maior espaço laboratorial e equipamentos que uma grande companhia poderia providenciar, os quais eram dificilmente obtidos na década de 20 pelas Universidades. A princípio, o interesse principal de Carothers, era apenas na pesquisa polimérica em geral, mais tarde, o trabalho do químico foi direcionado para a possibilidade de encontrar qualquer produto que pudesse ser usado como fibras sintética (13).

Ele encontrou promessa em um polímero conhecido como poliéster, e finalmente atingiu sucesso com outro polímero conhecido como poliamida. Carothers descartou, posteriormente, este tipo de poliéster pela susceptibilidade à hidrólise e pelo baixo ponto de fusão (65 – 95°C) (13,14).

Em 1941, nos laboratórios da “Callico Printers Association”, em Manchester, John R. Whinfield e James T. Dickson, propuseram que os poliésteres obtidos a partir de ácidos aromáticos sintéticos e glicóis, poderiam ser usados para a produção de fibras com propriedades melhoradas (13,14).

Após a Segunda Guerra Mundial, a Imperial Chemical Industries Ltd. (I.C.I.), na Inglaterra e a Du Pont de Nemours, nos Estados Unidos, iniciaram intensas pesquisas visando colocar o poliéster à disposição do mercado consumidor. Durante a guerra esta descoberta foi mantida em segredo e somente em 1947 é que um pequeno extrato sobre o poliéster foi publicado (13).

Nos Estados Unidos, a Dupont iniciou sua produção experimental em 1950, tendo o material recebido o nome de “fibra V”, tendo mais tarde como nome comercial de “Dacron”.

Em 1953, o Dacron passou a ser produzido em larga escala industrial na cidade de Kinston, Carolina do Norte, tendo sido inicialmente fabricadas 16.000 toneladas por ano. (13,14)

A I.C.I. iniciou em 1955 sua operação industrial com produção de 5.000 toneladas de filamentos e fibra cortada, tendo dado a seu produto a denominação de “Terylene”. No ano seguinte, em 1956, uma segunda planta, com igual capacidade de produção, foi inaugurada na Irlanda do Norte.

Na Alemanha, a Hoescht A.G., em associação com a Enka Glanzstoff, iniciou sua produção em 1955, tendo uma capacidade instalada de 6.000 toneladas por ano. A fibra recebeu o nome comercial de “Trevira” (13,14).

2.1.2 – Natureza Química e Processo de Manufatura

As fibras sintéticas são produzidas, por processos industriais, através de polímeros obtidos por síntese química, tendo como matéria prima o petróleo. Os químicos, na década de 30, conseguiram através de reações de adição, unir várias moléculas de eteno (etileno) produzindo um composto de alta massa molecular, chamado de polímero. O reagente recebe o nome de monômero e a reação, de polimerização. As palavras polímero e monômero vem do grego poli (muitas), mono (uma) e mero (parte), sendo assim, polímeros são materiais compostos por macromoléculas. Essas macromoléculas são cadeias compostas pela repetição de uma unidade básica, chamada mero. Daí o nome: *poli* (muitos) + *mero*.

Os meros estão dispostos um após o outro, como pérolas num colar. Uma macromolécula assume formato muito semelhante ao de um cordão.

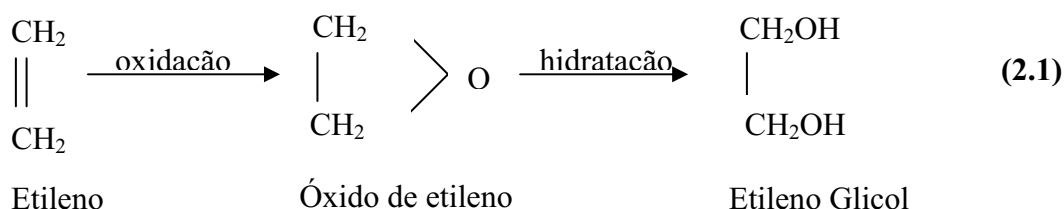
Logo, pode-se fazer uma analogia: as moléculas de um polímero estão dispostas de uma maneira muito semelhantes a um novelo de lã. É difícil extrair um fio de um modelo de lã. Também é difícil remover uma molécula de uma porção de plástico, pois as cadeias “seguram-se” entre si.

Por exemplo, o polietileno (ou, abreviadamente, PE) - plástico extremamente comum usado, por exemplo, em saquinhos de leite - é composto pela repetição de milhares de unidades da molécula básica do etileno (ou eteno): onde n normalmente é superior a 10.000. Ou seja, uma molécula de polietileno é constituída da repetição de 10.000 ou mais unidades de etileno.

O parâmetro n é definido como sendo o Grau de Polimerização do polímero, ou seja, o número de meros que constitui a macromolécula (14,15).

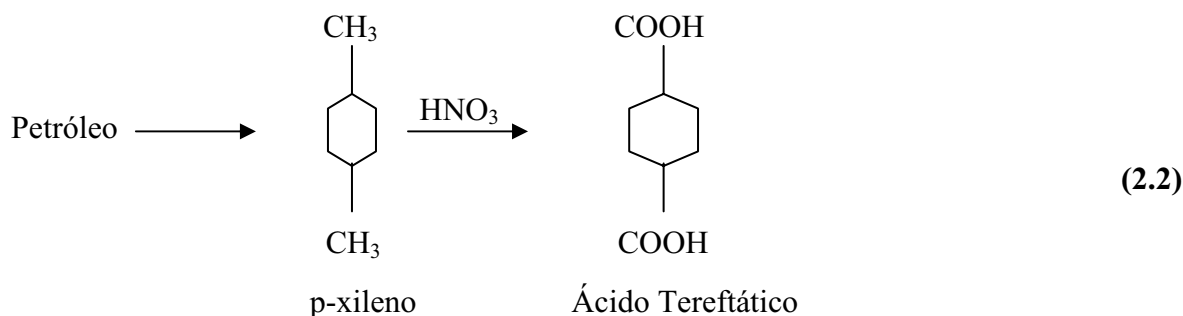
O poli(tereftalato de etileno) (PET) é uma fibra sintética polimérica linear, formada por um ácido e um álcool que após reagirem produzem um éster. O ácido que compõe essa fibra é o ácido tereftálico e o álcool é o etileno glicol. Esses dois produtos são bifuncionais, ou seja, o ácido é formado por dois grupos carboxílicos e o álcool é formado por dois grupos hidroxilas permitindo portanto, a polimerização (14).

Para a fabricação desta fibra necessita-se de um recurso natural conhecido como petróleo, que ao sofrer uma destilação fracionada, produz a matéria prima essencial para o processo, tais como: etileno e o xileno. O etileno é então oxidado pelo ar produzindo o etileno oxidado que por sua vez é hidratado obtendo como resultado o etileno glicol, como se segue abaixo:



O ácido tereftálico é fabricado a partir do para-xileno, ou seja, livre dos isômeros orto e meta. O p-xileno é produzido através da nafta que já sofreu a destilação fracionada tendo 8 carbonos em sua molécula. Como os pontos de ebulição entre os isômeros são muito

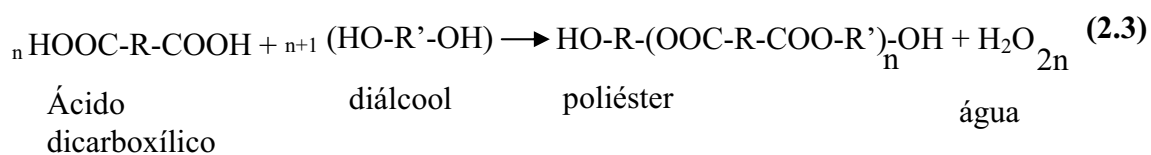
próximos, então se utiliza o processo de cristalização para se separar o p-xileno. A empresa Du Pont oxida o p-xileno usando o ácido nítrico a uma temperatura de 220°C e a uma pressão baixa mantendo, portanto as condições líquidas, tendo como rendimento de 80 a 90% de ácido tereftálico (14).



Obtido as matérias primas processa-se a fabricação do poliéster, misturando-se os dois produtos. Quando esta mistura atingir uma temperatura de 90°C em uma atmosfera de nitrogênio puro, a reação de polimerização acontece (ver equação 2.3) (13,14,16).

O poliéster derretido é transformado em uma fita que esfriará tornando-se branca e dura. Chegando-se nesse estágio, esta fita é então cortada em chips (pequenos cubos de 4 mm), para um fácil manuseio (13,14,16).

Poliesterificação



Depois desse processo os chips são transportados até a feira, a qual se encontra um recipiente para o armazenamento dos mesmos. Estes, por sua vez, são encaminhados a um tanque fechado aquecido que fundirá novamente o polímero. Em seguida, esse material fundido passa pela feira que tem a forma de um chapéu, cujo topo tem muitos furos

normalmente de 3 a 6 milésimos de uma polegada produzindo o filamento com um título de 1 a 10 denier (g/9000m). (14)

O filamento individual solidifica quase que instantaneamente. A seguir, todos os filamentos puxados juntos e enrolados nos cilindros à uma velocidade de 1m/min ou mais. Cada filamento é levado para a máquina de torção, onde este é estirado cinco vezes do comprimento original e correspondendo mais ou menos a 1/15 do seu título original. Os filamentos podem ser produzidos de duas formas:

1º) filamentos de comprimento normal são usados para a fabricação de roupas

2º) filamentos com alta tenacidade (14)

Na figura 2.1 pode-se visualizar o fluxograma de todo o processo da fabricação do filamento do poliéster descrito acima (17).

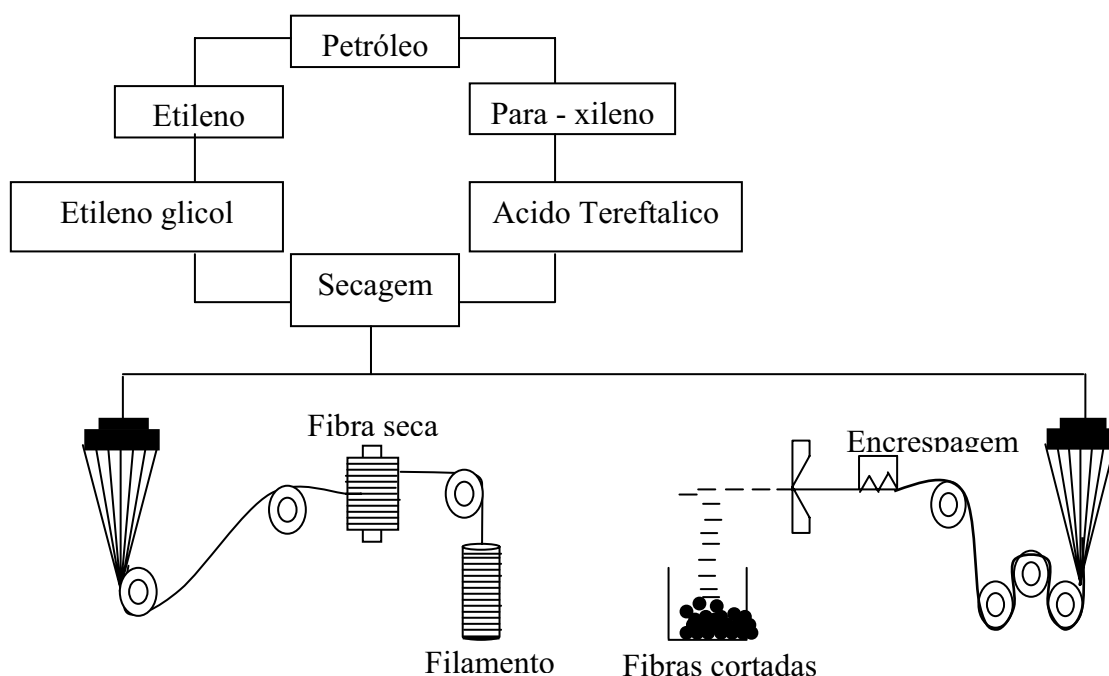


Figura 2.1. Fluxograma da produção do filamento de poliéster.

2.1.3 – Propriedades química e física das fibras

As fibras são compostas por átomos que através de ligações químicas se interligam, proporcionando diferentes propriedades químicas e físicas ao material. É com o arranjo desses átomos e a força das ligações entre eles que se determinam as propriedades físicas das fibras. Além das ligações de Van der Waals e covalentes existem as ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) que igualmente influenciam nas propriedades da fibra, o melhor exemplo, é a ponte de hidrogênio que se forma entre os grupos hidroxílicos (-OH), o qual determina se a mesma é hidrófila ou hidrofóbica (14).

O poliéster é composto por um anel benzênico, o qual foi inserido, com intuito de modificar algumas propriedades, pois sem o mesmo, a fibra era pouco resistente e hidrolisava facilmente e ainda o seu ponto de fusão era muito baixo. Após a introdução do anel a fibra tornou-se resistente e com alto ponto de fusão ocasionado pela estabilidade do anel aromático dentro da estrutura química (14).

A grande maioria das fibras sintéticas até agora produzidas não absorvem grandes quantidades de água, isso porque os grupos químicos que as formam são apolares e a água é polar, portanto a mesma não tem afinidade química com os grupos que formam os polímeros. Como exemplo, tem-se as fibras de poliéster que são compostas somente por anéis benzênicos, grupos (-CH₂-), e grupos (-COO-), sendo que nenhum desses grupos atraem água. Todas as fibras animais, vegetais e as fibras regeneradas de materiais naturais atraem água. Por exemplo, a molécula de celulose é constituída por vários anéis de glicose, os quais possuem grupos hidroxílicos capazes de formar pontes de hidrogênio com moléculas de água (18). A figura 2.2 mostra uma molécula de celulose.

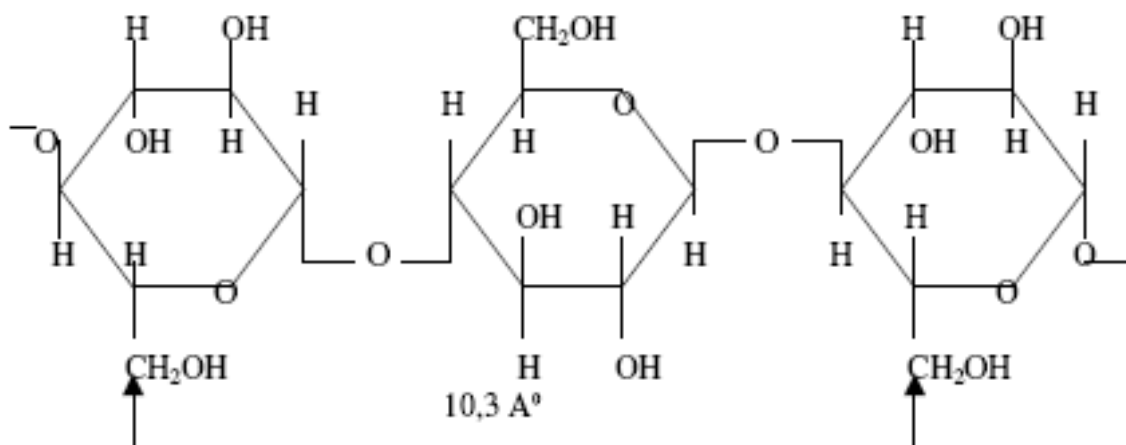


Figura 2.2. Estrutura da cadeia celulósica.

Todas as fibras sintéticas até agora produzidas contém poucos ou nenhum grupos polares, e isto justifica sua baixa absorção de umidade (18).

Na presença de calor, as fibras de poliéster derretem, enquanto que as fibras celulósicas entram em combustão. Acredita-se, que as fibras celulósicas não derretam devido ao grande tamanho da molécula e as forças atrativas que existem entre os grupos hidroxílicos e as moléculas vizinhas. Por essa razão, quando o filamento do PET é aquecido, as moléculas vibram mais e mais rapidamente, rompendo interações intermoleculares. A fibra de poliéster funde a 249° C (14).

A fibra de poliéster é bastante resistente aos ácidos orgânicos, mas em contato com o ácido clorídrico e ácido nítrico em concentrações elevadas (20 - 40%) e a uma temperatura próxima da ebulição provoca a deterioração da fibra. Quanto às bases, o poliéster é bastante resistente, mas se as mesmas estiverem concentradas, o polímero é hidrolisado. Já os diluentes orgânicos não exercem ação sobre o poliéster, no entanto a quente o polímero é dissolvido em dimetilformamida, monoclorobenzeno, ortodichlorobenzeno, fenol a 90%, metacresol, nitrobenzeno e a frio no ácido sulfúrico a 98% (19).

2.2 – Plasma

2.2.1 – Classificação do plasma

Em 1879, Sir William Crook sugeriu o conceito do quarto estado da matéria, para assuntos sobre descarga elétrica e Irvin Langmuir primeiramente utilizou o termo “plasma” para denotar o estado dos gases em descargas elétricas (20).

Desse modo, o estado plasmático é o quarto estado da matéria, sendo constituído de espécies neutras energéticas, íons, espécies excitadas, fótons. A palavra plasma vem do grego plasma que significa “alguma coisa formada ou moldada”. Mais de 99% do universo conhecido está no estado de plasma, com exceção dos corpos frios celestiais e sistemas planetários. (20,21).

O plasma pode ser dividido em duas categorias: plasma térmico (quando as espécies em equilíbrio térmico) e plasma frio (quando as espécies não estão em equilíbrio térmico).

Os plasmas térmicos são caracterizados pelas temperaturas muito altas dos elétrons e partículas pesadas, próximos a níveis elevados de ionização (100%), as temperaturas podem variar entre 4.000 K (onde espécies como césio é facilmente ionizado) a 20.000 K (para espécies de difícil ionização, como hélio). Equilíbrio térmico implica que a temperatura de todas as espécies (elétrons, íons, espécies neutras) deve ser a mesma. Alguns exemplos como: arcos elétricos, jatos a plasma dos motores de foguete, reações termonucleares geradores de plasma, são plasmas quentes. Muitas vezes o termo “equilíbrio térmico local é utilizado” (LTE), o qual implica que a temperatura de todas as espécies do plasma é a mesma em áreas localizadas do plasma (20,22). O plasma térmico é obtido à altas pressões gasosas o que implica em muitas colisões no plasma, uma vez que o caminho livre médio das espécies é pequeno. Desse modo, a troca energética entre as espécies do plasma é eficiente mantendo as temperaturas das espécies iguais (22).

Os plasmas frios são compostos por partículas a baixas temperaturas (moléculas carregadas e neutras e espécies atômicas) e temperaturas relativamente altas de elétrons e estão associados com o baixo nível de ionização (10^{-4} -10%) (20). Já para os plasmas frios utiliza-se baixa pressão, o que resulta em pouca colisões das espécies do plasma, uma vez que o caminho livre médio das mesmas é longo. Consequentemente, ocorre ineficiência na transferência energética, ocasionando nas diferentes temperaturas das espécies do plasma (22).

Em anos recentes, o campo de aplicações da descarga gasosa a plasma tem se expandido rapidamente. Isto é, devido, dentre outras razões, a grande flexibilidade química oferecidas pelos aspectos do plasma em não equilíbrio. Esta grande variedade de espécies químicas em condições de não equilíbrio é possível, desde que parâmetros externos possam ser facilmente modificados, tais como:

- Química (gás de trabalho; este define as diferentes espécies no plasma: elétrons, átomos, íons, radicais);
- Pressão (na faixa de aproximadamente 0.1 Pa a pressão atmosférica; alta pressão reduz a colisão, melhora o confinamento e leva o plasma ao equilíbrio);
- Estrutura do campo eletromagnético (normalmente imposto externamente, mas também pode ser modificado pelas espécies do plasma, estes campos elétricos ou magnéticos são usados para acelerar, aquecer, guiar e comprimir as partículas);
- Configuração da descarga (por exemplo, com ou sem eletrodos)
- Comportamento temporal (plasma pulsado).

Plasmas em não equilíbrio térmico são utilizados para aplicações onde calor é indesejável, como para o etching (erosão) e deposição de camadas finas. A temperatura da partícula pesada é baixa (normalmente não é maior que a temperatura ambiente), mas os elétrons se encontram a temperaturas muito mais elevadas, por que eles são leves e facilmente acelerados pelos campos eletromagnéticos. A alta temperatura do elétron promove as colisões inelásticas dos elétrons, o que por outro lado, sustenta o plasma e resulta em um ambiente rico quimicamente (22).

2.2.1.1 - Corrente direta (d.c.) descargas luminescentes

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos colocados em um gás, este irá ser quebrado em íons positivos e elétrons, ocorrendo a então chamada descarga gasosa. O mecanismo para a quebra do gás é explicado da seguinte maneira: poucos elétrons são emitidos dos eletrodos devido a radiação cósmica onipresente; sem a aplicação de uma diferença de potencial, os elétrons emitidos pelo cátodo não serão suficientes para sustentar a descarga. Entretanto, quando uma diferença de potencial é aplicada, os elétrons são acelerados pelo campo magnético em frente ao cátodo e colidem com os átomos do gás (22).

As colisões mais importantes são as inelásticas, pois são as responsáveis pela excitação e a ionização. As colisões de excitação seguidas pela de excitação com emissão de radiação, são responsáveis pelo nome característico de descarga “luminescente”. As colisões de ionização criam novos elétrons e íons, os íons são acelerados pelo campo elétrico em direção ao cátodo, onde serão liberados novos elétrons pela emissão de elétrons secundários pela indução de íons. Os elétrons dão lugar a novas colisões de ionização, criando assim, novos íons e elétrons. Este processo de emissões de elétrons no catodo e a ionização no plasma fazem com que a descarga luminescente seja um plasma auto-sustentável (22).

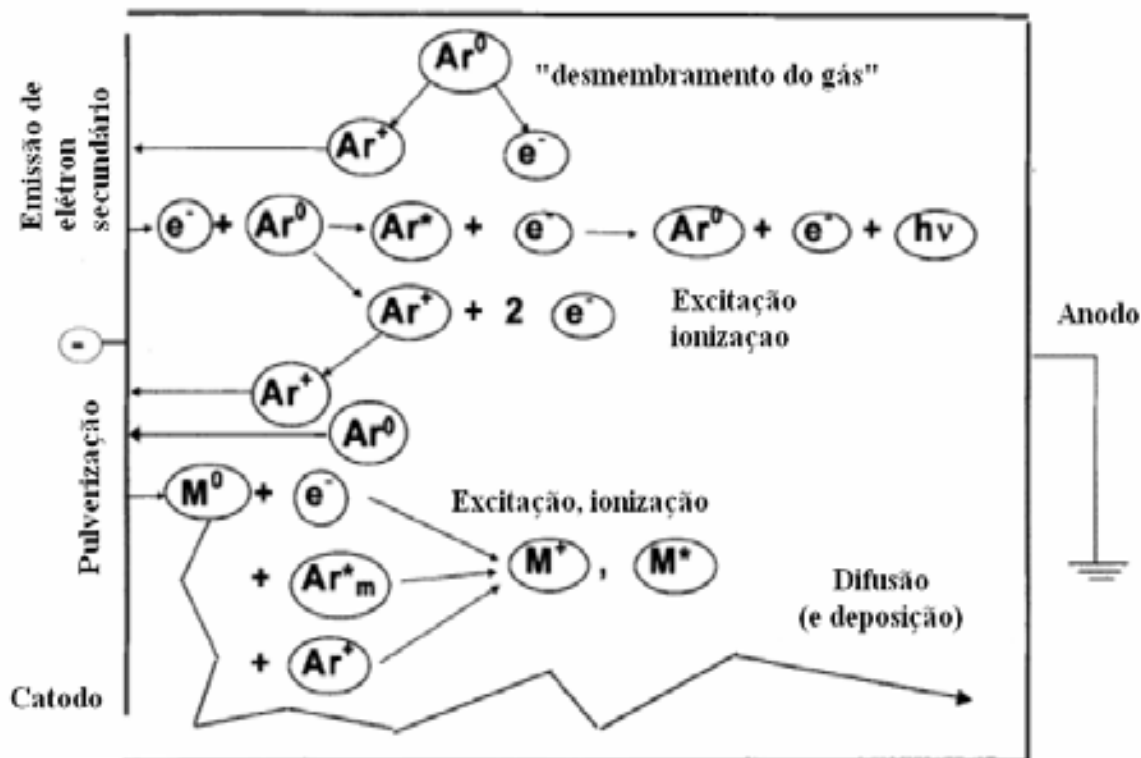


Figura 2.3. Visão geral esquemático do processo básico a plasma em descargas luminescentes.

