

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, na Área de Física de Plasma.

Larissa Maciel do Nascimento

**FUNCIONALIZAÇÃO DE TECIDOS DE POLIAMIDA 6.6 POR
PLASMAS DE DESCARGAS DE BARREIRA DIELÉTRICA
OPERADA EM PRESSÕES ATMOSFÉRICA E
SUBATMOSFÉRICA**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa
Orientador



Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho
Coorientador

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava
Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Nascimento, Larissa Maciel.

Funcionalização de tecidos de poliamida 6.6 por plasmas de descargas de barreira dielétrica operada em pressões atmosférica e subatmosférica / Larissa Maciel do Nascimento. São José dos Campos, 2020. 162f.

Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasma – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2020. Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa

1. Descarga de Barreira Dielétrica 2. Têxtil 3. Tratamento de Superfície. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NASCIMENTO, Larissa. Funcionalização de tecidos de poliamida 6.6 por plasmas de descargas de barreira dielétrica operada em pressões atmosférica e subatmosférica. 2020. 162f. Tese de doutorado em física de Plasma – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2020.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Larissa Maciel do Nascimento

TÍTULO DO TRABALHO: Funcionalização de tecidos de poliamida 6.6 por plasmas de descargas de barreira dielétrica operada em pressões atmosférica e subatmosférica.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese de doutorado / 2020

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

Larissa Maciel do Nascimento

Conjunto Paraíso dos Pássaros, 30 – Val-de-Cans.

CEP: 66110-010 Belém - PA

**FUNCIONALIZAÇÃO DE TECIDOS DE POLIAMIDA 6.6
POR PLASMAS DE DESCARGAS DE BARREIRA
DIELÉTRICA OPERADA EM PRESSÕES ATMOSFÉRICA E
SUBATMOSFÉRICA**

Larissa Maciel do Nascimento

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Homero Santiago Maciel	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa	Orientador	- ITA
Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho	Coorientador	- ITA
Prof. Dr. Jayr de Amorim Filho	Membro interno	- ITA
Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior	Membro Externo	- UFERSA
Prof. Dr. Julio César Sagás	Membro Externo	- UDESC

Dedico este trabalho aos meus pais Ana e Osvaldo, a minha irmã Lana, aos meus avós (In memoriam) Izabel e Juraci (maternos) e Margarida e Osvaldo (paternos) e ao meu cachorro Stark, pela base familiar, auxílio, incentivo e paciência ao longo deste curso de doutoramento e por acreditarem que poderia contribuir de alguma forma para a ciência neste país.

Agradecimentos

Agradeço a todas as entidades divinas que me deram força, sabedoria e proteção em toda minha jornada acadêmica.

Aos meus pais Ana e Osvaldo Nascimento por todo esforço e dedicação em zelar pela minha educação desde as fases iniciais. A minha irmã por todo incentivo ao longo desses anos. A vocês, muito obrigada, pois nada disso seria possível sem vocês na minha vida.

Ao meu orientador Dr. Rodrigo Sávio Pessoa pelo auxílio em todos esses anos de doutorado e por me acalmar nos momentos críticos da pesquisa. Ao meu coorientador Dr. Gilberto Petraconi Filho por aceitar inicialmente minha orientação e me dar engajamento a área experimental.

A todos os meus amigos (não nomeei, pois completaria a página com todos os nomes) de Belém (Luciane, Liliani, Taila, Talita, Taynná, Dayvid, Barbara, Gabriela), e aos bons amigos que o ITA, UNIFESP, INPE me deu (Vanderli, Heitor, Flavia, Carla, Saulo, Geanderson, Dalton, Ulisses, Madson, Fabiola, Lindquist/Marcela, Karina, Carla/Matias, Rafaela/Dalton, Felipe, Pedros, Tiago e tantos outros), fica o meu enorme carinho e agradecimento a todos vocês de coração.

Ao meu namorado Bruno Tanaka pela paciência, incentivo, cooperação, carinho e por toda empatia comigo durante esses meses.

Ao professor Jayr Amorim ao qual acabamos cultivando uma grande amizade desde a disciplina de quântica I.

A todas as pessoas que me auxiliaram nas caracterizações ao longo do curso: José (FEG/INPE), professor Richard (XPS/Unicamp), Samuel (Tingimento-Datacolor/Golden Technology), Beatriz e Thais (FTIR/Lab. Plasmat ITA).

Aos amigos que fiz no grupo de plasma durante meu doutorado em especial a Vanessa.

Aos meus queridos companheiros da mecânica, química, Aeronáutica, Walter, Sarah, Jany, Afrânio, Stefany, Emerson, Sandra, Alessandro, Renan foi uma satisfação enorme conviver com vocês.

Ao pós-doc William Chiappim pelo seu grande auxílio em meu artigo e por todo auxílio durante as etapas de correção desta tese. Ao meu amigo César Aragão pela ajuda nas análises do XPS.