2.3 – Interação plasma-superfície polimérica

Os polímeros são conhecidos por serem 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 (2,10).

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 usam 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), propriedades químicas (temperatura de transição vítrea T_g superficial, resistência a tensão, etc.), bem como tingimento, estampagem e outros processos de acabamento de tecidos e fibras têxteis. (23, 24).

Devido às 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 provou a importância da utilização de uma técnica inovadora que atingisse a todas essas exigências. A técnica de tratamento com plasma tem se mostrado bastante expressiva para este fim (25).

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 (26).

Superfícies de materiais têxteis podem ser modificados 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, os 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 (27).

A vantagem do tratamento a plasma é que este muda somente as propriedades superficiais sem alterar o seu volume, devido a pequena profundidade de penetração, apenas alguns nanômetros de profundidade (28, 29).

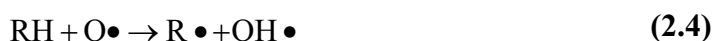
A ativação superficial de polímeros é feita através da exposição do mesmo a plasma que não são formadores de polímeros, tais como O₂, N₂, NH₃ e gases inertes. (30 - 33)

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 a superfície para que a erosão ocorra a taxas apreciáveis (23).

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 à 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 Suhr os álcoois formados podem ser depois oxidados, produzindo eventualmente CO e CO₂ (23).

As reações químicas e a degradação são iniciadas pela abstração de hidrogênio das cadeias poliméricas e pela quebra da cadeia C-C do polímero respectivamente. A introdução química e a degradação não ocorrem separadamente, mas sim simultaneamente durante a exposição a plasma (23, 34).

D'Agostinho *et al*, explicou que um dos mecanismos possíveis de formação de radicais em polímeros é a possível retirada de hidrogênio da superfície polimérica pelos oxigênios atômicos, ilustrados pela equação 2.6.



Hudis sugeriu a possibilidade de uma abstração mais indiscriminada o qual procede da seguinte maneira:



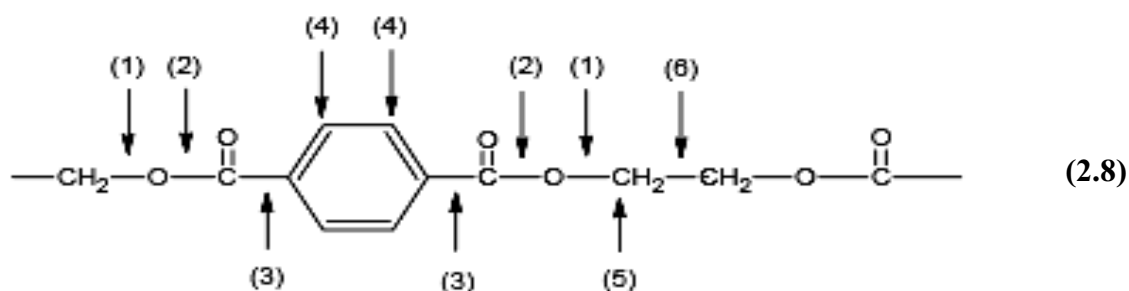
Além disso, reações de dissociação nas ligações ocorridas pela absorção da energia de O_2 ou energia ultravioleta podem levar a formação de radicais:



Este radical no polímero pode ser posteriormente atacado pelo oxigênio atômico ou molecular enfraquecendo a ligação C-C adjacente (23).

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 NH_2 (amina), através do ataque à superfície polimérica de espécies ativas do plasma que provocam a incorporação dos grupos citados (35 - 37).

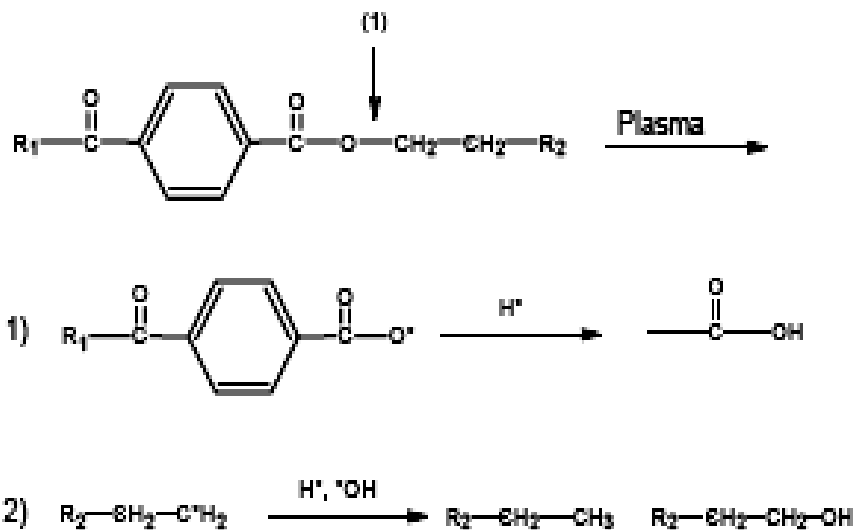
De acordo com Hwang, Yoon Joong (38) as interações químicas potenciais na molécula do PET que ocorrem durante o tratamento a plasma estão ilustradas a seguir:



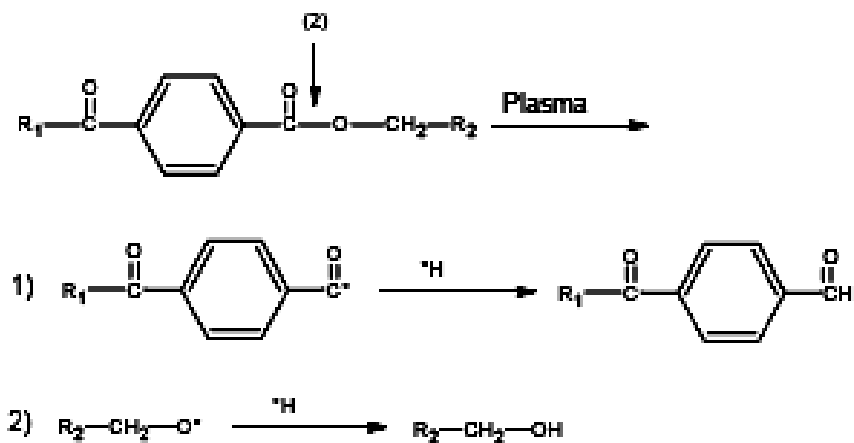
O bombardeamento pode introduzir não somente a quebra das cadeias na posição (1), (2), (3) e (6), mas também a dehidrogenação nas posições (4) e (5), levando a formação de radicais livres. Estes radicais podem interagir com partículas reativas do plasma e gerar novos grupos funcionais. O mecanismo proposto para formação de novos grupos funcionais sobre o

filme de PET está mostrado na fig. 11. Grupos CH=O 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.

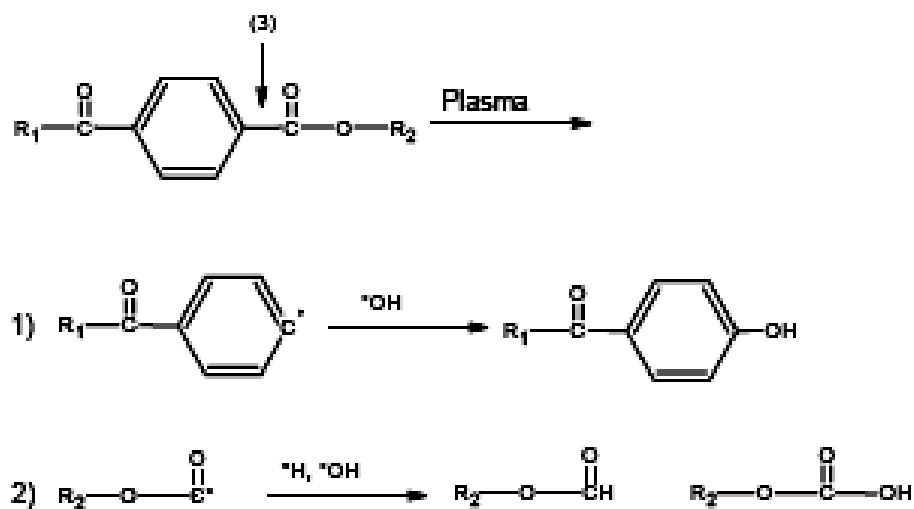
(a)



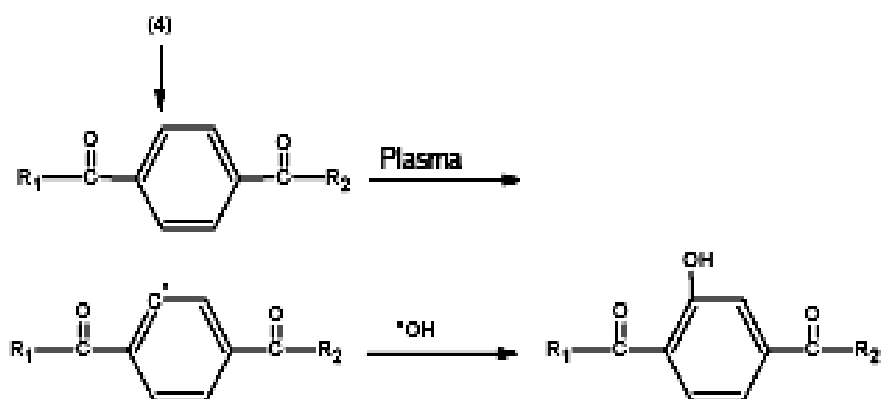
(b)



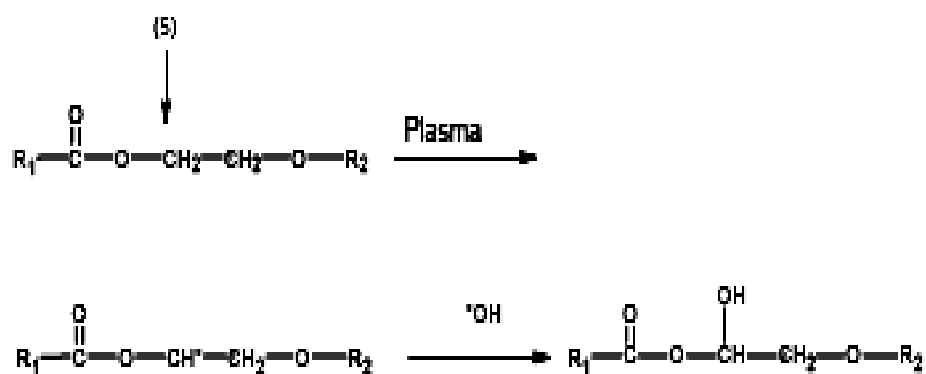
(c)



(d)



(e)



(f)

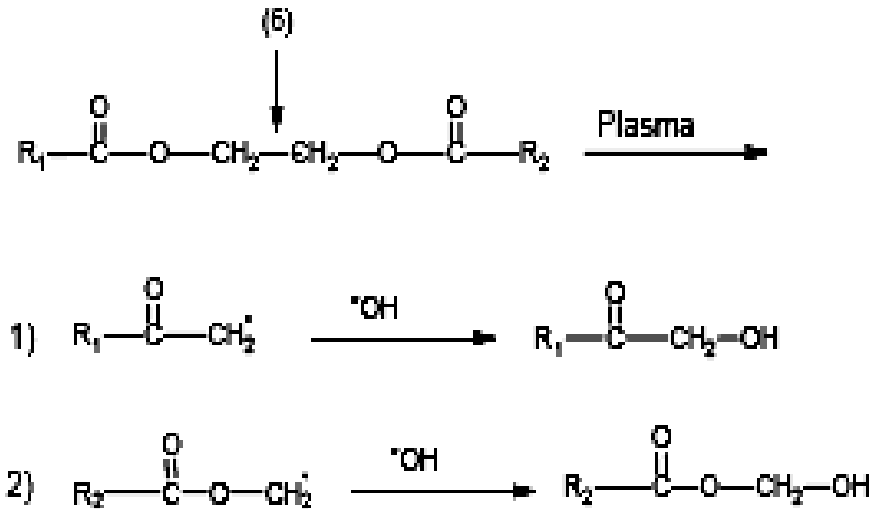
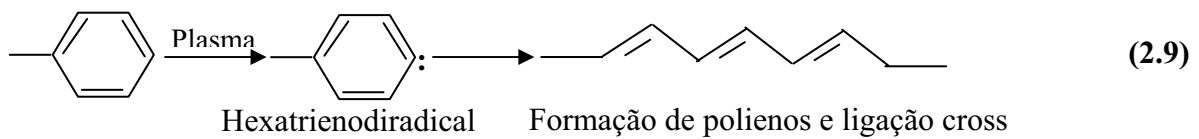


Figura 2.4 - Formação de radicais e funcionalização em PET pelo tratamento a plasma de hélio: (a) Posição 1, (b) Posição 2, (c) Posição 3, (d) Posição 4, (e) Posição 5 e (f) Posição 6.

Da mesma maneira Jörg Friedrich et al., escreveu algumas reações que poderiam acontecer na superfície do polímero durante a interação com o plasma de oxigênio, sendo assim, tais reações serão descritas logo abaixo (39).

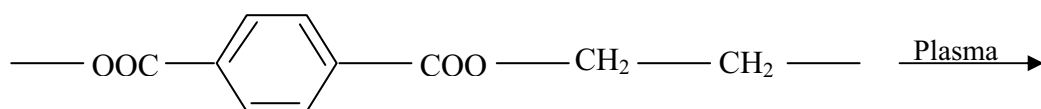
Destruição do anel aromático

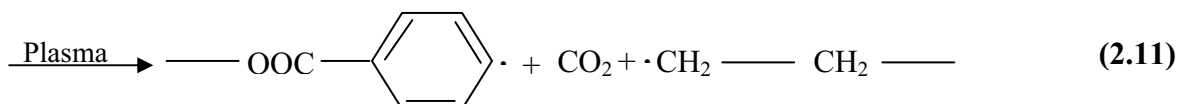
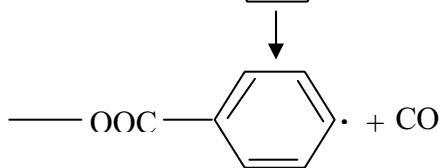
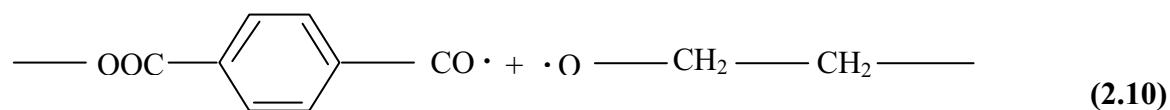
O notável decréscimo na concentração de anel aromático do PET é um processo específico do plasma.



Destruição dos grupos ésteres

O grupo éster da unidade tereftálico são facilmente degradados. Os produtos CO ou CO₂ podem ser liberados pelo bombardeamento plasmático ou degradação química no grupo éster.

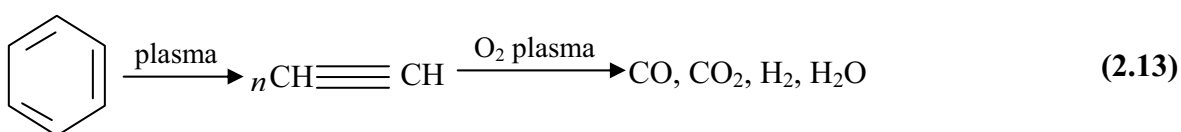




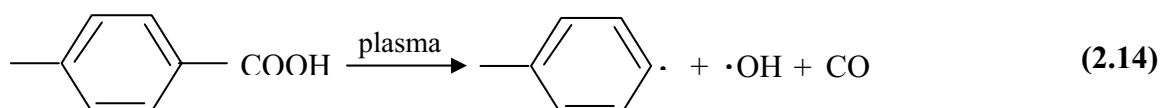
Dehidrogenação, desidratação e formação de polienos

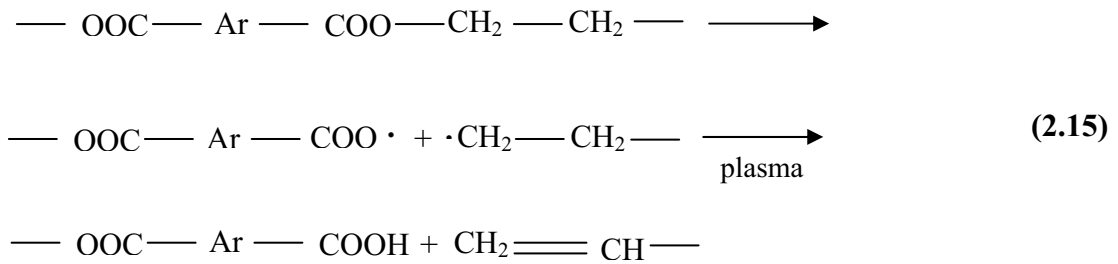
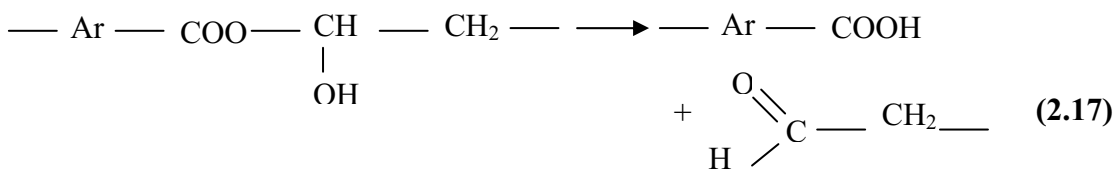
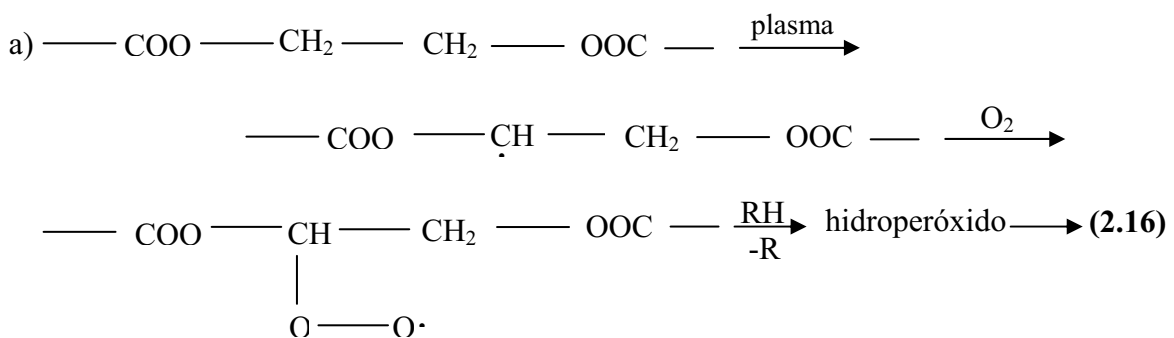
a) Na maioria dos plasmas existe uma grande proporção de hidrogênios liberados. Acredita-se que a unidade do etileno $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ e os anéis benzênicos doam o hidrogênio para a formação de ligações duplas, ligações cruzadas e carbonização.

b) Liberação de hidrogênio no plasma pela dissociação da decomposição dos produtos, por exemplo:

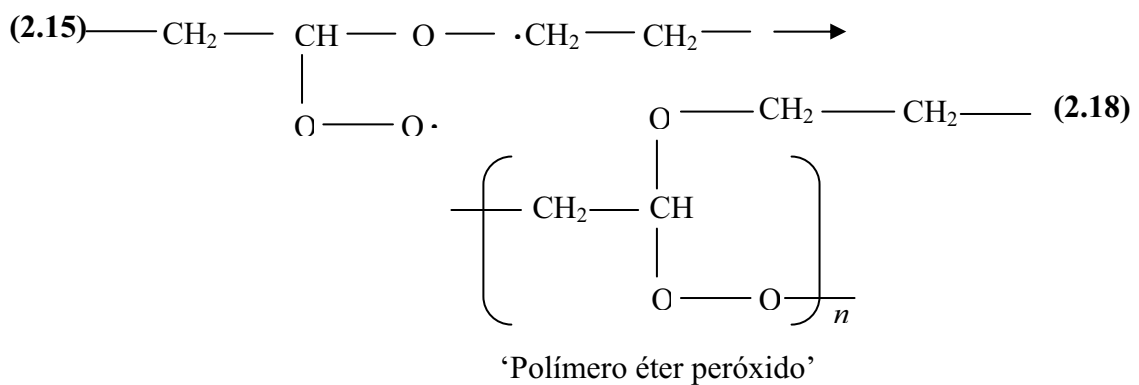


c) Decomposição dos grupos finais carboxílicos:



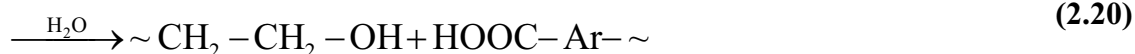
Formação de grupos carboxílicos e quebras de cadeias:**Formação de peróxidos:**

b) Nas unidades dietileno glicol:



Formação do álcool

b) quebra hidrolítica do fenol, se possível:



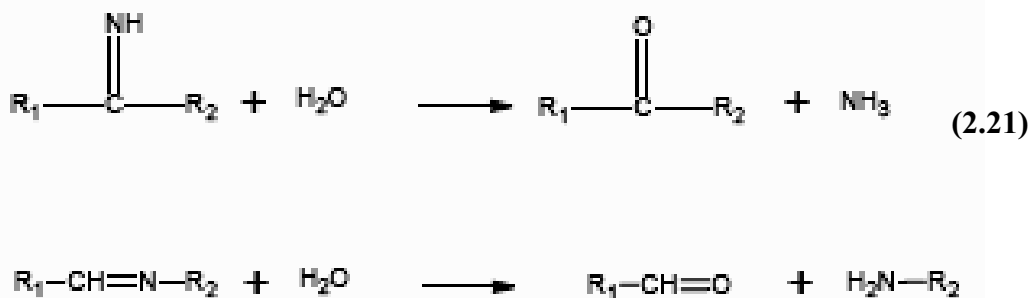
2.3.1 - Envelhecimento

Após o tratamento muitos pesquisadores observaram que o efeito do plasma sobre a superfície do material não perduravam por muito tempo. Isso porque, os grupos funcionais criados na superfície polimérica pelo tratamento a plasma não eram estáveis e tinham grande mobilidade em direção ao interior do material (40 – 41).

Com o objetivo de se tornar estável, após o tratamento, a superfície tende a se reorientar pela migração das moléculas de cadeias curtas oxidadas e pela difusão de grupos funcionais oxidados em direção ao interior do material (40 - 41). O envelhecimento dos grupos funcionais criados sobre a superfície de polímeros tratados pode ser reduzido à baixas temperaturas de armazenamento e em ar atmosférico. A alta cristalinidade e a baixa temperatura no armazenamento podem levar a uma queda no envelhecimento causado pela redução da mobilidade das cadeias poliméricas (42). A razão do envelhecimento pode ser bem menor para polímeros que contêm muitas ligações cruzadas, pois os mesmos limitam a mobilidade das cadeias no polímero (43). O comportamento de grupos funcionais contendo nitrogênio em relação ao envelhecimento sobre a superfície do polipropileno criados através do plasma de nitrogênio mostrou uma aparente redução na quantidade de nitrogênio e um aumento na quantidade de oxigênio (44).

Este resultado pode ser explicado pela substituição do nitrogênio pelo oxigênio. Gerenser (45) confirmou este mecanismo com o estudo do XPS para filmes de poliestireno tratados por plasma de nitrogênio. O espectro N_{1s} do poliestireno tratado em plasma de

nitrogênio por 15 segundos mostrou redução na intensidade de $-C=N$ e um aumento na intensidade de $-C-N$ após 10 minutos de exposição ao ar. In addition, filmes de PTFE tratados por plasma de amônia mostraram o mesmo mecanismo no processo de envelhecimento como a seguir (46):



Yasuda et al. (43) observou que o decréscimo da molhabilidade depende das ligações criadas sobre a superfície do polímero tratado pelo plasma de oxigênio. A sugestão do mecanismo do envelhecimento de polímeros tratados a plasma, o qual depende da estrutura molecular do polímero estão mostrados na figura 2.4.

No modelo A (cadeia molecular principal com grupos hidrofílicos), os grupos hidrófilos rotacionam em direção ao interior do polímero ao longo do eixo da macromolécula. O modelo B ilustra a macromolécula com uma rígida estrutura contendo grupos hidrofílicos, onde não há rotação dos grupos hidrofílicos em direção ao interior do polímero. O modelo C representa a ligação cruzada da macromolécula com grupos hidrófilos sobre a superfície do polímero. O modelo D é para as ligações cruzadas reticuladas do polímero tendo grupos hidrofílicos sobre a superfície polimérica, não havendo a rotação de grupos hidrófilos neste modelo.

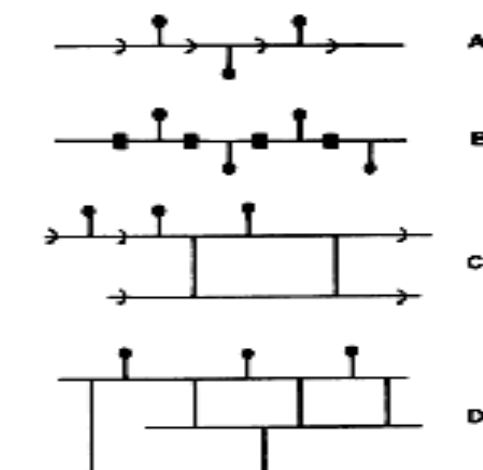


Figura 2.5. Modelo da mobilidade molecular sobre a superfície polimérica segundo Yasuda (43).

2.4 – Molhabilidade e espalhamento (wicking) em tecidos

A molhabilidade em tecidos é um dos fatores mais importantes para o processamento e desempenho dos tecidos, pois o conforto está associado com a absorção de umidade, facilmente observado em vestuários fabricados com fibras celulósicas. As propriedades hidrófilas das fibras de celulose têm grande importância para muitos processos industriais têxteis, por exemplo, alvejamento, tingimento e acabamento. A molhabilidade pode ser uma característica importante para caracterizar as superfícies de fibras no transporte de líquidos, interação de fibras com detergentes, e adesão com polímeros (47).

A molhabilidade e espalhamento são dois processos relacionados. Um líquido que não molha as fibras, por sua vez, não pode espalhar pelo tecido e o arraste só pode ocorrer quando as fibras entrelaçadas com espaços capilares entre eles são molhadas pelo líquido (47 - 48).

Harnet e Metha distinguiram molhabilidade e espalhamento. A molhabilidade é definida através do comportamento entre o líquido e a superfície do sólido e descreve a interação entre o líquido e o substrato antes da ocorrência do espalhamento, ou seja, é o comportamento inicial de um tecido, fio ou fibra ao entrarem em contato com um fluido. O

espalhamento foi definido como a habilidade que o tecido ou o fio tem de dispersar a umidade ou o líquido através de uma dada área pela ação capilar do material (47 - 49).

No geral o termo espalhamento é utilizado quando um líquido que viaja ao longo da superfície da fibra, mas não é absorvida pela fibra. Fisicamente, o espalhamento é o fluxo espontâneo de um líquido em um substrato poroso, dado pelas forças capilares. Este tipo de fluxo em qualquer meio poroso, causado pela ação capilar, é governado pelas propriedades do líquido, tais como: tensão superficial, viscosidade e densidade, pelas interações superficiais no meio líquido, e as configurações geométricas da estrutura do poro no meio e da rugosidade superficial, pela natureza química superficial do substrato (49 - 50).

No caso de materiais fibrosos como as estruturas dos tecidos e não – tecidos, as propriedades superficiais das fibras e a estrutura dos poros do material são os determinantes principais para as suas propriedades de arraste. Ao se alterar a composição química da fibra é alterado imediatamente o comportamento da molhabilidade superficial do tecido (47).

2.4.1 - Capilaridade

O fluxo espontâneo do líquido ou espalhamento ocorre devido a diferença de pressão ou ação capilar. A ação capilar ou capilaridade é definida através do movimento macroscópico de um sistema de fluido causado pela tensão superficial do líquido (47, 49, 51).

O fluxo do líquido ao longo do tecido é causado pela atração molecular fibra-líquido da superfície de materiais fibrosos, os quais são determinados principalmente pela tensão superficial, distribuição efetivo do poro capilar e seu caminho (50).

A primeira força responsável pelo movimento do líquido ao longo do tecido é a força de capilaridade.

A capilaridade tem como base as forças intermoleculares de coesão e adesão, se as forças de adesão entre o líquido e a parede do tubo são maiores que a força de coesão entre as

moléculas do líquido, então o movimento capilar ocorre. Este movimento capilar irá cessar quando a diferença de pressão capilar e hidrostática for igual a zero (49).

O líquido ao penetrar em um tecido caminha pelo espaço capilar entre as fibras, ou dentro da fibra quando ocorre a absorção do mesmo em seu interior (47).

O espalhamento e o transporte de líquido em um tecido depende dos tamanhos dos poros e sua distribuição. O princípio da capilaridade dita que poros pequenos são preenchidos primeiro e são responsáveis pelo movimento inicial do líquido, quando os poros estão totalmente preenchidos este move-se para os poros maiores. O tamanho e o forma das fibras, bem como seu alinhamento influenciam na geometria dos espaços capilares entre as fibras ou poros alterando o espalhamento ao longo do tecido. Estes espaços são canais com grande variedades de formato e tamanhos que podem ou não estarem interconectado (47, 52).

A distância de alcance percorrido pelo líquido é maior em poros pequenos, devido a alta pressão capilar, entretanto o líquido retido em tais poros é pequeno. Em poros maiores grandes quantidades de massa pode ser retido, mas a distância percorrida pelo líquido é limitado. Conseqüentemente, o rápido espalhamento do líquido em materiais fibrosos é facilitado por pequenos poros uniformemente distribuídos e interconectados. A alta retenção de líquido é alcançado pela alta quantidade de grandes poros ou um volume total alto de poros (47).

Wong, K. K observou que após o tratamento superficial a plasma da fibra de linho, mostrava melhoria na molhabilidade causado pela introdução de grupos hidrófilos, o qual aumentou a razão na absorção de água através do espalhamento vertical. A variação nas propriedades do espalhamento modificadas através do tratamento a plasma foram interpretados através do resultado na mudança da composição química superficial da fibra (tensão superficial e ângulo de contato), geometria superficial da fibra (rugosidade e dimensão) e a geometria capilar das fibras aglomeradas (47).

De acordo com Wong, K. K., o incremento superficial de oxigênio na superfície do linho pode causar um incremento na altura atingida pelo líquido. Por outro lado, um grande incremento na quantidade de oxigênio sem mudar a estrutura do poro pode levar a retenção de água, ao invés do seu transporte através da estrutura dos poros, então a altura do espalhamento decresce (47).

Na indústria têxtil, o processo de espalhamento pode estar acompanhado por outros fenômenos físicos, os quais estão divididos em 4 categorias descritos a seguir:

1. Espalhamento de um líquido – somente a penetração capilar está ocorrendo, não acontece a difusão pela superfície da fibra, exemplo: óleo hidrocarboneto em contato com o tecido de PET.
2. Espalhamento acompanhado por difusão – penetração capilar e difusão nas superfícies das fibras, por exemplo: água em contato com um tecido de algodão.
3. Espalhamento acompanhado pela adsorção das fibras – estão operando a penetração capilar e adsorção das fibras, por exemplo: solução aquosa de surfactantes em contato com tecido de PET.
4. Espalhamento envolvendo adsorção e difusão em fibras – está operando penetração capilar, difusão nas superfícies das fibras e adsorção sobre as fibras, por exemplo: uma solução aquosa com surfactantes em contato com tecido de algodão (48).

Existem vários testes para se determinar a capacidade de molhamento do tecido, dentre eles pode-se citar: espalhamento em reservatório finito e em reservatório infinito.

2.4.2 - Tipos de testes para determinar o espalhamento

O espalhamento ocorre quando um tecido é completamente ou parcialmente imerso em um líquido ou em contato com uma quantidade limitada de líquido, tal como a gota colocada sobre o tecido. Entretanto, a penetração capilar de um líquido, pode ocorrer de um reservatório infinito ou finito. As diferentes formas de arraste provenientes de um reservatório infinito são: imersão e arraste longitudinal (49).

O espalhamento durante a imersão ocorre quando o tecido é completamente imerso em um líquido e este entra no tecido em todas as direções. O espalhamento do líquido em um fio ou tecido imerso desloca o ar e este afunda (49).

O arraste longitudinal proveniente de um reservatório infinito ocorre quando um tecido é parcialmente imerso em grande volume de líquido, o qual proporcionará o molhamento do tecido. Se o líquido não molhar a superfície, este não irá espalhar dentro do aglomerado de fibras (49). Dentre os testes que utilizam o reservatório infinito destaca-se o arraste vertical muito utilizado pelas indústrias têxteis, a fim de verificar a hidrofiliidade do tecido.

2.4.2.1 - Arraste vertical

O arraste vertical é um método usado para descrever a habilidade do tecido de absorver umidade. Para tanto, corta-se o tecido em tiras, em seguida a amostra é pendurada na posição vertical e apenas uma das pontas entra em contato com o conteúdo do reservatório na posição vertical. A distância percorrida pelo líquido durante o tempo estipulado é designado como extensão de absorção (49, 53)

Para a maioria dos testes que utilizam o arraste vertical, o efeito da gravidade é anulado ou assume-se que terá uma influência proporcional em todos os materiais.

Fisicamente, o líquido em um capilar cresce devido à força positiva do líquido pela interface sólida e é definida como:

$$\Delta P = P_c - P_h \quad (2.28)$$

Onde P_c é a pressão capilar e P_h é a pressão hidrostática causada pela gravidade. Se a mudança na pressão é igual a zero ou negativo o fluxo irá parar. Pode ser deduzido da equação que a pressão capilar P_c que dirige o processo de espalhamento tem sentido oposto a pressão hidrostática P_h , o qual é proporcional a altura de subida:

$$P_h = \rho gh \quad (2.29)$$

Onde ρ é a densidade do líquido, g é a constante gravitacional, e h é igual a altura do líquido. Quando a pressão capilar é maior que a massa do líquido, a força positiva faz com que o líquido suba. Uma vez que a umidade chegou à altura de equilíbrio, a pressão capilar se iguala a pressão hidrostática, o qual causa a força motriz do líquido igual a zero, conseqüentemente a umidade pára de aumentar ao longo do tecido (49)

A altura o qual a umidade alcança pode teoricamente ser usado para calcular a pressão capilar (P_c) do sistema. Usando a equação abaixo, onde ΔP é igual a zero, a pressão capilar é igual a pressão hidrostática e pode ser definida como:

$$P_c = L_c \rho g \quad (2.30)$$

Onde L_c é a altura da coluna do líquido que produziria o equivalente da pressão capilar (altura quando a umidade cessa e o sistema entra em equilíbrio). Assumindo que o fluido faz um ângulo de contato com tecido igual à zero, pode-se teoricamente resolver o raio capilar combinando a equação 2.30 e LaPlace ($P_c = \frac{2\gamma \cos \theta}{R}$). O resultado é:

$$R = \frac{2\gamma}{L_c \rho g} \quad (2.31)$$

Para que esta postulação seja verdadeira deve-se assumir que a pressão capilar é constante em todo o teste. Foi observado pelo autor Craig Burton Simile que enquanto a altura aumenta a pressão capilar aumenta, devido ao nível de saturação do tecido ter decrescido (49). Normalmente a distância do líquido percorrida do reservatório ou o peso do líquido absorvido é registrado no tempo para determinar a velocidade do arraste (48).

De acordo com o autor Rodrigues, E. C., se em cinco minutos a solução água + corante subir pelo tecido de 5 a 8 centímetros significa dizer que o tecido é hidrofílico, portanto a cada centímetro nota-se o tempo de subida do líquido ao longo da amostra (54).

2.5 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

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

A análise de superfície de um material é realizada pelo XPS, através da análise da energia de elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios-x monoenergéticos. Raios-x Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6) são os comumente utilizados. Estes fótons têm profundidade de penetração no sólido, limitada na ordem de 1 a 10 micrômetros. Eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons. Esta emissão de elétrons tem a energia cinética dada pela fórmula:

$$KE = h\nu - EB - \phi_{sp}, \text{ onde:} \quad (2.40)$$

KE = energia cinética

h = constante de Planck

ν = frequência da radiação

$h \nu$ = energia do fóton

EB = energia de ligação

Φ_{sp} = função de trabalho do espectrômetro

A energia de ligação pode ser considerada como a energia de ionização do átomo. O XPS reproduz diretamente a estrutura a nível eletrônico, desde as camadas mais internas até a superfície atômica. Todos os elementos, desde o Lítio até o mais pesado, podem ser analisados, mesmo que o elemento seja só uma parte de um composto químico (55, 56).

As energias cinéticas do fotoelétron são características de cada elemento; assim a distribuição de energia dos elétrons emitidos revela todos os elementos presentes na superfície com exceção de H (55, 56).

O aparelho de XPS consiste de uma câmara de ultra alto vácuo, uma fonte de raios-X, feixe de íons, manipulador de amostra, analisador de elétrons e computador. Um dispositivo de inserção é usado para trocar as amostras sem quebrar o vácuo. O feixe de íons é utilizado para limpar as amostras e para analisar a camada mais profunda da amostra. Um analisador concêntrico hemisférico é o analisador de elétrons mais utilizado no XPS, no qual é necessário alta resolução na energia do elétron (<0.1 eV) para aquelas análises em que o grupo químico deve ser medida cuidadosamente (56).

2.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No caso da microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons,

etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.) (57).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retro-espalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retro-espalhados fornecem imagem característica de variação de composição (57).

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV (57).

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX) (57).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 - Materiais

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

A amostra de tecido inicial com 2 m², foi submetido 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. A seguir 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.

O equipamento utilizado para tratar o tecido de poliéster foi desenvolvido no laboratório de processamento de materiais por plasma da UFRN e encontra-se ilustrado esquematicamente na figura 3.1.

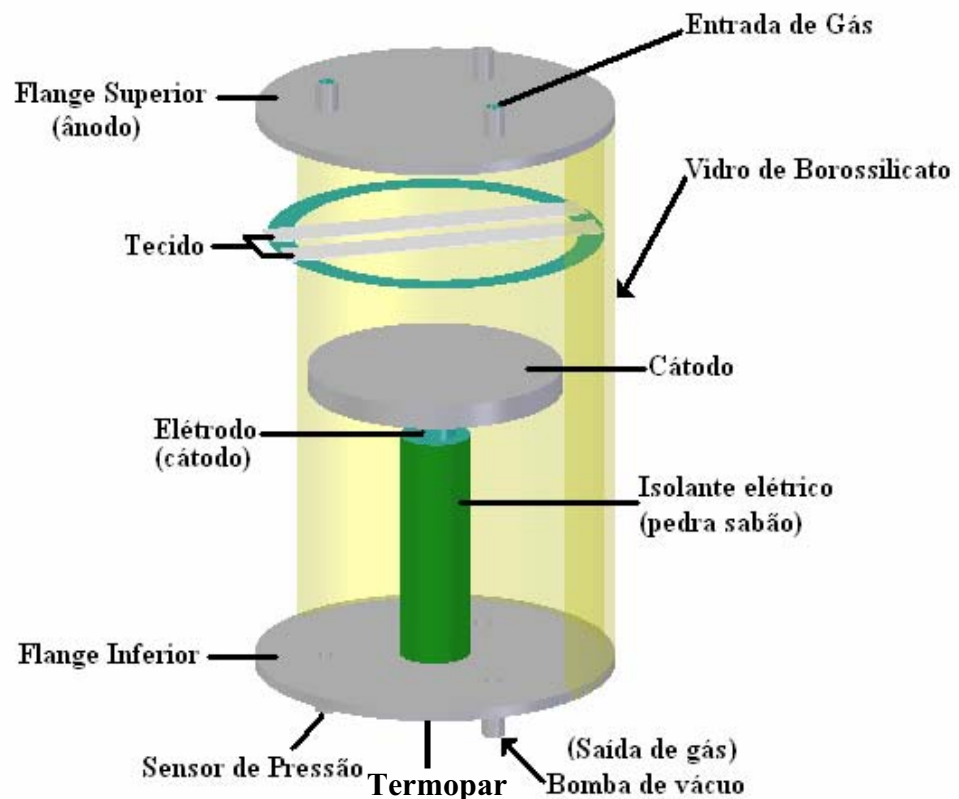


Figura 3.1 - Desenho esquemático do reator a plasma utilizado para os tratamentos das tiras de tecido 100% poliéster.

O sistema consiste de uma fonte de corrente contínua, e sistema de vácuo (10^{-3} mbar). 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 uma câmara de vácuo, de aproximadamente cinco litros, fechada por dois flanges de aço inox, onde o superior encontra-se aterrada 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 instrumento 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 $0,7 \times 10^{-2}$ mbar. 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 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.

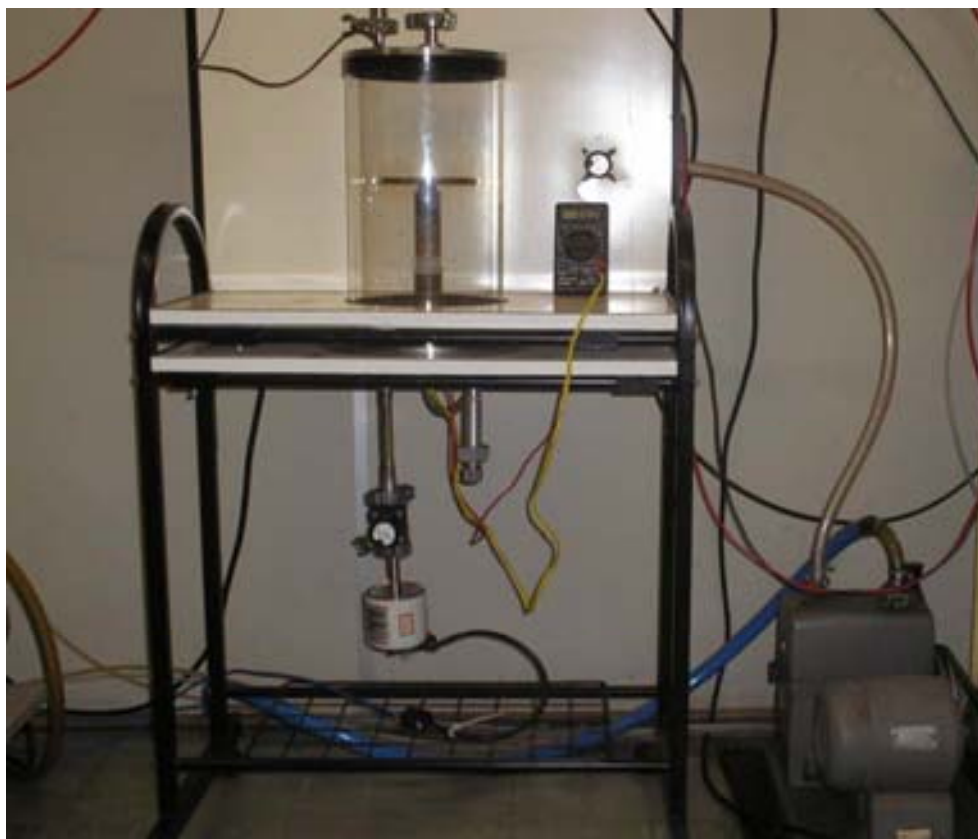


Figura 3.2 – Equipamento de plasma utilizado para promover modificações nos filmes de poliéster.

Na tabela 3.1 se encontram as condições de tratamento a plasma utilizadas na modificação das amostras de poliéster para a atmosfera de oxigênio.

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

Condição	Tempo de Tratamento	Gás (10cm ³ /min)
		Oxigênio
O ₂ ¹⁰⁰ – 60 min	60 min	100%
O ₂ ¹⁰⁰ – 50 min	50 min	100%
O ₂ ¹⁰⁰ – 40 min	40 min	100%
O ₂ ¹⁰⁰ – 30 min	30 min	100%
O ₂ ¹⁰⁰ – 20 min	20 min	100%
O ₂ ¹⁰⁰ – 10 min	10 min	100%

A fim de verificar o efeito do N₂ no potencial energético do oxigênio, diferentes misturas O₂-N₂ foi utilizada 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)		Tempo de tratamento.
	Oxigênio	Nitrogênio	
O ₂ ⁹⁰ N ₂ ¹⁰	90%	10%	10 min
O ₂ ⁸⁰ N ₂ ²⁰	80%	20%	10 min
O ₂ ⁷⁰ N ₂ ³⁰	70%	30%	10 min
O ₂ ⁶⁰ N ₂ ⁴⁰	60%	40%	10 min
O ₂ ⁵⁰ N ₂ ⁵⁰	50%	50%	10 min
O ₂ ⁴⁰ N ₂ ⁶⁰	40%	60%	10 min
O ₂ ³⁰ N ₂ ⁷⁰	30%	70%	10 min
O ₂ ²⁰ N ₂ ⁸⁰	20%	80%	10 min
O ₂ ¹⁰ N ₂ ⁹⁰	10%	90%	10 min
N ₂ ¹⁰⁰	-	100%	10 min

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 (mA)	Tensão (V)	Temperatura (°C)
1,250	0,10	470	90

Para o tratamento em plasma, as amostras foram colocadas a uma distância de 70 mm do cátodo (ver figura 3.2). Essa medida 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 – Reator a plasma no momento em que as amostras de tecido estão sendo tratadas.

Para avaliar o efeito do tratamento a plasma foram utilizados alguns métodos de caracterização, quais foram:

- Teste do arraste vertical, com a finalidade de observar mudanças na hidrofiliidade;
- XPS, com o intuito de observar mudanças químicas superficiais;
- MEV (microscopia eletrônica de varredura) para analisar possíveis mudanças físicas acontecidas durante o tratamento.

3.2 - Caracterização das amostras após tratamento.

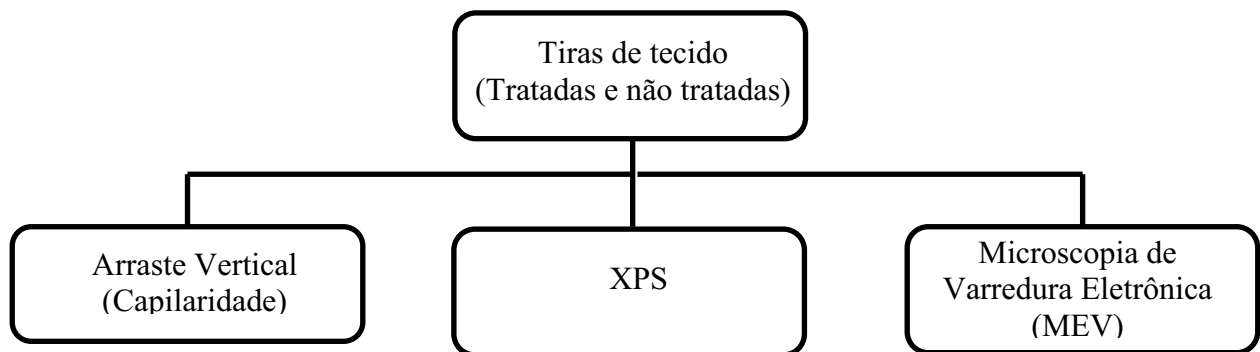


Figura 3.4 – Fluxograma ilustrativo das análises de caracterização dos tecidos tratados e não-tratados.

3.2.1 - Hidrofilidade

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

O teste de capilaridade é procedido-se da seguinte maneira: 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 3.6, mostra o equipamento utilizado para o teste de hidrofilidade. 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 dentro de um becker, onde se encontra 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 3.5 – Aparato experimental utilizado para análises de hidrofilidade (Arraste Vertical).

3.2.2 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por 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.

3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a finalidade de observar mudanças físicas superficiais, foi utilizado um microscópio de varredura modelo XL 30 - ESEM marca Phillips. 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

4.1 - Estudo da hidrofiliidade para as amostras tratadas com 100% de O₂.

O 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 4.1 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 hidrofiliidade, após o tratamento a plasma.

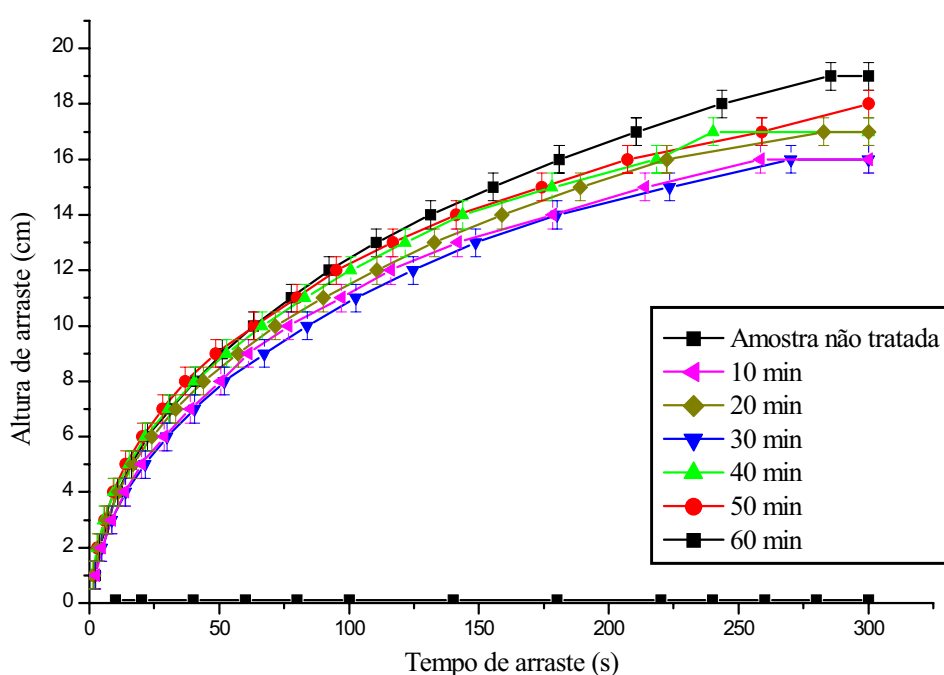


Figura 4.1 – Estudo do arraste vertical de amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento e logo após o tratamento.

Ao se analisar a figura 4.1 pode-se observar que a amostra não tratada apresentou baixa hidrofiliidade, 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. (43), 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.

Nas pesquisas de alguns autores foi observado que os efeitos do tratamento superficial a plasma em amostras poliméricas, sofriam mudanças durante um período de estocagem. A fim de verificar esse efeito, foram realizados testes de capilaridade nos 30, 60 e 365 dias após o tratamento das amostras.

Na figura 4.2 encontra-se o gráfico referente aos valores observados no teste de capilaridade após 30 dias de tratamento.

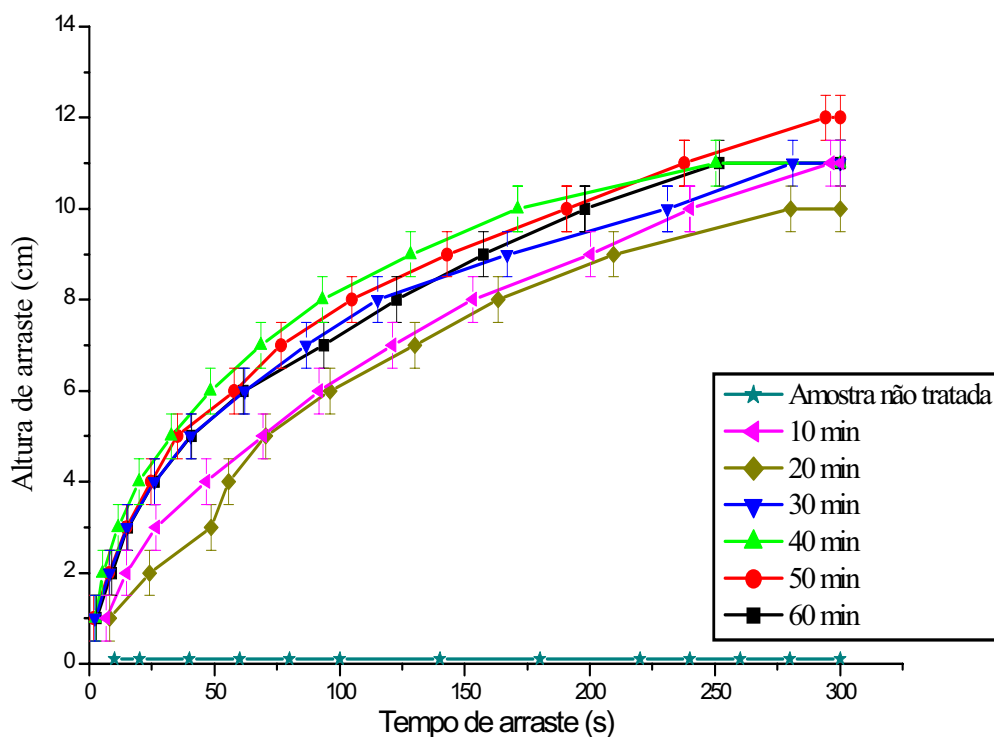


Figura 4.2 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento. Análises após 1 mês de tratamento.

Observando-se a figura 4.2 nota-se um decréscimo na molhabilidade, uma vez que a maior altura atingida pelo líquido foi de 12 cm, para a amostra tratada por plasma, durante 50 minutos. Já a menor altura alcançada pelo líquido encontra-se na amostra tratada por 20 minutos, a qual atingiu uma altura de 10 cm. Também, se verifica que não houve homogeneidade no início do arraste vertical para as amostras tratadas no tempo de 10 e 20 min, mas para todas as outras amostras o tempo de subida foi praticamente igual.

Mesmo com a diminuição da molhabilidade, pode-se afirmar que as amostras ainda apresentam boa molhabilidade, uma vez que a menor altura atingida foi de 10 cm em 5 minutos ou 4 cm em 30 s para a mostra tratada a plasma por 20 minutos.

Durante 60 dias as amostras tratadas através da técnica do plasma, permaneceram em um ambiente fechado para que após esse período fosse novamente feito o teste de capilaridade, com o intuito de observar mudanças na molhabilidade durante o teste de estocagem. A figura 4.3 mostra os valores obtidos durante a análise de capilaridade.

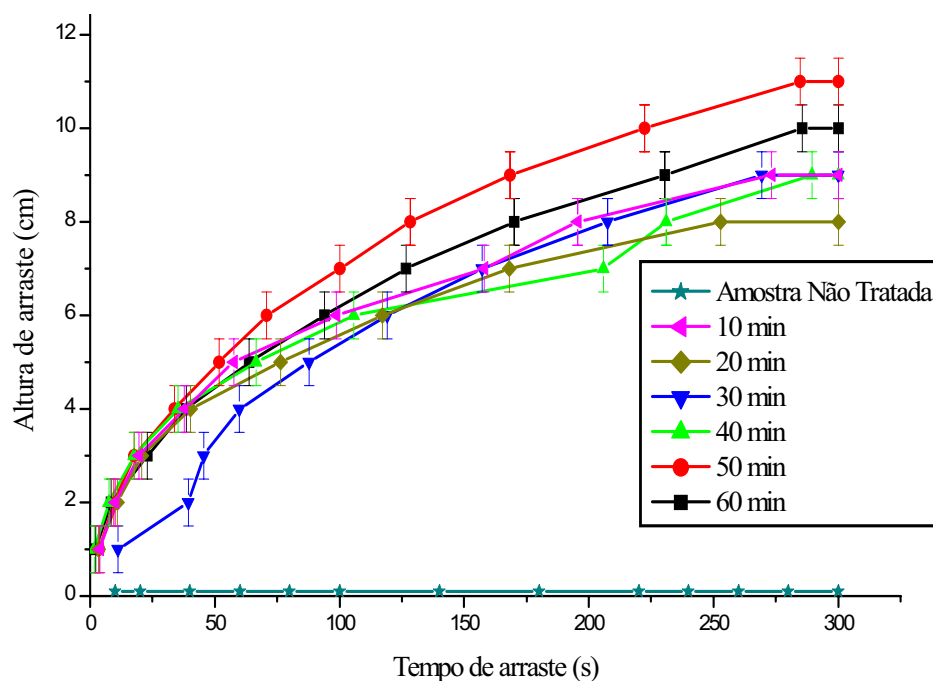


Figura 4.3 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento. Análise após 2 meses de tratamento.

Observa-se que também houve queda na molhabilidade, em relação ao primeiro dia de tratamento e após um mês de estocagem. A maior altura atingida pelo líquido foi verificada para a amostra tratada durante 50 minutos, cujo valor de subida foi de aproximadamente 11 cm. A menor altura de arraste foi observada para a amostra de tecido tratada durante 20 minutos, na qual o valor atingido foi de aproximadamente 8 cm. Mesmo com essa queda, os materiais ainda apresentaram boa hidrofiliidade, uma vez que a menor altura foi de 8 cm em 5 minutos ou 4 cm em 30 s.

Nesta figura 4.3 também se pode notar que existe uma homogeneidade no início do arraste para as amostras tratadas com exceção da amostra tratada por 30 minutos, que teve um arraste mais lento no início.

Ainda com o objetivo de estudar o efeito do plasma durante um período longo de estocagem e sua influência na hidrofiliidade, as tiras de tecido tratadas a plasma, foram colocadas em um ambiente fechado durante 360 dias. Após esse período, o teste de capilaridade (arraste vertical) foi realizado e seus valores encontram-se na figura 4.4.

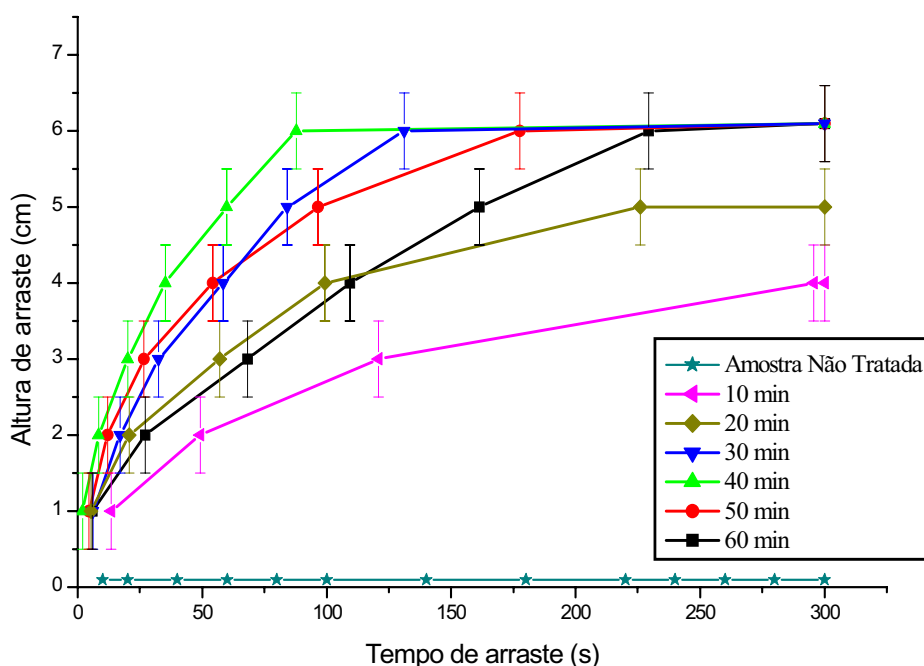


Figura 4.4 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento, após 1 ano de tratamento.

Analisando a figura 4.4 verifica-se que ainda obteve-se a absorção de líquido pelas amostras tratadas, porém algumas delas não são mais consideradas um material hidrófilo, quais sejam: as amostras não tratadas e as tratadas durante 10 minutos. As demais amostras apresentaram bons resultados na hidrofiliidade, já que as mesmas, atingiram alturas de 5 a 8 cm em 5 minutos.

Os gráficos de molhabilidade relacionam a altura atingida pelo líquido (S) com o tempo de arraste (t), portanto pode-se também obter através desses valores as velocidades de arraste atingidos por cada amostra tratada. Para tanto, fez-se necessário o ajuste das curvas S x t e sua respectiva diferenciação. Os ajustes das curvas foram feitos através do ajuste exponencial de 1ª ordem, do qual foi obtida a seguinte equação:

$$y = y_0 + a_1 e^{\frac{-x}{t_1}} \quad (4.1)$$

A equação (S x t) foi derivada obtendo-se o valor da velocidade de arraste.

$$v = \frac{\partial S}{\partial t} \quad (4.2)$$

Para estudar as velocidades de arraste inicial dimensionou-se o tempo de 30 segundos para todas as amostras, pois foi nesse tempo que se começou a observar diferenças nos arrastes iniciais das amostras. Já as velocidades finais ficaram estipuladas em 200 segundos, pois todas as amostras obtiveram arraste vertical até esse valor, antes de atingir o equilíbrio (ver tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Valores das velocidades $v(t)$ inicial e final para as amostras tratadas

Dias	60 min		50 min		40 min	
	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)
1°	0,1265	0,0245	0,1250	0,0183	0,1244	0,0176
30°	0,0728	0,0147	0,0811	0,0117	0,0868	0,0090
60°	0,0569	0,0162	0,0689	0,0165	0,0534	0,0103
365°	0,0321	0,0137	0,0555	0,0027	0,0668	0,0018

Dias	30 min		20 min		10 min	
	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)
1°	0,1133	0,0193	0,1182	0,1133	0,0193	0,1182
30°	0,0755	0,0124	0,0653	0,0755	0,0124	0,0653
60°	0,0600	0,0179	0,0557	0,0600	0,0179	0,0557
365°	0,0588	0,0057	0,0385	0,0588	0,0057	0,0385

Com o gráfico da velocidade em relação ao tempo de envelhecimento (figura 4.5) pode-se observar que existe uma queda brusca na velocidade inicial entre o 1° dia de tratamento e 1 mês após o tratamento. Entre o 1° mês e o 2° mês de armazenagem ainda é notado uma queda na velocidade, mas não é tão acentuada quanto a primeira, pois a inclinação da reta é mais suave.

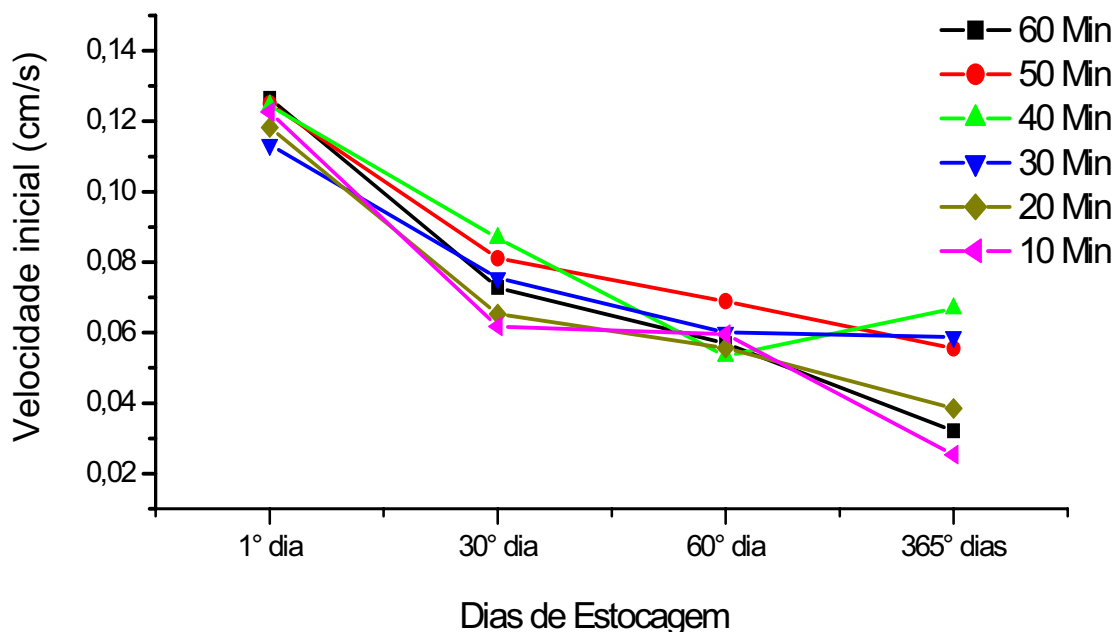


Figura 4.5 – Velocidade inicial das amostras tratadas com plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento.

Esse resultado é coerente se entendermos que, logo após o tratamento, há um aumento da tensão superficial do poliéster, através da criação de grupos hidrófilos. Com a criação de tais grupos, a água consegue através da interação via pontes de hidrogênio molhar a superfície das fibras e conseqüentemente propiciar o movimento do arraste vertical. O arraste vertical só é possível de acontecer após o molhamento das fibras e se ocorrer a diferença de pressão entre a pressão capilar e a pressão hidrostática. Se a pressão capilar for maior que a pressão hidrostática e se as forças de adesão entre o líquido e a parede do tubo são maiores que a força de coesão entre as moléculas do líquido, então o movimento capilar ocorre.

A queda brusca na velocidade inicial indica que o material sofreu mudanças na camada superficial durante a estocagem. Esse fenômeno pode ser explicado através da possível reação entre os grupos funcionais criados e o ar bem como entre radicais formados na superfície e o ar, e ainda o possível movimento desses grupos em direção ao interior do material, pois o mesmo tende à voltar a sua composição inicial.

Entre o 1º mês e o 2º mês, a queda na velocidade já não é tão abrupta, o que indica que a diferença entre a pressão capilar e hidrostática diminuiu, acarretando na perda da

Michelle Cequeira Feitor

velocidade inicial do arraste vertical. Isso, provavelmente ocorreu devido à diminuição da tensão superficial do material durante a estocagem. Deve ser observado que para a amostra tratada durante 40 min, nota-se uma queda acentuada entre o 1º mês e o 2 mês, fazendo com que esse material seja a exceção neste trecho. Neste trecho o material mostra a tendência de entrar em equilíbrio, facilmente observado pela suavidade na queda das linhas.

Considerando o trecho entre o 60º e 365º dias observa-se ainda queda na velocidade inicial, principalmente as amostras tratadas em 10 min, 20 min e 60 min. Entretanto, para as amostras tratadas em 30 e 40 min é notado um aumento na velocidade inicial.

Considerando a análise feita para velocidade inicial, far-se-á o mesmo para a velocidade final de arraste de cada amostra, onde através da discussão poderá ser analisado cada dia de estocagem, bem como comparadas as duas velocidades.

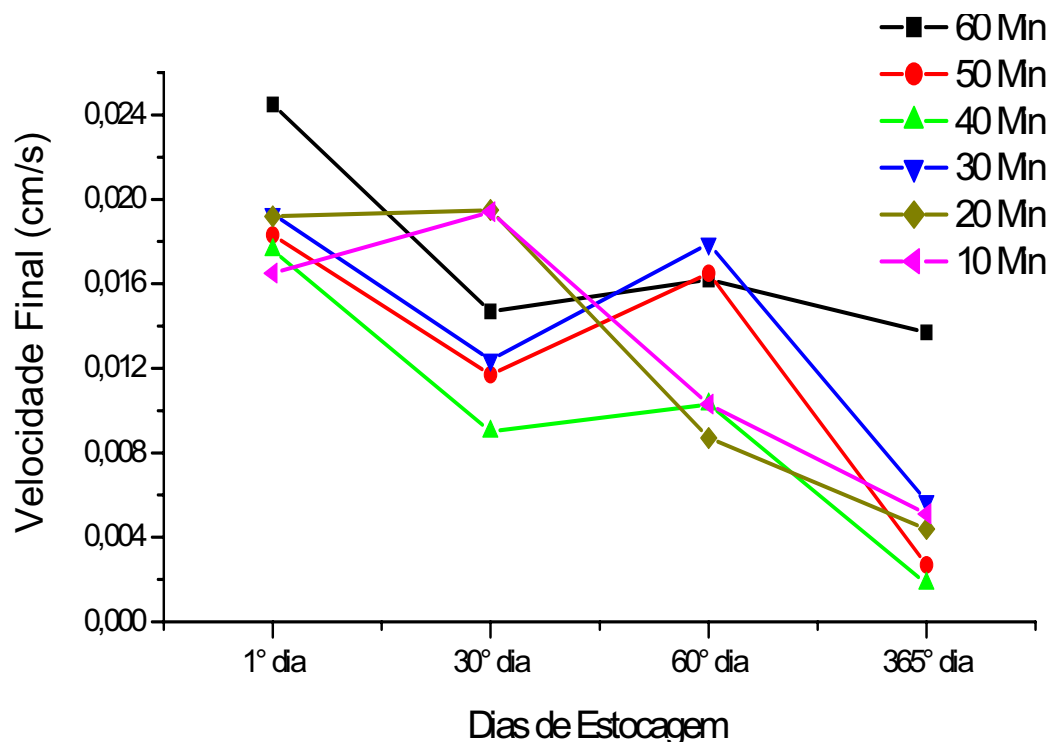


Figura 4.6 – Velocidade final das amostras tratadas a plasma de oxigênio em diferentes tempos de tratamento.

Relacionando os dois gráficos (figura 4.5 e 4.6) pode-se verificar que existem diferenças entre ambos. Para as amostras tratadas durante 60 min, 50 min, 40 min e 30 min,

acontece queda nas velocidades tanto no início do arraste ($t = 30$ s) como para o fim ($t = 200$ s). Já para a amostra tratada por 20 minutos observa-se que não houve uma queda característica na velocidade final após um mês de tratamento, mas para a velocidade inicial nota-se uma queda considerável. Para a amostra com 10 minutos de tratamento observa-se um aumento na velocidade final de arraste, mas uma queda abrupta na velocidade inicial no movimento capilar do líquido.

Após dois meses de estocagem é verificado que os melhores resultados se encontram para as amostras tratadas em 60 min, 50 min, 40 min e 30 min, pois não houve uma queda na velocidade final de arraste e sim uma estabilização, ou melhor dizendo, um equilíbrio entre as forças capilares e hidrostáticas.

Entretanto, o melhor resultado se encontra na amostra tratada por 50 minutos, uma vez que a mesma não sofreu queda abrupta, tanto na velocidade inicial quanto final, mostrando que o tratamento é mais eficaz. Como não houve grande diminuição nas velocidades, o material atingiu a maior altura de arraste, facilmente observado na figura 4.1 (a) da molhabilidade, já analisado nesta tese.

4.2 - Estudo da hidrofiliidade para a mistura gasosa $N_2 + O_2$

Com o mesmo objetivo de estudar a melhoria na hidrofiliidade das amostras do tecido, após o tratamento a plasma com mistura e ainda visualizar a ação do tempo quanto ao tratamento superficial, as mesmas foram submetidas ao teste de arraste vertical. Para o estudo do envelhecimento as amostras foram estocadas em um ambiente fechado, a fim de evitar o máximo possível o acúmulo de sujeira. A cada mês realizava-se o teste para observar se ainda ocorria o efeito da molhabilidade.

Assim sendo, na figura 4.7 encontra-se ilustrado o gráfico referente ao primeiro dia de tratamento. O gráfico relaciona altura atingida pela coluna do líquido no decorrer do tempo, portanto poder-se-á estudar as velocidades de arraste iniciais e finais em relação ao tempo.

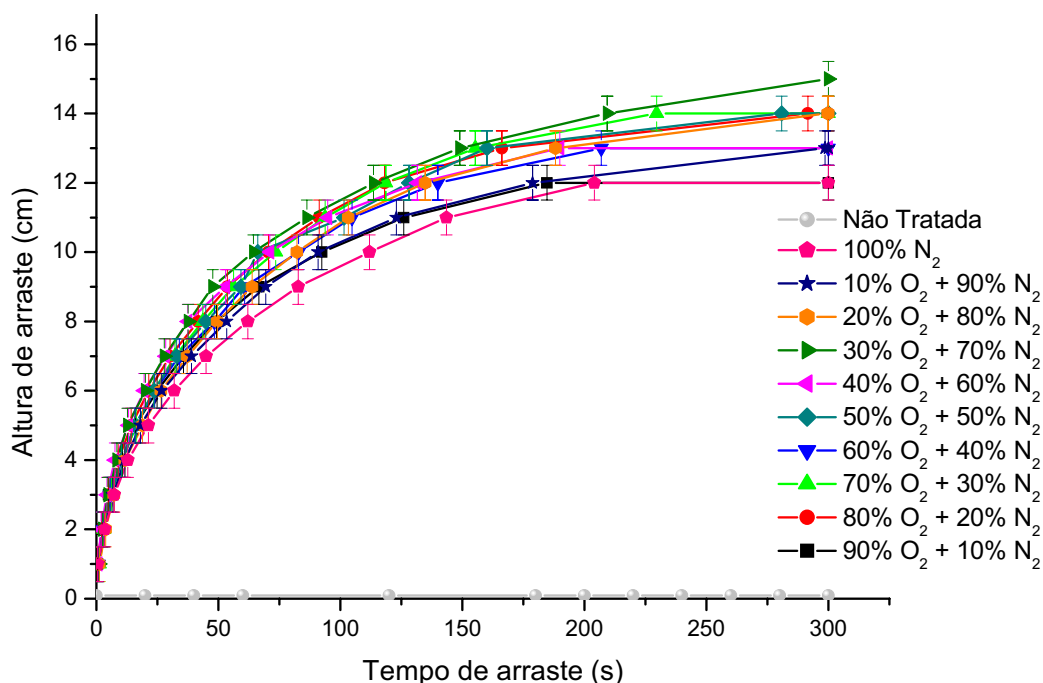


Figura 4.7 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, análise após o tratamento.

Através do gráfico de molhabilidade localizado na figura 4.7, 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 4.7 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%

N_2 demonstrou melhor desempenho perante as outras amostras, uma vez que a mesma percorre a mesma altura em menor tempo de aproximadamente 280 segundos.

Com o objetivo de analisar o desempenho do material tratado a plasma quanto ao envelhecimento, fez-se necessário a repetição do teste de capilaridade a cada mês, a fim de observar mudanças nas características hidrófilas do material criadas após o tratamento.

Na figura 4.8 encontra-se um gráfico referente ao teste de arraste vertical após um mês de envelhecimento.

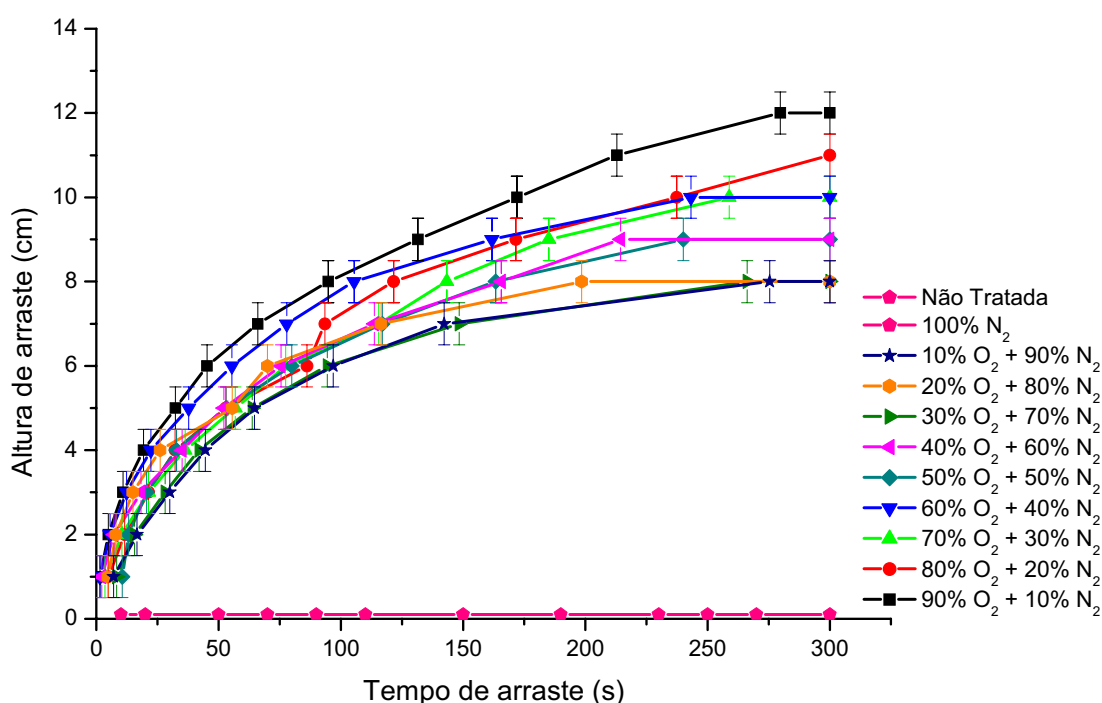


Figura 4.8 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, após 1 mês de tratamento.

O comportamento inicial do arraste vertical não é homogêneo, nota-se que o tempo de estocagem de 1 mês apresenta diferenças visíveis. A partir deste gráfico fica evidente que houve inversão no resultado da molhabilidade em relação ao primeiro dia de tratamento. A amostra tratada com 30% O_2 + 70% N_2 que antes tinha atingido a maior altura de arraste, após um mês de estocagem, apresenta resultado insatisfatório em relação à altura, chegando ao

valor de aproximadamente 8 cm. Já o melhor resultado encontra-se na amostra tratada com 90% O₂ + 10 % N₂, o qual atinge uma altura de aproximadamente 12 cm.

Fica evidente que as possíveis aminas que foram formadas pela introdução do nitrogênio não são estáveis quando comparadas com as carbonilas e hidroxilas que podem ter sido produzidas através da introdução do oxigênio. Isso pode explicar porque as maiores concentrações de oxigênio mantiveram os melhores resultados referentes à altura atingida e as maiores concentrações de nitrogênio obtiveram os piores resultados, principalmente para amostra tratada com 100% N₂ que não absorve mais após um mês de tratamento. Embora, os resultados não tenham sido animadores, todas as amostras com exceção da tratada com 100% N₂ conseguiram ultrapassar o valor mínimo para que o tecido seja considerado hidrófilo (43).

Ainda com o intuito de observar mudanças quanto à hidrofiliidade do material criadas pelo plasma, novamente fez-se o teste de capilaridade das amostras tratadas após 2 meses de armazenagem. A seguir encontra-se a figura 4.9, referente aos valores da molhabilidade para o segundo mês de estocagem.

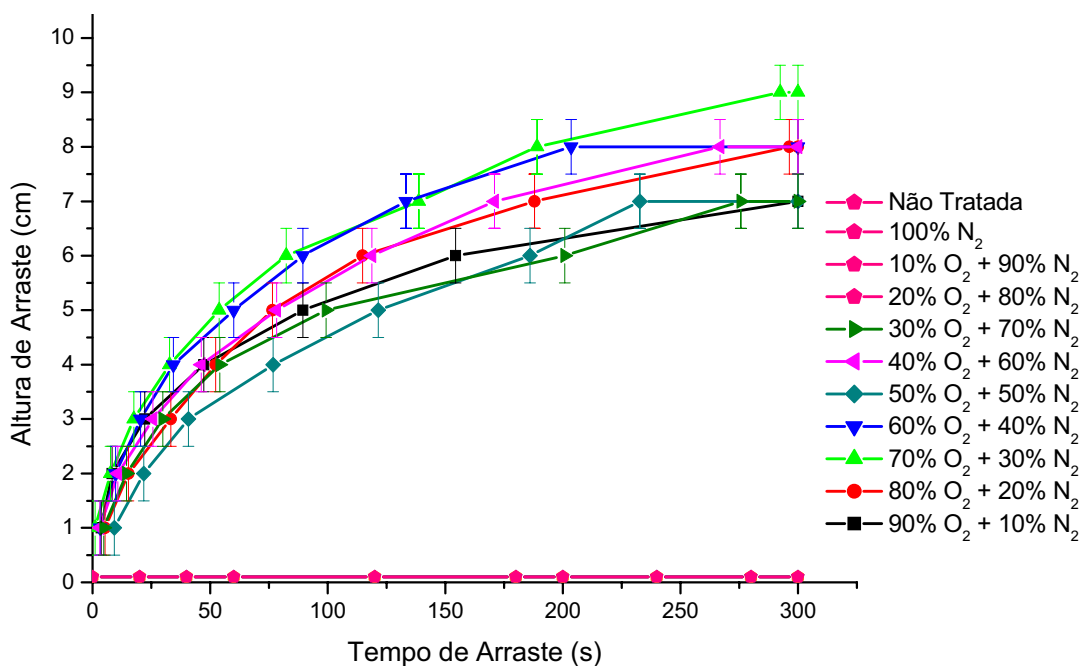


Figura 4.9 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, análise após 2 mês de tratamento.

Ao analisar a figura 4.9, observa-se que houve queda na molhabilidade, principalmente para as amostras tratadas com 20% O₂ + 80 % N₂, 10% O₂ + 90 % N₂ e 100 % N₂ que não apresentaram arraste vertical, confirmando a instabilidade do nitrogênio. O resultado mais satisfatório se verifica para a amostra tratada com 70% O₂ + 30 % N₂, que manteve-se constante durante o tempo de estocagem, tendo uma queda de molhabilidade pequena entre o primeiro mês e o segundo mês de estocagem. Mas mesmo com esses resultados, os tecidos ainda são hidrófilos após 2 meses de estocagem.

Depois de um ano de tratamento, testes de capilaridade foram executados nas amostras tratadas, ainda com o intuito de observar se o material apresentaria alguma hidrofilidade (ver figura 4.10).

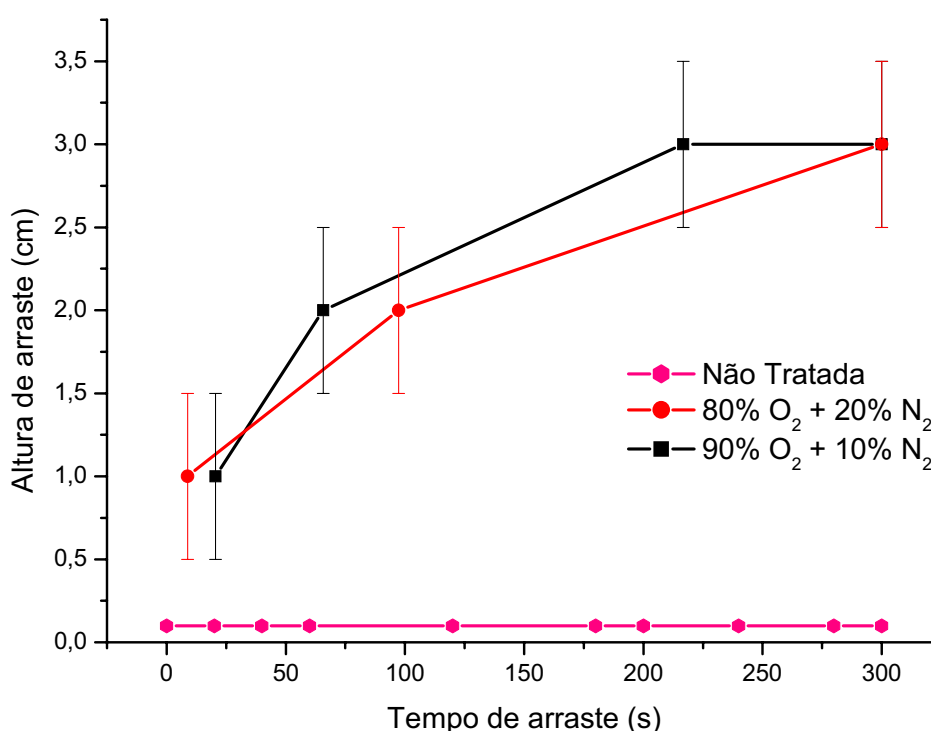


Figura 4.10 – Estudo da molhabilidade das amostras tratadas em diferentes atmosferas gasosas, após 1 ano de tratamento.

Após um ano de armazenagem as amostras com maiores concentrações de oxigênio quando submetidas ao teste de arraste vertical ainda absorveram uma pequena quantidade de líquido. Entretanto, a maior altura atingida para amostra tratada com 90% O₂ + 10 % N₂ foi de 3 cm, portanto o tecido não é mais classificado como hidrófilo. As demais amostras não absorveram nenhuma quantidade de líquido mostrando-se, portanto um resultado insatisfatório após um ano de estocagem.

Para estudar as velocidades de arraste inicial dimensionou-se o tempo de 30 segundos para todas as amostras, pois foi nesse tempo que se começava a observar diferenças nos arrastes iniciais das amostras. Já as velocidades finais ficaram estipuladas em 200 segundos, pois todas as amostras obtiveram arraste vertical até esse valor, após esse valor algumas amostras chegavam a seu ponto de equilíbrio (ver tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Valores das velocidades iniciais e finais para as amostras tratadas com mistura.

Dias	100% N		90% N 10% O		80% N 20% O		70% N 30% O		60% N 40% O	
	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)
1° dia	0,1045	0,0064	0,1124	0,0062	0,1184	0,0086	0,1288	0,0066	0,1247	0,0026
30° dia	0,0000	0,0000	0,0712	0,0067	0,0742	0,0035	0,0735	0,0059	0,0679	0,0093
60° dia	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0609	0,0067	0,0545	0,0095
Dias	50% N 50% O		40% N 60% O		30% N 70% O		20% N 80% O		10% N 90% O	
	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)	V(30) (cm/s)	V(200) (cm/s)
1° dia	0,1230	0,0067	0,1186	0,0052	0,1255	0,0069	0,1243	0,0057	0,1141	0,0031
30° dia	0,0777	0,0074	0,0816	0,0072	0,0667	0,0147	0,0706	0,0161	0,0820	0,0129
60° dia	0,0443	0,0118	0,0671	0,0061	0,0632	0,0085	0,0584	0,0092	0,0560	0,0019

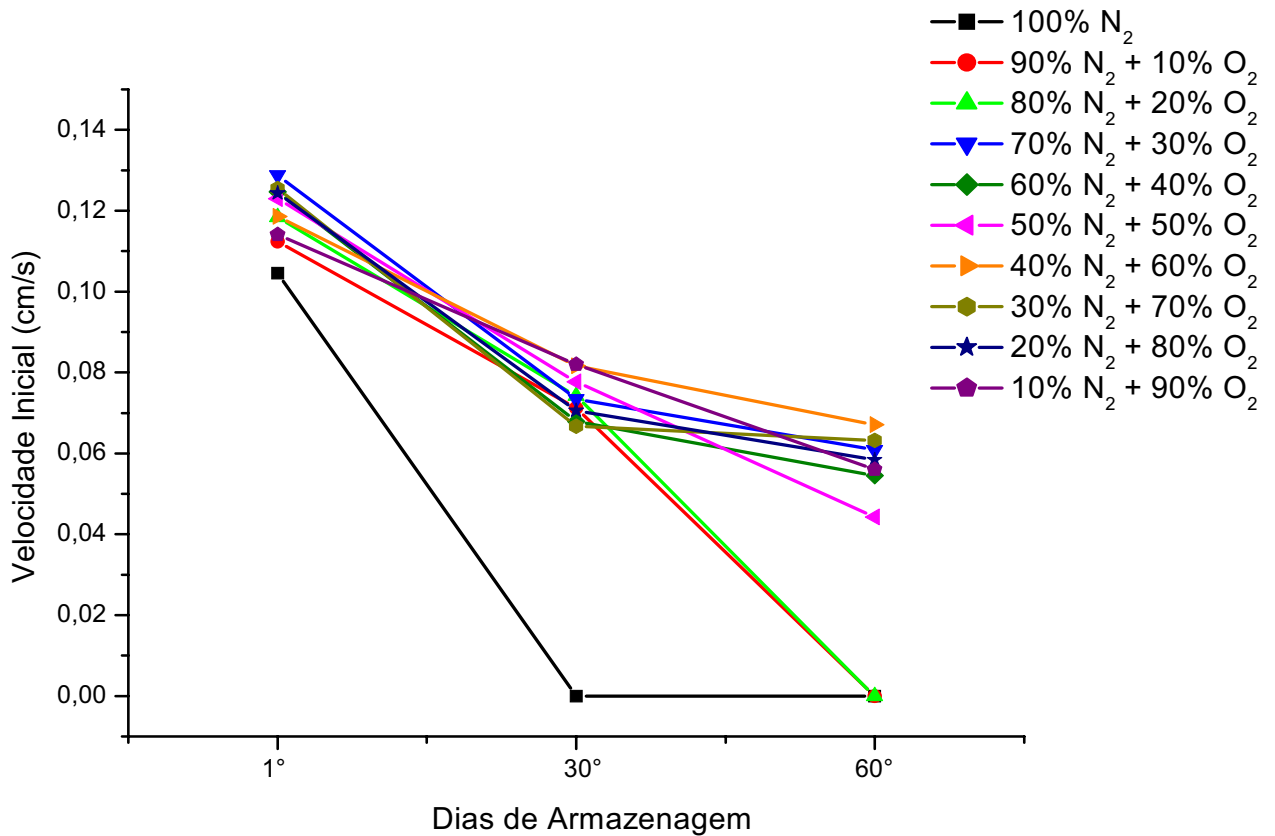


Figura 4.11 - Estudo do envelhecimento da velocidade inicial das amostras tratadas com diferentes misturas gasosas.

Ao analisar a figura 4.11, pode-se observar que houve uma queda acentuada na velocidade inicial para as amostras tratadas com 100% N₂, 90% N₂ + 10% O₂ e 80% N₂ + 20% O₂, desde o primeiro dia do tratamento até aos dois meses de estocagem. Já para as demais amostras não nota-se esse efeito, apenas um pequeno declive entre o primeiro e o 60° dia de estocagem. Portanto, em relação à velocidade inicial de arraste, pode-se afirmar que os melhores resultados, encontram-se para as amostras que mantiveram suas velocidades iniciais constantes ao longo da estocagem, mas não significa dizer, que essas amostras atingirão as maiores alturas de arraste.

Para se chegar a essa resposta, deve ser levada em conta a velocidade final, bem como outros parâmetros igualmente importantes como, por exemplo, os diâmetros dos poros.

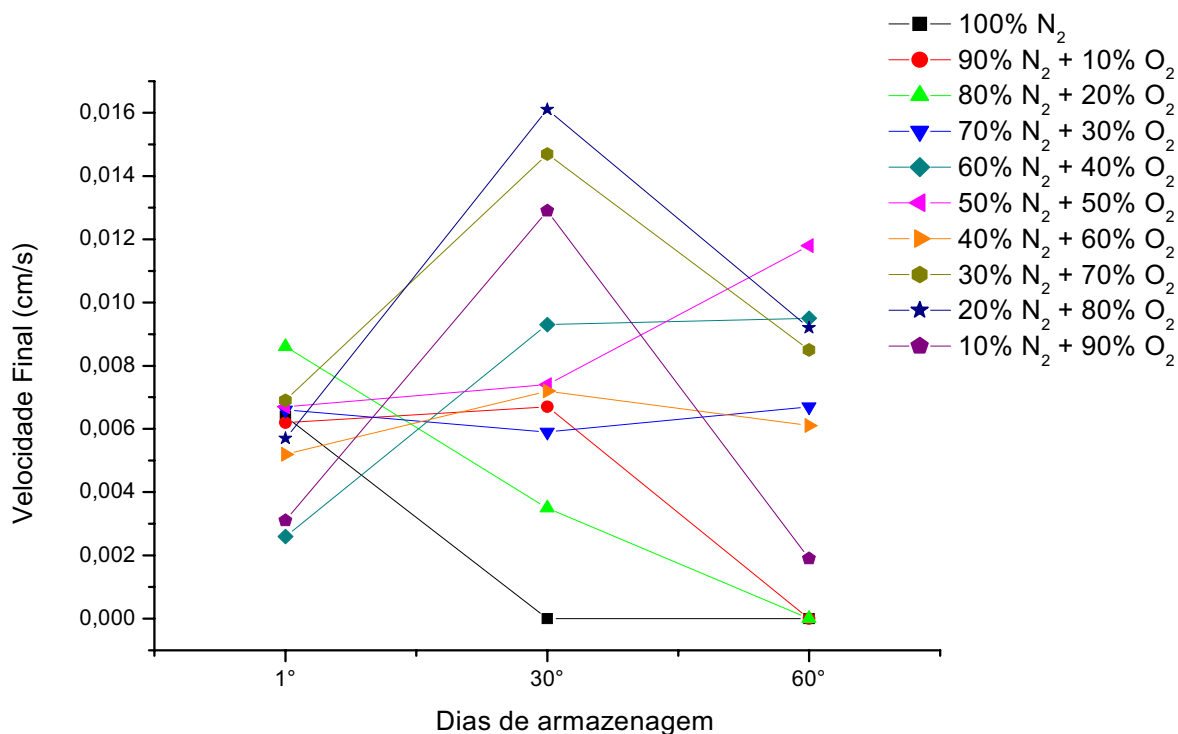


Figura 4.12 - Estudo do envelhecimento da velocidade final das amostras tratadas com diferentes misturas gasosas.

Na figura 4.12 referente à velocidade final, observa-se um comportamento diferente do observado anteriormente para o tratamento a plasma utilizando o oxigênio como gás de trabalho. Verificou-se que entre o primeiro dia de tratamento e o primeiro mês de estocagem, a velocidade final, aumentou algumas amostras tratadas, quais sejam: 90% O₂ + 10% N₂, 80% O₂ + 20% N₂, 70% O₂ + 30% N₂, e 40% O₂ + 60% N₂. Ao analisar o comportamento dessas amostras, fica evidente que esse fenômeno acontece para as amostras que foram tratadas com maiores concentrações de oxigênio, levando a acreditar que os grupos funcionais criados na superfície do plasma não reagiram completamente com o ambiente, tornando fácil a reação entre os grupos ainda existentes e a água no teste de hidrofiliabilidade para o primeiro mês de estocagem, pois a intercomunicação entre o líquido e os grupos funcionais, bem como a permeação lateral entre esses grupos é maior para essas amostras.

Já para as amostras tratadas com 60% O₂ + 40% N₂, 50% O₂ + 50% N₂, 30% O₂ + 70% N₂ e 10% O₂ + 90% N₂, observa-se um equilíbrio em relação ao tempo de estocagem, pois os

mesmos mantiveram-se constantes neste intervalo de tempo, as demais amostras apresentaram declínio.

Entre o primeiro mês e o segundo mês de armazenagem, verifica-se um declínio na velocidade para todas as amostras, com exceção da amostra tratada com 50% O₂ + 50% N₂ que sofre um aumento na velocidade, indicando que os grupos criados nessa amostra provavelmente não reagiram completamente com o ambiente e que o mesmo não sofreu movimento para o interior do material, facilitando a intercomunicação entre os grupos funcionais e o líquido, bem como a permeação entre os capilares do tecido.

Através da figura 4.11 observa-se que os melhores resultados obtidos se encontram nas amostras tratadas com 60% O₂ + 40% N₂ e 30% O₂ + 70% N₂, pois ambas mantiveram certo equilíbrio durante os dois meses de estocagem, mantendo suas velocidades, tanto finais quanto iniciais praticamente constante. Devido, a esses valores, pode-se afirmar que ambas as amostras mostraram-se ser as mais estáveis durante todo o tempo de estocagem. Entretanto, as amostras tratadas com 100% N₂, 90% N₂ + 10% O₂ e 80% N₂ + 20% O₂, apresentaram resultados bastante insatisfatórios, pois ambas tiveram declínio na velocidade inicial e final ao longo do tempo de estocagem.

4.3 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)

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, encontra-se os valores das concentração atômica de carbono, oxigênio e nitrogênio do espectro dos tecidos não-tratados e tratada a plasma.

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

Tabela 4.3 – Concentração dos elementos químicos encontrados nas amostras tratadas e não tratada pela análise de XPS.

Tratamento plasma	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
O1s/C1s	0.43	0,64	0,50	0,48
N1s/C1s	-	-	0,008	0.027

Fica evidenciado pela tabela 4.3 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 O1s/C1s e N1s/C1s com as diferentes condições de tratamento são mostradas nas figuras 4.13 e 4.14, respectivamente. A razão aumentou de 0.43 – 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 N1s/C1s 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.

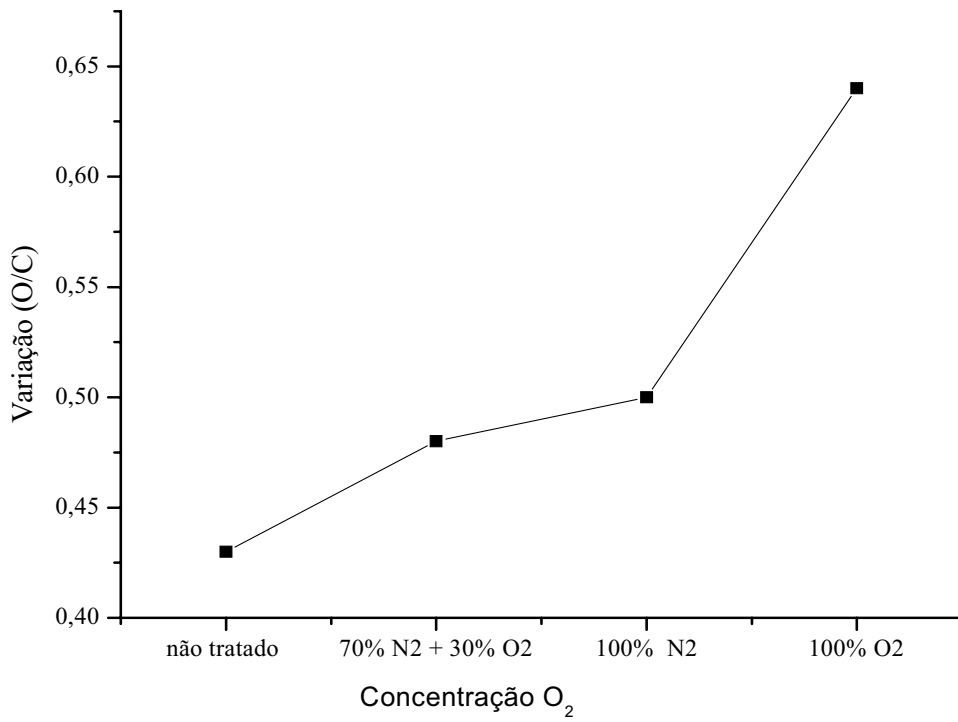


Figura 4.13 – Gráfico ilustrando a relação carbono/oxigênio.

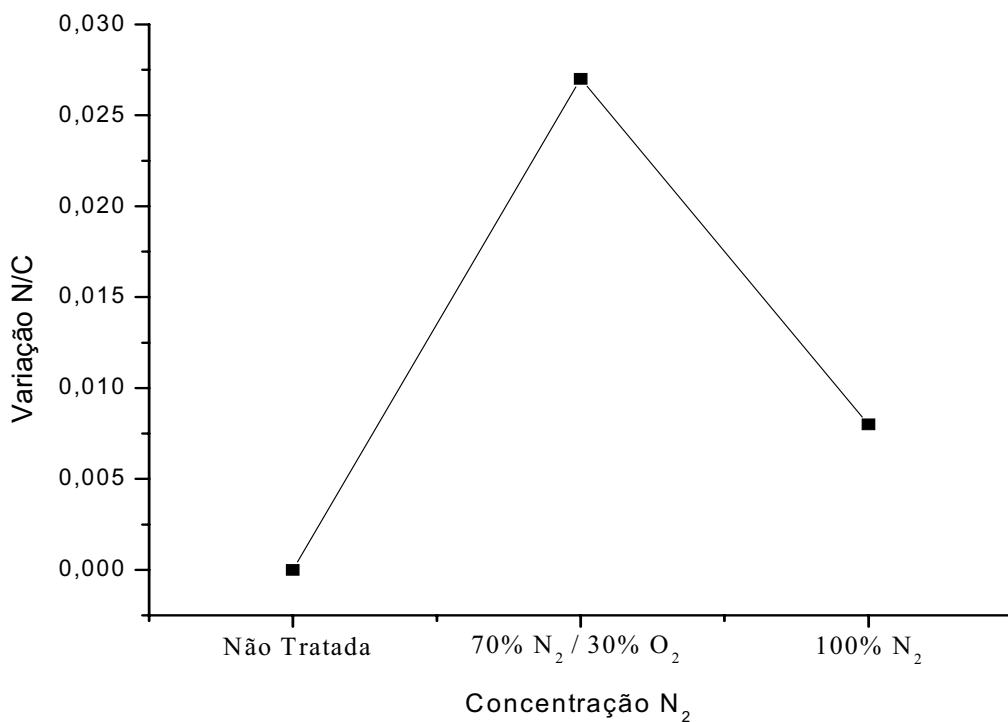


Figura 4.14 – Gráfico ilustrando a relação nitrogênio/carbono.

Na figuras abaixo estão apresentados os espectros de carbono para as amostras tratadas com 100% O₂ (figura 4.15), 100% N₂ (figura 4.16), e 70% N₂ / 30% O₂ (figura 4.17). Para

tanto, foi feito a de-convolução de cada pico para estudar as mudanças relevantes de cada elemento detectado pela análise do XPS.

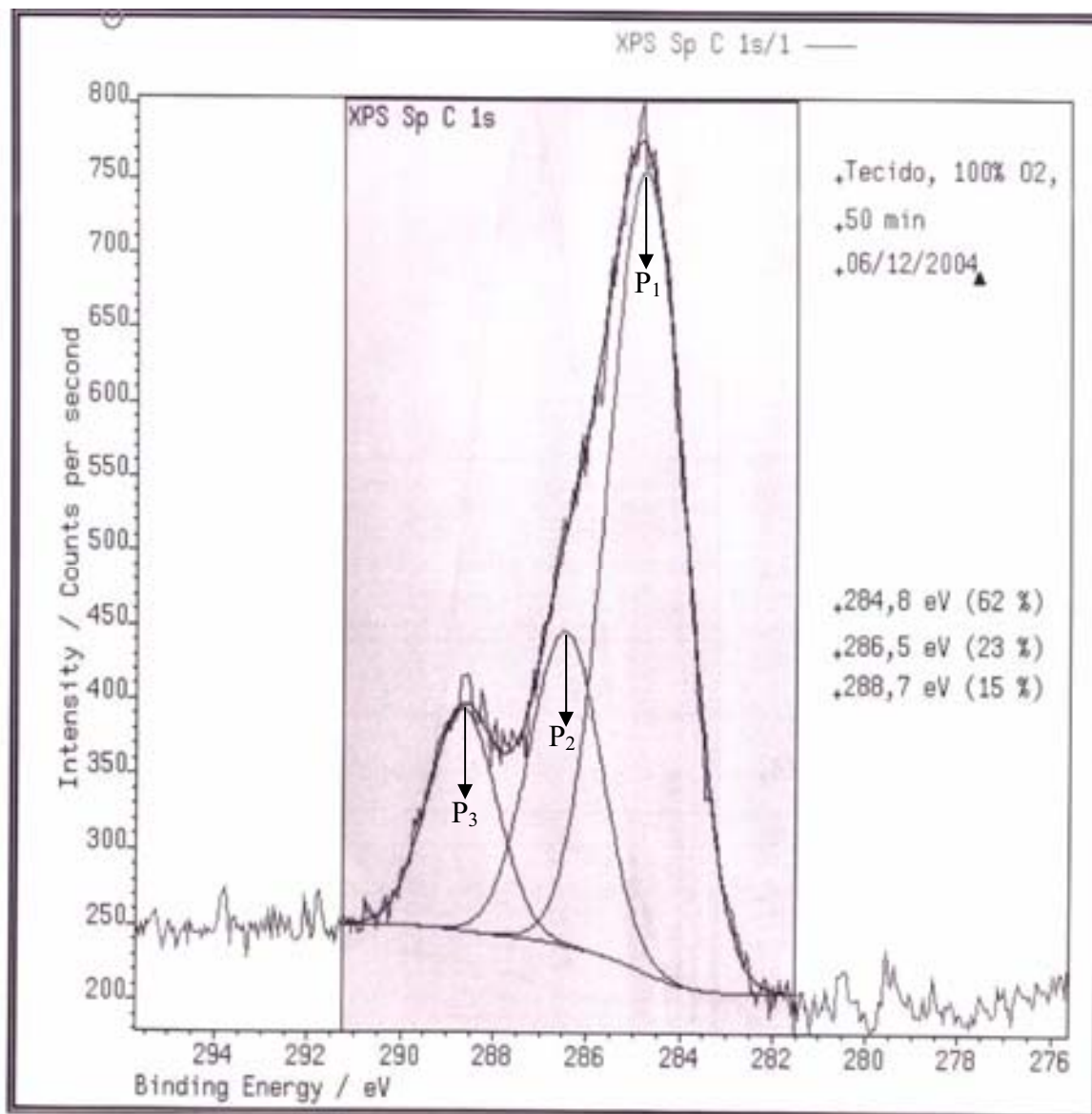


Figura 4.15 – De-convolução do pico de carbono C1s para amostra tratada com 100% de oxigênio.

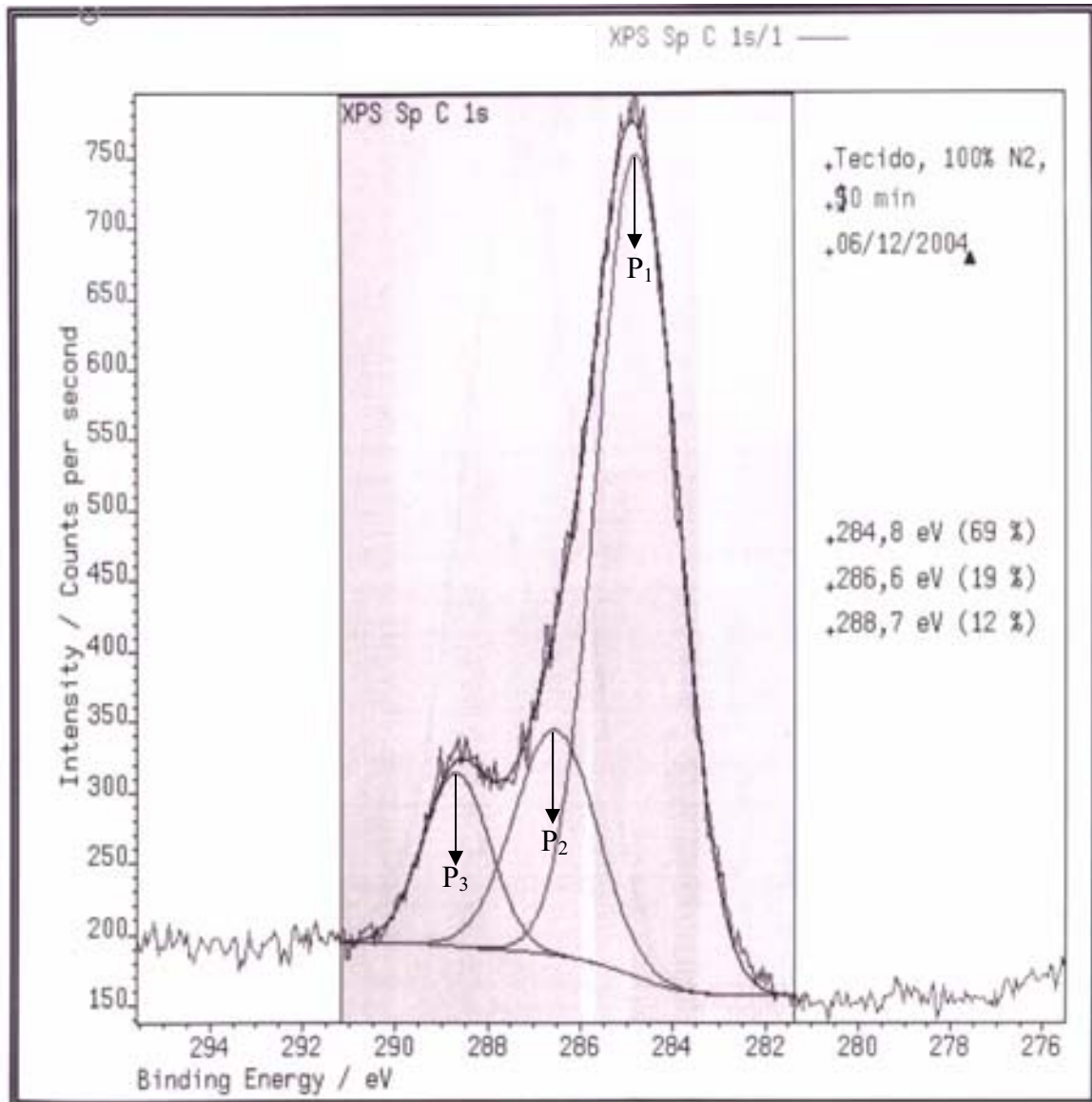


Figura 4.16 – De-convolução do pico de carbono C1s para amostra tratada com 100% N₂.

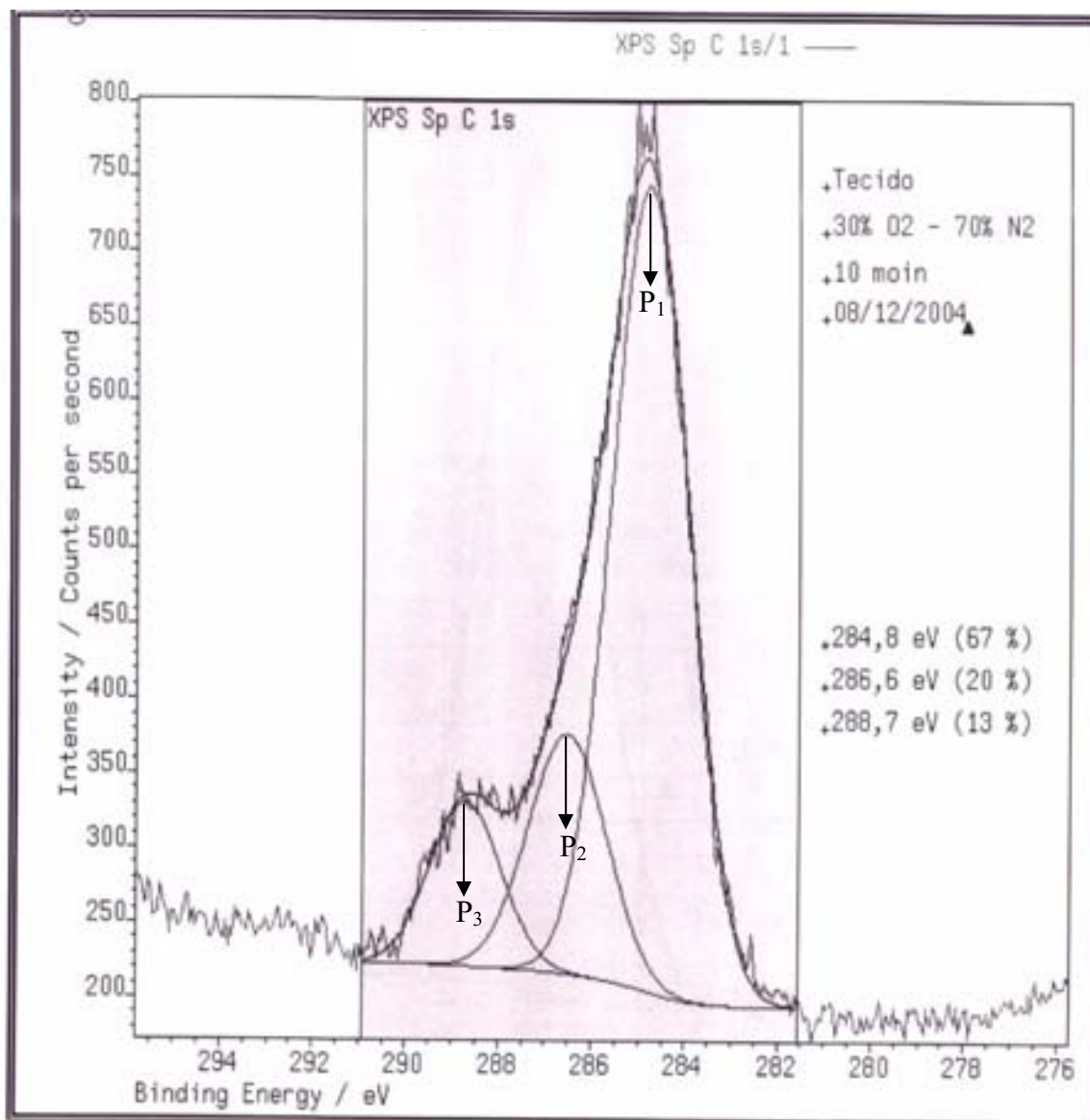


Figura 4.17 – De-convolução do pico de carbono C1s para amostra tratada com a mistura 70% N₂ / 30% O₂.

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, 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.

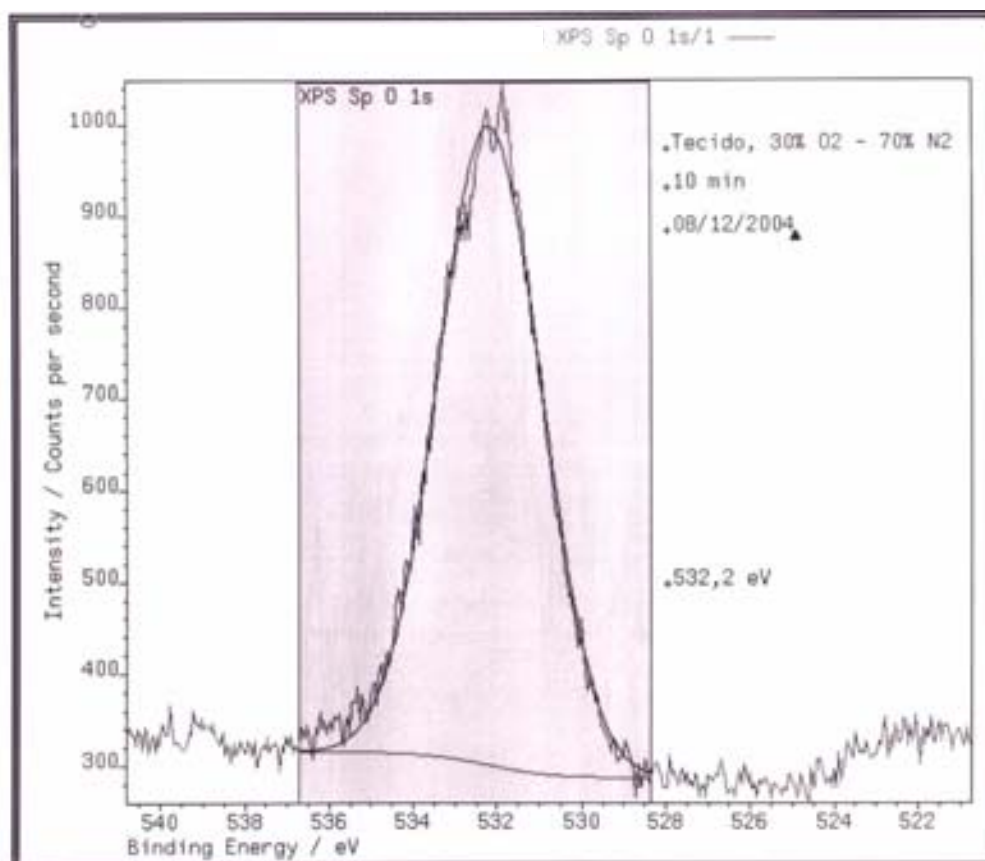
Ao analisar as amostras tratadas observa-se que não houve a criação de novos picos, mas existiram mudanças nas intensidades destes. Na tabela 4.4, encontram-se os valores referentes à concentração de carbono para cada pico, mostrando as diferenças acima citadas.

Tabela 4.4 – Valor referente à razão atômica do elemento químico carbono para cada tipo de ligação em diferentes condições de tratamento.

Condições de tratamento	Percentagem 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 4.4 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 4.18), 100% N₂ (figura 4.19), e 70% N₂/ 30% O₂ (Figura 4.20).

Figura 4.18 – De-convolução do pico de oxigênio O1s para a amostra tratada com 100% O₂.

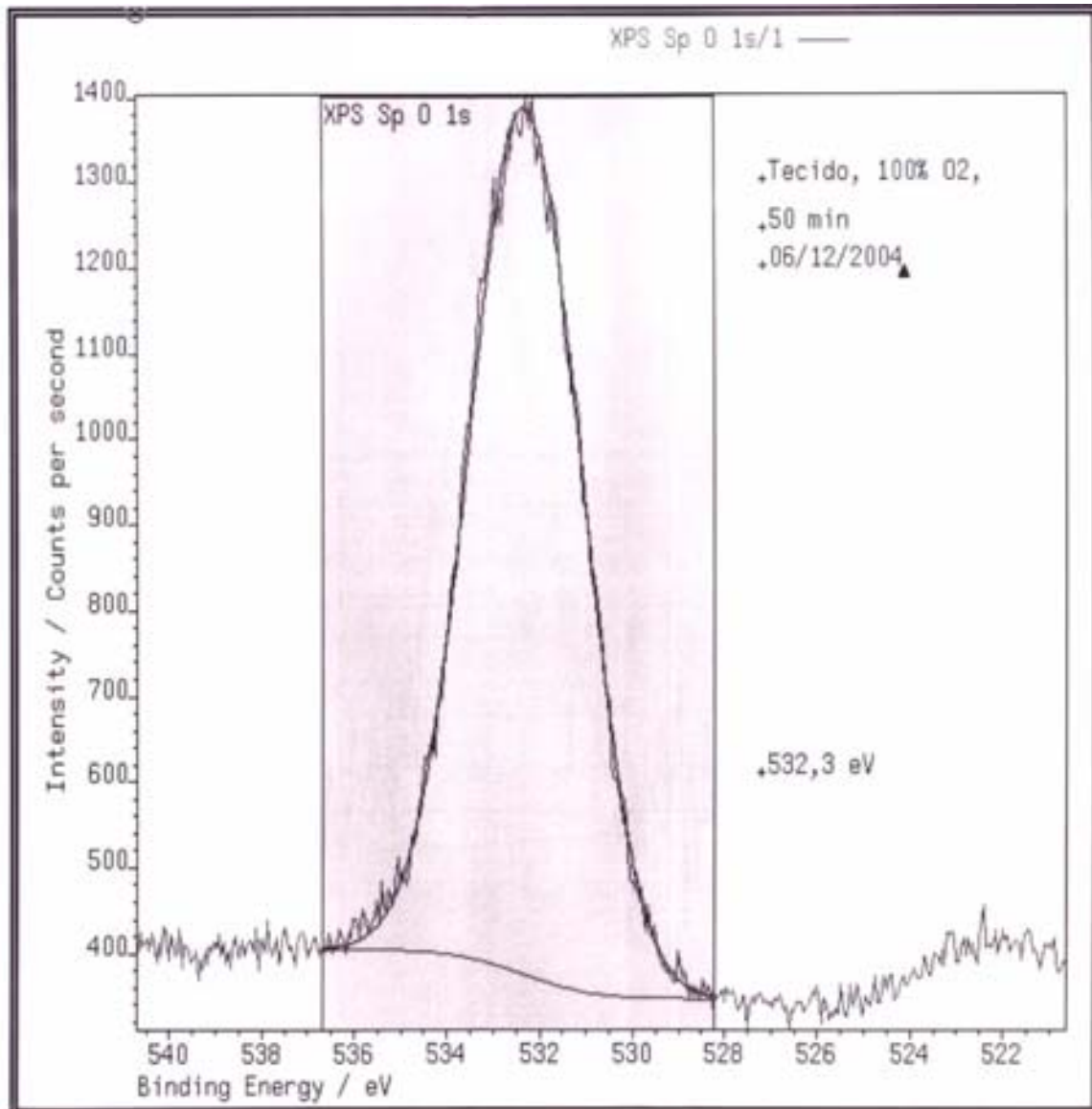


Figura 4.19 – De-convolução do pico de oxigênio O1s para a amostra tratada com 100% N₂.

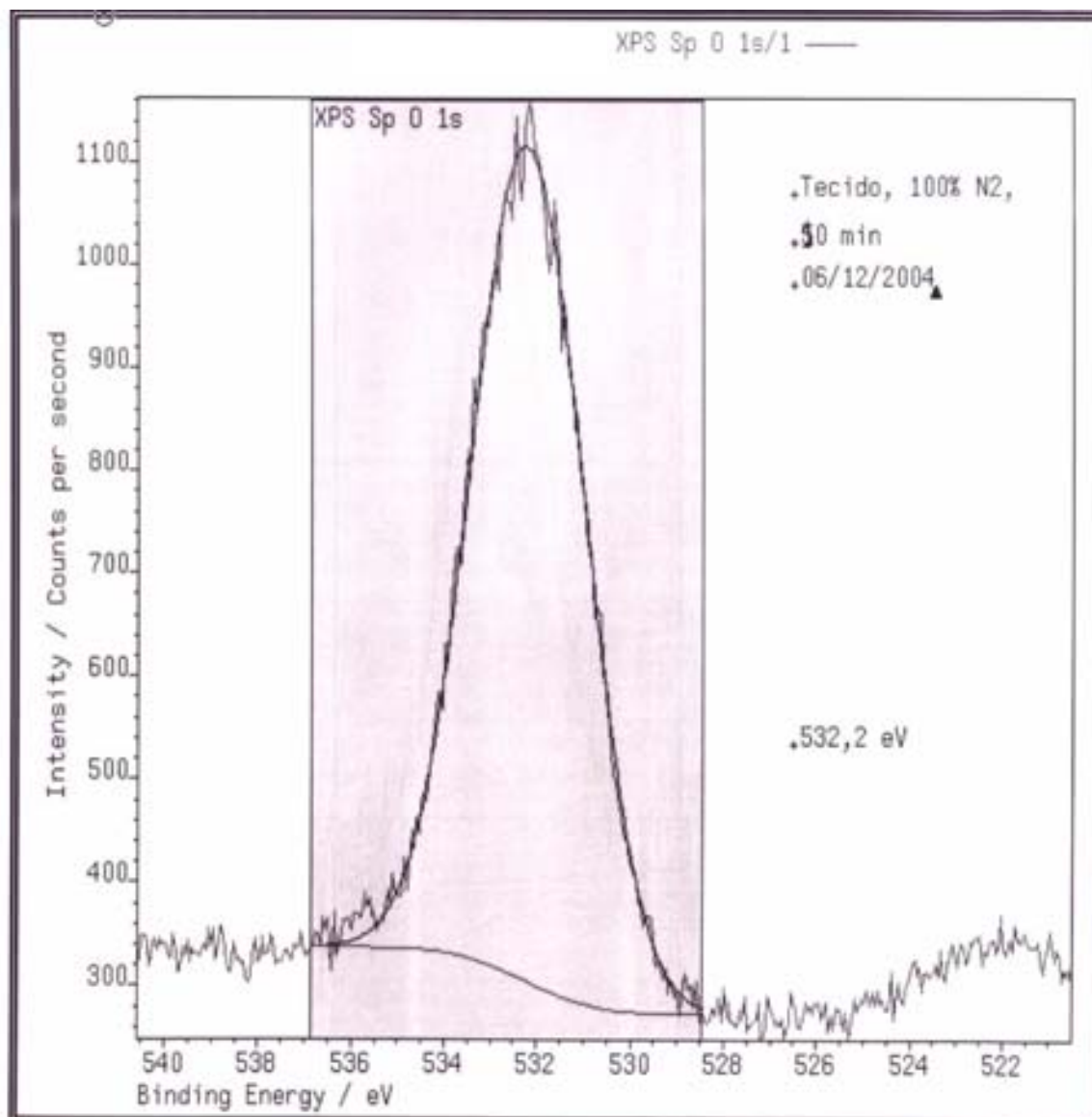


Figura 4.20 – De-convolução do pico de oxigênio O1s para a amostra tratada com mistura 70% N₂/30%O₂.

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 exista 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 NH_2 (amino), os quais propiciam também a melhoria na hidrofiliidade, uma vez que a água do ambiente reage quimicamente através da ligação de hidrogênio.

Para a amostra tratada com 100% N_2 , observa-se queda na intensidade do pico, em relação a amostra tratada com 100% O_2 .

Finalmente serão inseridos os espectros referentes ao pico de nitrogênio, somente para as amostras 100% N_2 e 30% O_2 + 70% N_2 (figura 4.21 e figura 4.22, respectivamente).

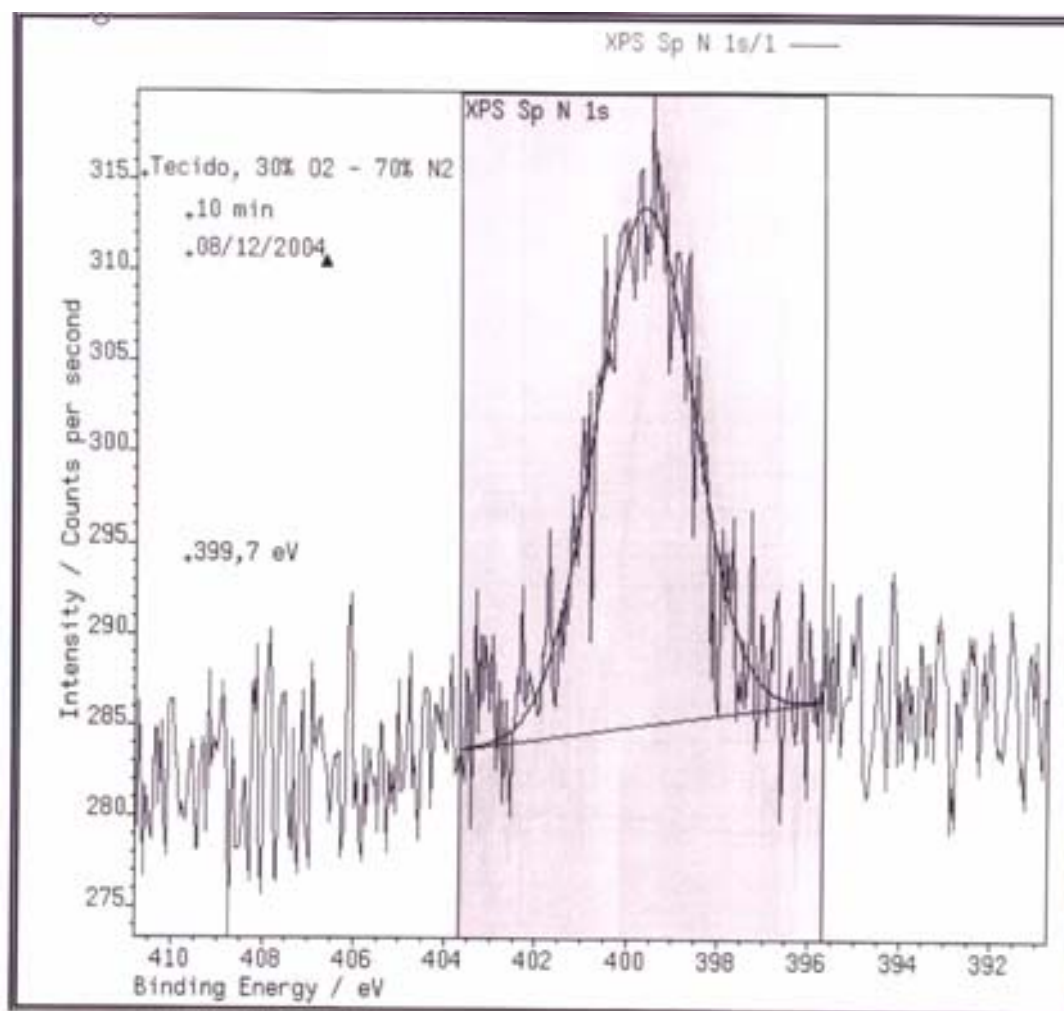


Figura 4.21 – De-convolução do pico de nitrogênio N1s para a amostra tratada com 100% N_2 .

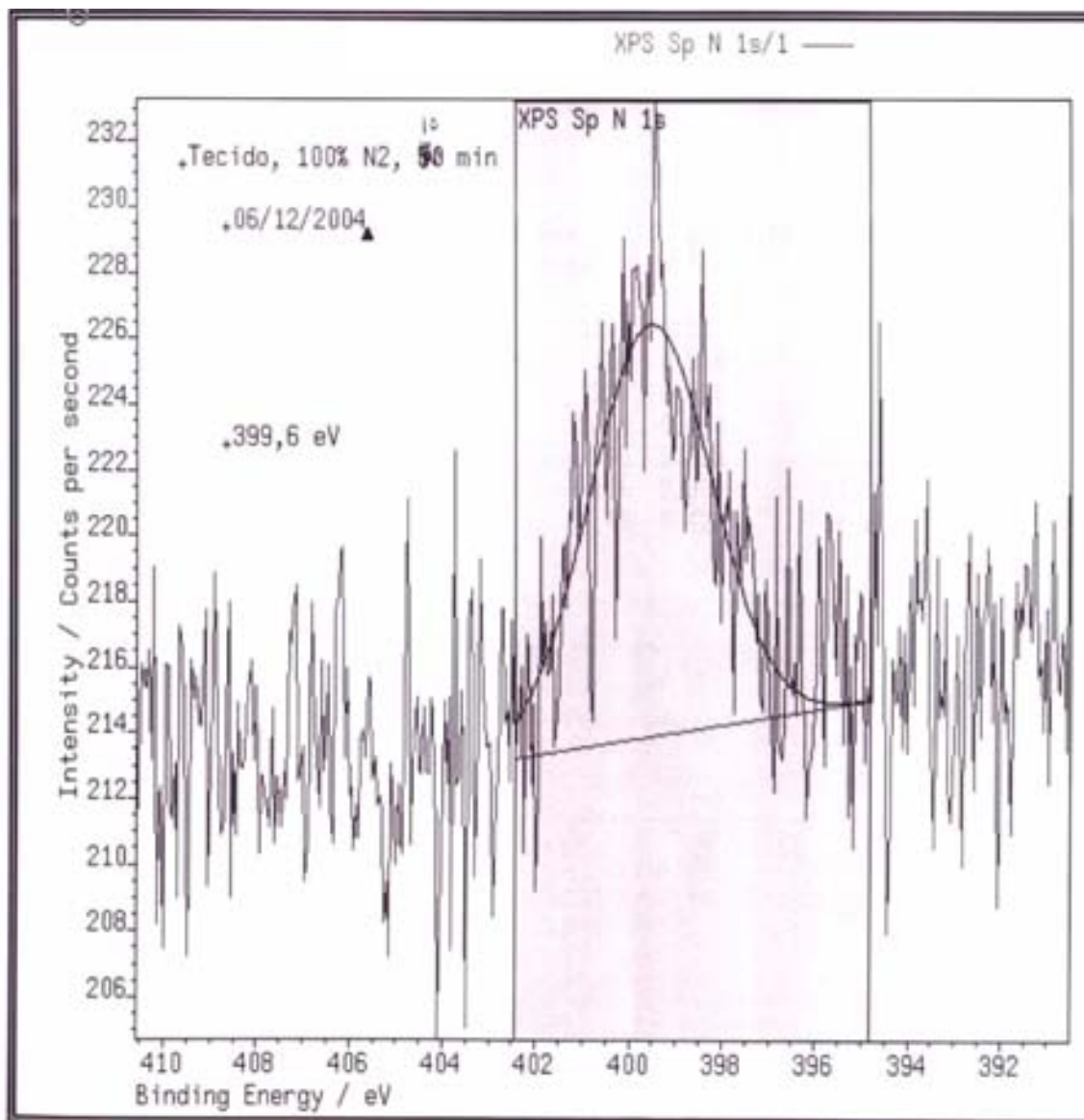


Figura 4.22 – De-convolução do pico de nitrogênio N1s para a amostra tratada com mistura 70% N₂ / 30%O₂.

Os espectros referentes ao nitrogênio mostram um pico novo em relação a 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 é a amostra tratada com mistura.

4.4 - Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

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 queriam 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.

Logo abaixo encontram-se as micrografias das amostras não tratada (figura 4.23), da amostra tratada durante 10 minutos em plasma de 100% O₂ (figura 4.24), amostra tratada por 30 minutos em plasma de O₂ (figura 4.25), amostra tratada durante 60 minutos em plasma de O₂ (figura 4.26), amostra tratada com 80% N₂ + 20% O₂ (figura 4.27), amostra tratada com 30% N₂ + 70% O₂ 10 min (figura 4.28).

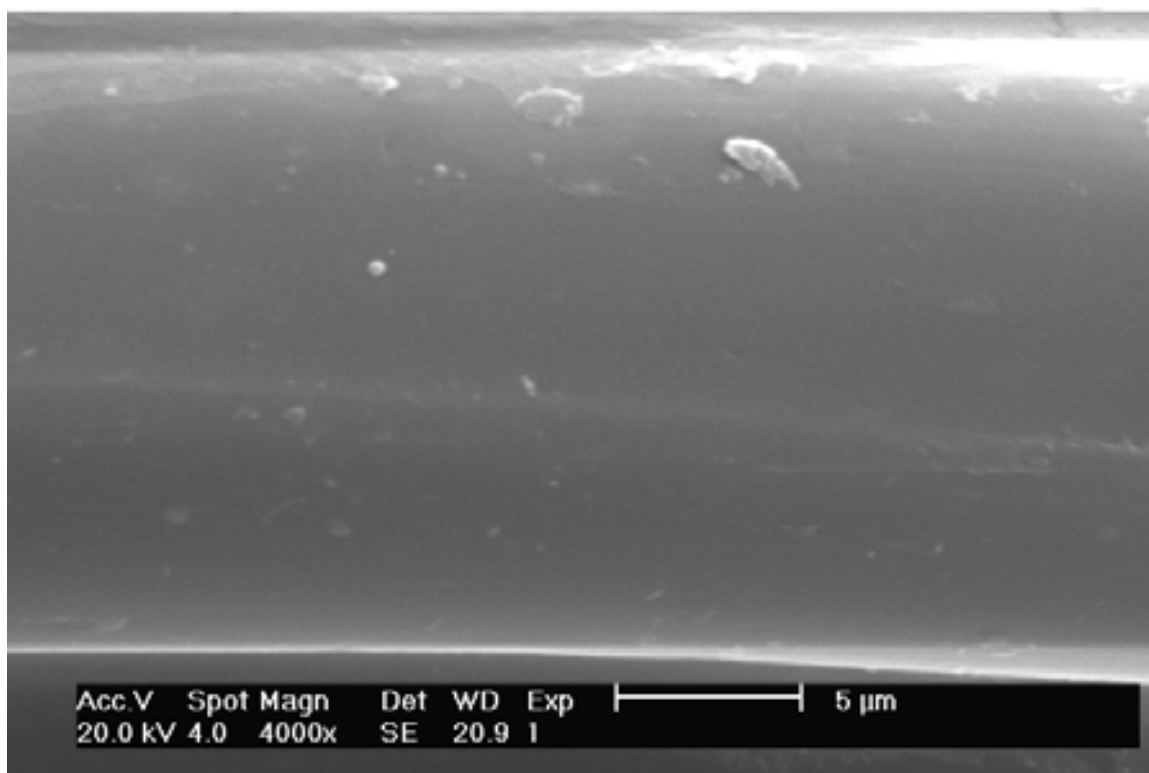


Figura 4.23 – microscopia eletrônica de varredura da amostra não tratada.

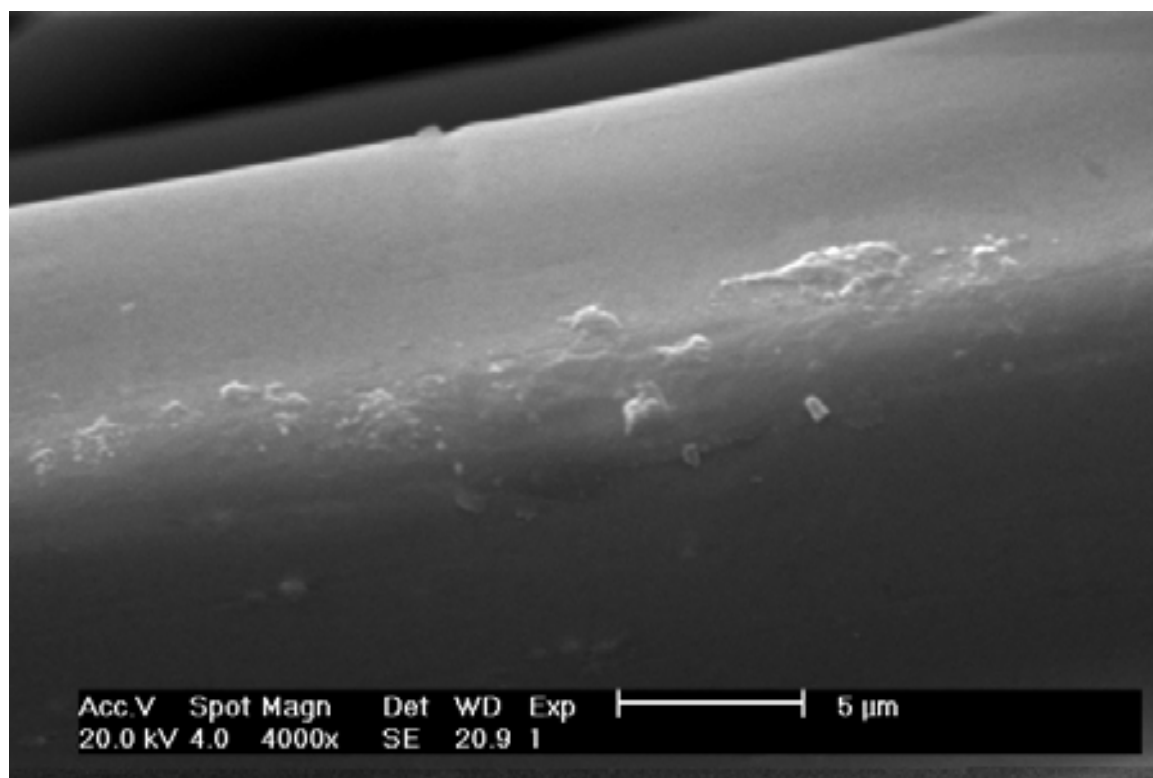


Figura 4.24 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada com 100% O₂ 10 min.

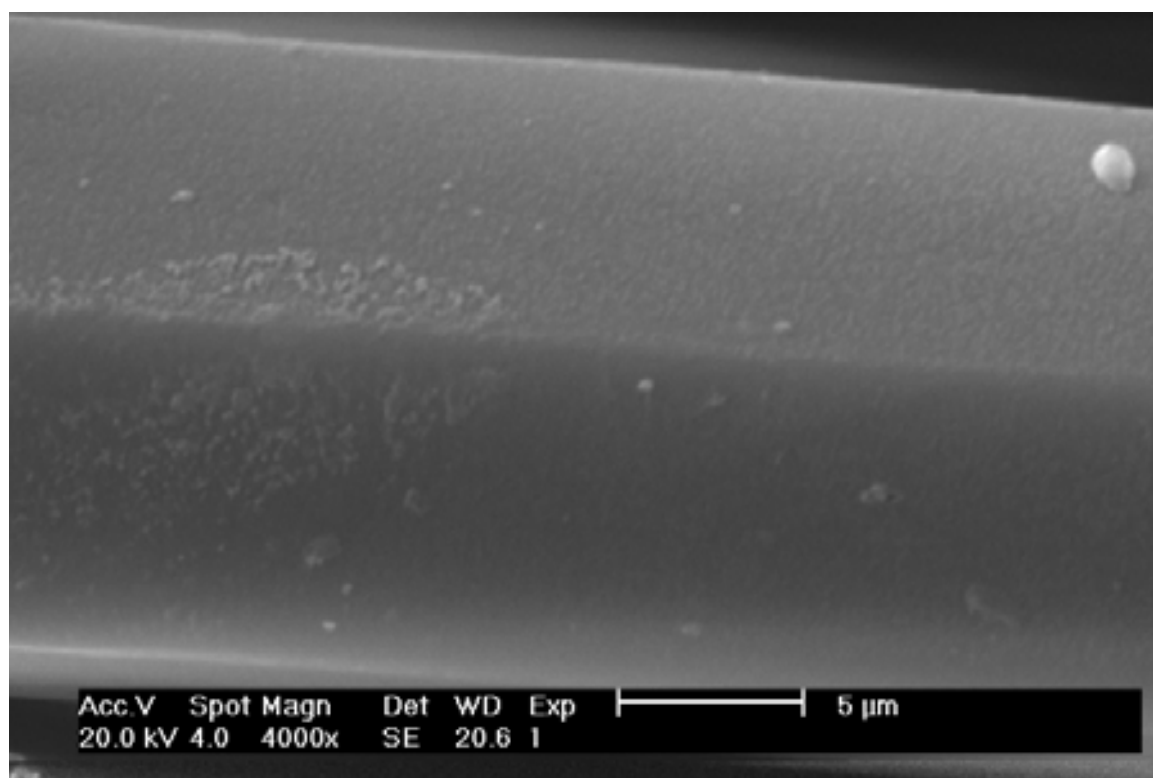


Figura 4.25 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada com 100% O₂ 30 min.

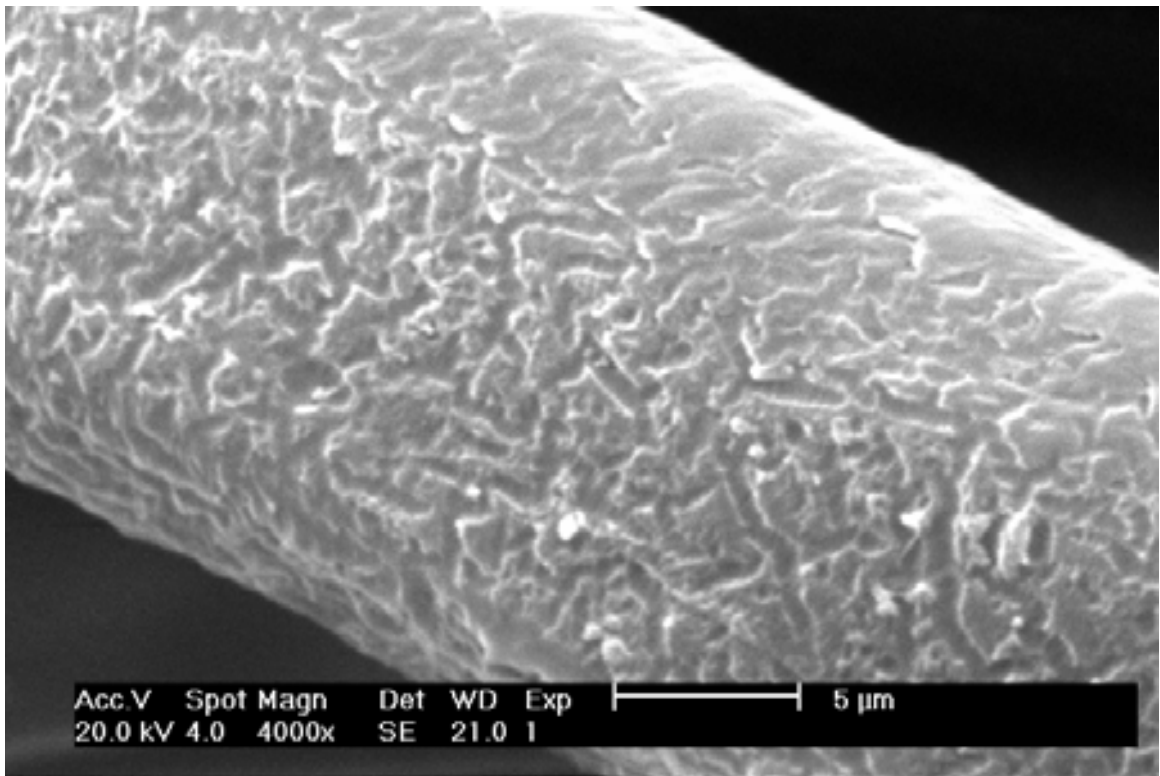


Figura 4.26 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada 100% O₂ 60 min.

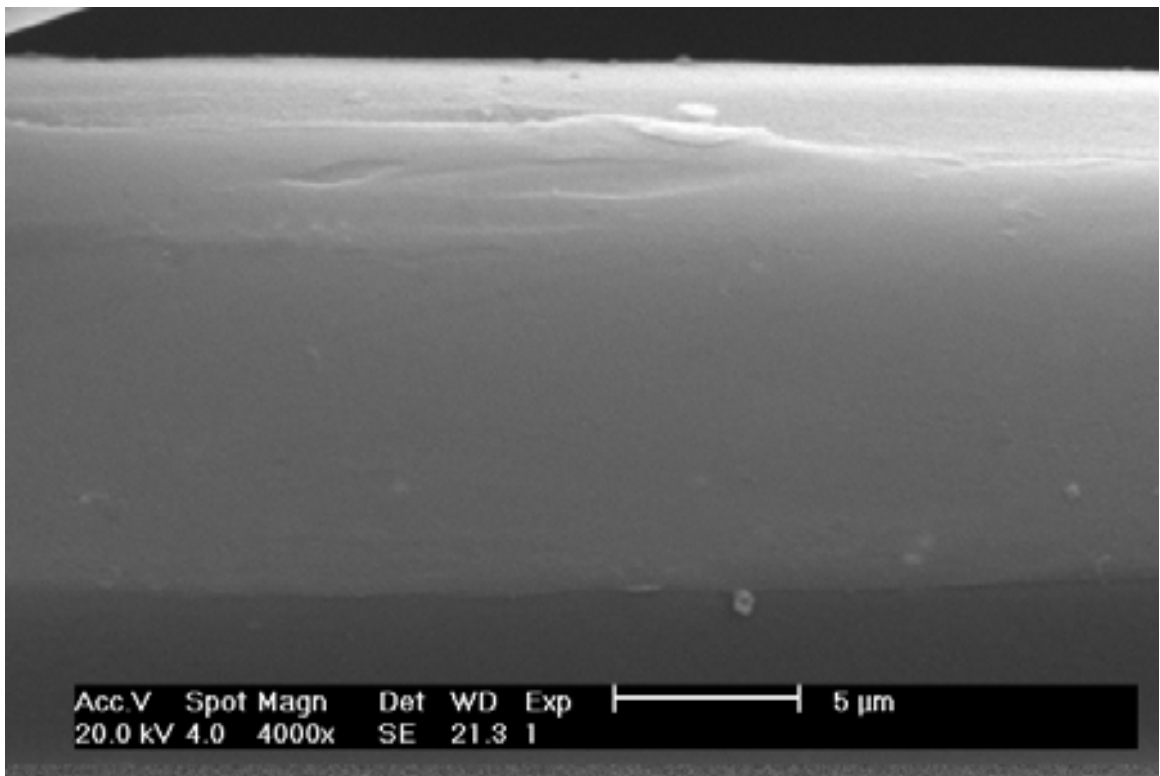


Figura 4.27 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada com mistura gasosa de 80% N₂ + 20% O₂ 10 min.

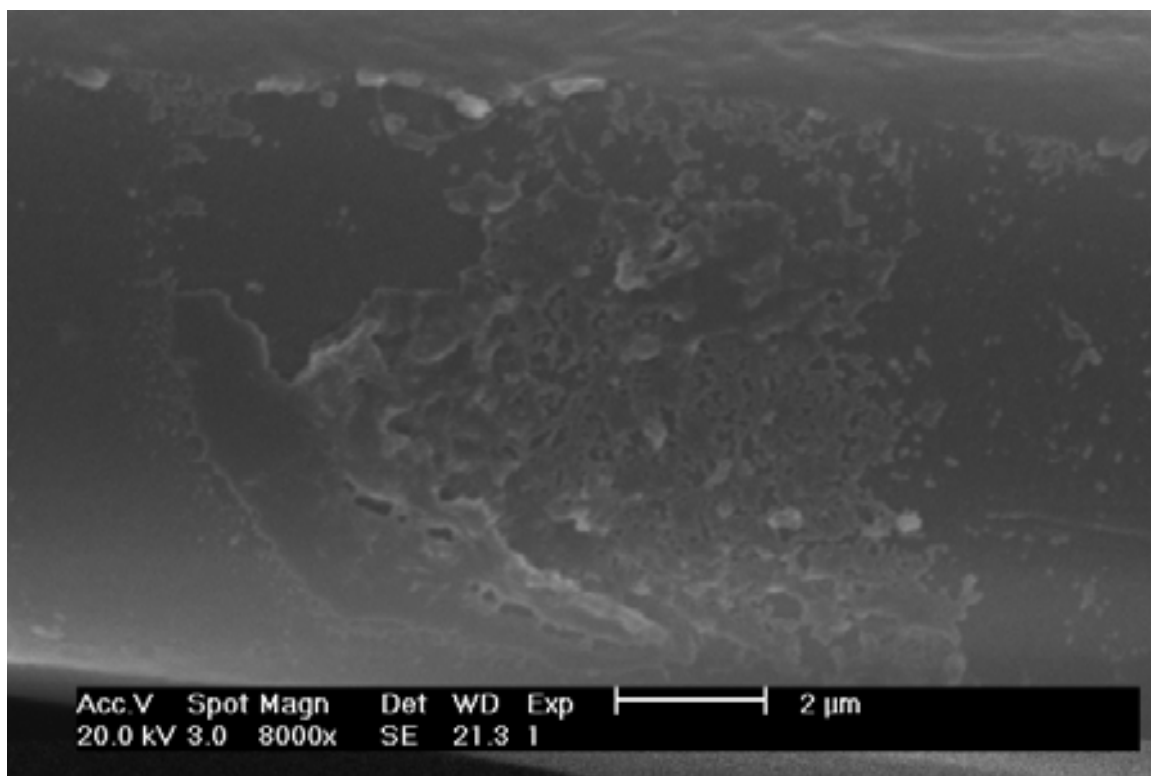


Figura 4.28 – microscopia eletrônica de varredura da amostra tratada com mistura gasosa de 30% N₂ + 70% O₂ 10 min.

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 4.26). 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 vista, que a fibra tratada apresenta uma superfície lisa.

A rugosidade pode ter sido ocasionada pela quebra de cadeias, causadas pelo choque das espécies excitadas encontradas no plasma, ou ainda pela radiação ultravioleta fornecida pelo plasma que pode provocar a degradação do PET uma vez que esse polímero é sensível a essa radiação.

Já para as amostras de tecido tratadas com 100% O₂ durante 10 min (figura 4. 24) 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. Entretanto para a amostra tratada com 100% O₂ durante 30 minutos (figura 4.25), 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 hidrofilidade.

Para amostra tratada com 100% O₂ durante 60 minutos, pode-se atribuir o aumento da molhabilidade à criação de grupos hidrófilos 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 e ainda 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 a amostra tratada por 60 minutos apresenta 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 (figura 4.28).

Acredita-se que o aumento na molhabilidade está mais ligado à formação dos grupos hidrófilos, causados pelo aumento da quantidade de oxigênio e pela inserção de nitrogênio na superfície. Essa afirmação é confirmada pelo estudo da molhabilidade ao longo do tempo, onde ao se observar a figura 4.9 que expressa o gráfico da molhabilidade para mistura, verifica-se que para a mistura de 80% N₂ + 20% O₂, após 2 meses de armazenagem, a molhabilidade do material é zero, pois não existe arraste vertical do líquido pelo tecido tratado nessa condição. Entretanto, para a mistura de 30% N₂ + 70% O₂, observa-se não só a subida do líquido, mas o melhor resultado de hidrofilidade para a mistura, após 2 meses de armazenagem. Devido a isso, nota-se que para se obter bons resultados de molhabilidade na

mistura, deve-se ter maior concentração de oxigênio na mesma, caso contrário, o efeito do plasma é perdido mais rápido com a ação do tempo.

Capítulo 5

Conclusões

Conclusão

Quando oxigênio é usado como meio de formação do plasma, observa-se uma maior uniformidade da molhabilidade das amostras tratadas e também uma longa duração dessa molhabilidade, chegando a persistir tal efeito por um ano. Em relação ao tempo de tratamento é visto que para diferentes tempos as amostras apresentam excelentes resultados de molhabilidade. Pode-se constatar também que essa maior hidrofiliidade dos tecidos de poliéster tratados por plasma tem como responsáveis mudanças físicas e químicas, comprovadas pelo MEV e pelo XPS respectivamente.

Por outro lado quando a atmosfera gasosa do plasma é composta por uma mistura dos gases N_2 e O_2 onde a concentração de nitrogênio varia de 0% a 100%, observa-se uma curta duração dos efeitos atribuídos pelo tratamento a plasma, sendo que as amostras que apresentam tais resultados por maior tempo são as que foram imersas em um plasma com maior concentração de oxigênio. Nesse tratamento observou-se que pouca rugosidade foi criada na superfície dos filamentos que compõem o tecido, o que implica dizer que nessa condição promovem-se muito mais alterações químicas no substrato do que físicas, pois o mesmo perdeu sua molhabilidade caracterizando uma mudança química.

Com base nesses resultados, pode-se afirmar que as mudanças ocorridas para as amostras tratadas com mistura são somente químicas, pois, caso contrário, ainda se teria molhabilidade após 2 meses de estocagem, uma vez que alterações físicas em sua morfologia perduram ao decorrer do tempo.

Os resultados mostram também que os grupos funcionais criados na superfície da mistura são mais instáveis que os criados para as amostras tratadas com 100% O_2 , provando mais uma vez, que a mudança ocorrida é química e que com o passar do tempo o material tende a retornar as características originais, pois os grupos criados na superfície tende a retornar ao interior do polímero.

Referências

REFERÊNCIAS

1. Poletti, G.; et al. Cold plasma treatment of PET fabrics: AFM surface morphology characterization. **Applied Surface Science**. v. 219, p. 311-316, 2003.
2. Riccardi, Claudia.; et al. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibres induced by radio frequency air plasma treatment. **Applied surface science**. v. 211, p386-397, 2003.
3. Caiazza, F.; et al. Electrode discharge for plasma surface treatment of polymeric materials. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 58, p. 96-99, 1996.
4. Ferrero, F.; Wettability measurements on plasma treated synthetic fabrics by capillary rise method, **Polymer Testing**. v. 22, p. 571-578, 2003.
5. Poll, H.U.; Schladitz, U.; Schreiter, S. Penetration of plasma effects into textile structures. **Surface & Coatings Technology**. v. 142-144, p. 489-493, 2001.
6. Yip, Joanne., et al. Low temperature plasma-treated nylon fabrics. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 123, p. 5-12, 2002.
7. 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.
8. Oktem, T., et al. Modification of polyester fabrics by in situ plasma or post-plasma polymerization of acrylic acid. **Journal Society dyers and colourists**. v. 15, p. 274-279, 1999.
9. Vohrer, U.; Muller, M.; Oehr.; C. Glow-discharge treatment for the modification of textiles. **Surface & Coatings Technology**. v. 98, p. 1128-1131, 1998.
10. Hegemann, D.; Brunner, H.; Oehr, C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. **Nuclear Instruments and Methods in Physics research B**. v. 208, p. 281-286, 2003.
11. Romero, L. L., et al. **Relato setorial; fibras artificiais e sintéticas**. 1995.

12. Barbosa, M. C., et al. Setor de Fibras Sintéticas e Suprimento de Intermediários Petroquímicos. **BNDES Setorial**. v. 20, p. 77-126, 2004.
13. Neto, P. P. A. **Fibras Têxteis - VOLUME 1**. Rio de Janeiro: Ed. Senai-Cetiqt, 1996.
14. Moncrief, R. W. **Man Made Fibres, 6ª ed.** London: Ed. Newness-Butterworths, 1975.
15. Júnior, S. V. C. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Ed. Artliber., 2002.
16. Guillen, J. G. **Fibras de poliéster. 2ª ed.** Universidade Politécnica da Catalunha, Terrassa, 1991.
17. Galé, E. **From Fibres to Fabrics, 2ª ed.** London: Ed. Mills & Boon/ Allman & Son, London, 1971.
18. Morton, W. E.; Hearle, J. W. **Physical Properties of textile fibres, 2ª ed.** London: Ed. The Textile Institute Heinemann, 1975.
19. Araujo, M.; Melo e Castro, E. M. **Manual de Engenharia Textil - Volume 1**. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
20. Denes, F. S.; Manolache, S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. **Prog. Polym. Sci.** v. 29, p. 815–885, 2004.
21. Nicholson, D. R. **Introduction to plasma theory**. United States of America: Ed. John Wiley & Sons, 1983;
22. Bogaerts, A., et al. Gas discharge plasma and their applications. **Spectrochimica Acta: Part B**. v. 57, p. 609 – 658, 2002.
23. D'Agostinho, R. Plasma deposition, treatment, and etching of polymers. London: Ed. Academic Press, INC. 1990.
24. Kamiska, A.; Kazmarek, H.; Kowalonek, J. The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action. **European Polymer Journal**. v. 38, p. 1915-1919, 2002.

25. 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.
26. 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.
27. Selli, E., et al. Characterisation of poly(ethylene terephthalate) and cotton fibres after cold SF₆ plasma treatment. **J. Mater. Chem.** v. 11, p. 1985–1991, 2001.
28. 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.
29. 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.
30. Ferrante, D.; Iannace, S.; Monetta, T. Mechanical strength of cold plasma treated PET fibers. **Journal Of Materials Science**. v. 34, p. 175–179, 1999.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. Inagaki, N.; Tasaka, S.; Shimada, S. Comparative Studies on Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate) by Remote and Direct Argon Plasmas. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 79, p. 808–815, 2001.

35. Dorail, R.; Kushner, M. A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 36, p. 666–685, 2003.
36. Inagaki, N., et al. Surface modification of PET films by pulsed argon plasma. **Journal of Applied Polymer Science.** v. 85, p. 2845-2852, 2002.
37. 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.
38. Hwang, Y. J. **Characterization of Atmospheric Pressure Plasma Interactions with Textile/Polymer Substrates.** Faculty of North Carolina State University, 2003. 186f. tese (doutorado).
39. 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.
40. Foerch R.; Kill, G.; e Walzak, M. Plasma Surface Modification of Polypropylene: Short-Term vs. Long-Term Plasma Treatment. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 7, p. 1077-1089, 1993.
41. Mas. A.; Jaaba, H.; e Schue, F. Modification of Poly(3-hydroxybutyric acid)-co-(3-hydroxyvaleric acid) Film Surfaces in an Oxygen Low Pressure Plasma. **Macromolecular Chemistry and Physics.** v. 197, p. 2331-2341, 1996.
42. Brennan, W., et al. Investigation of the Aging of Plasma Oxidized Peek. **Polymer.** v. 32, p. 1527-1530, 1991.
43. Yasuda, H.; Sharma, A.; e Yasuda, T. Effect of Orientation and Mobility of Polymer Molecules at Surfaces on Contact Angle and Its Hysteresis. **Journal of Polymer Science-Polymer Physics Edition.** v. 19, p. 1285-1291, 1981.

44. Foerch, R.; McIntyre, N.; e Sodhi, R. Nitrogen Plasma Treatment of Polyethylene and Polystyrene in a Remote Plasma Reactor. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 40, p. 1903-1915, 1990.
45. Gerenser, I. XPS Studies of in situ Plasma-Modified Polymer Surface. **Journal of Adhesion Science and Technology**. v. 7, p. 1019-1040, 1993.
46. Wilson, D.; Williams, R.; e Pond, R. Plasma Modification of PTFE Surfaces, Part II: Plasma-treated Surfaces Following Storage in Air and PBS. **Surface and Interface Analysis**. v. 31, p. 397-408, 2001.
47. Wong, K. K., et al. Wicking properties of Linen Treated with Low Temperature Plasma. **Textile Research Journal**. v. 71, p. 49-56, 2001.
48. Soukupova, V. **Computer simulation of wetting and wicking phenomena**. Technical University of Liberec, 2004. 152f. tese (doutorado).
49. Simile, C. B. **Critical evaluation of wicking in performance fabric**. School of Polymer, Textile, and Fiber Engineering, 2004. 78f. tese (mestrado).
50. Li, Yi. e Zhu, Qingyong. Simultaneous heat and moisture transfer with moisture sorption, condensation, and capillary liquid diffusion in porous textile. **Textile Research Journal**. v. 73. p. 515 – 524, 2003.
51. Tavisto, M. et al. wetting and wicking of fibre plant straw fractions. **Industrial Crops and Products**. v. 18, p. 25 – 35, 2003.
52. Das, A.; e Ishtiaque, S. M. Comfort characteristics of fabrics containing twist-less and hollow fibrous assemblies in weft. **Journal of textile and apparel, technology and management**. v. 3, p. 1-5, 2004.
53. Akishev, Yuri., et al. Novel AC and DC Non-Thermal Plasma Sources for Cold Surface Treatment of Polymer Films and Fabrics at Atmospheric Pressure. **Plasmas and Polymers**. v. 7, p. 261-289, 2002.
54. Rodrigues, E. C. **Controle de qualidade em química têxtil métodos práticos**. Rio de Janeiro: Ed. cni : senai : cetiq, 1997.

55. Neli, R. R.; Furio, D., Tatsh, P. J. **XPS/ESCA**. Campinas, 2000.
56. Nascente, P. A. P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of molecular catalysis A: Chemical**. v. 228, p. 145-150, 2005.
57. Maliska, A. M. **Microscopia Eletrônica De Varredura**. Universidade Federal De Santa Catarina – UFSC – Labmat Laboratório De Caracterização Microestrutural E Análise De Imagens – Lcmai.