A secretaria da pós-graduação (Elenice, Vanessa, Sheila), muito obrigada pela ajuda de vocês ao longo desses anos.

Ao coordenador da pós-graduação em Física, prof. Dr. Manuel Malheiro por todo apoio e auxílio nesta pós-graduação.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica pela oportunidade de estudo.

Meus enormes agradecimentos a todos que passaram pela minha vida e contribuíram de alguma forma em minha formação como pesquisadora a todos muitíssimo obrigada.

“Se você quiser descobrir os segredos do Universo, pense em termos de energia, frequência e vibração”.
(Nikola Tesla)

Resumo

Este estudo utilizou plasmas gerados por descarga de barreira dielétrica (DBD) operando em pressão atmosférica (PA), utilizando ar, ou pressão subatmosférica (PSA), utilizando ar ou argônio, no tratamento do tecido de poliamida 6.6. Foram utilizadas dosagens do plasma da ordem de $3000 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ para PA e $600 \text{ kW} \cdot \text{min}^{-2}$ para PSA. O efeito do envelhecimento da hidrofiliabilidade após o tratamento foi avaliado por medidas do ângulo de contato aparente com água deionizada. As mudanças morfológicas dos têxteis foram investigadas utilizando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM). Para verificar as mudanças nos grupos funcionais nas fibras dos têxteis, foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), enquanto que as mudanças nas ligações superficiais foram avaliadas pelas técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Além disso, modificações na brancura foram investigadas pela técnica de espectrofotometria de cores (Datacolor). Esta técnica também possibilitou avaliar os parâmetros colorísticos das amostras na etapa de tingimento. Os resultados mostraram que o aumento da rugosidade da superfície com o tratamento em PA contribuiu para a diminuição e manutenção da hidrofiliabilidade dos tecidos PA 6.6 por mais tempo. O plasma PSA em ar aumentou o efeito do envelhecimento com uma dosagem de plasma menor em comparação com o tratamento DBD em PA. Os efeitos de molhabilidade e alterações na porcentagem da composição química da amostra são observados após o processo de funcionalização do tecido empregando argônio como gás de trabalho indicados nas análises de XPS-EDS indicando diminuição na intensidade dos picos das amostras visualizados no FTIR. Com relação à análise colorimétrica, as amostras mostraram diferença com relação aos valores de variação na intensidade de cor (ΔE) que avalia a diferença de cor em relação à amostra padrão (sem funcionalização a plasma), corroborando com a análise da área de molhabilidade entre as amostras tratadas e não tratadas com relação à absorção do corante.

Abstract

This study used Dielectric Barrier Discharge (DBD) generated plasmas in air, operating at atmospheric pressure (PA), or under sub atmospheric pressure (PSA) using either air or argon, in the treatment of polyamide 6.6 textiles. Plasma dosages of 3000 W-min-m⁻² for PA and 600 kW-min-m⁻² for PSA were used. The effect of hydrophilicity ageing after the plasma treatment was evaluated by measuring the apparent contact angle with deionized water. Morphological changes in textiles were investigated using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). To verify the changes in the functional groups of the textile fibers, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) technique was used, while changes at the surface bonds were evaluated by X-Ray Dispersive Energy Spectroscopy (X-Ray DES) and X-Ray photoelectron Spectroscopy (XPS) techniques. In addition, changes in whiteness were investigated by the color spectrophotometry technique (Datacolor). This technique also made it possible to evaluate the color parameters of the samples in the dyeing stage. The results showed that the increase on surface roughness with the PA treatment contributed to a decrease of the hydrophilicity of PA 6.6 tissues, and this property was maintained for a longer time. PSA plasma in air increased the effect of aging with a lower plasma dosage compared to DBD treatment under PA. The effects of wettability, and changes in the percentage of chemical composition of the sample were observed after the process of tissue functionalization using argon as a working gas. This was indicated from the XPS-EDS analysis, which showed a decrease in the intensity of the peaks of the samples visualized in (observed by) FTIR. Regarding the colorimetric analysis, the samples showed differences with respect to the values of variation in color intensity (ΔE), which evaluates the color difference in relation to the standard sample (without plasma functionalization), in addition to the analysis of the wettability area between the treated and untreated samples with respect to the absorption of the dye.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1– Histórico de artigos com aplicação de plasma em têxteis.	35
Tabela 3.1 – Receita do processo de tingimento das amostras de PA 6.6 tratada e não tratada por amostra.	57
Tabela 4.1 – Composição atômica e razão obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e análise de XPS (o erro dos resultados foi estimado em $\pm 5\%$).	106
Tabela 4.2 – A quantidade relativa de grupos de ligações de carbono mostrados nos espectros XPS (o erro dos resultados foi estimado em $\pm 5\%$).	108
Tabela 4.3 – Coordenadas L*a*b* da PA 6.6 comparada com a amostra teste.	134
Tabela 4.4: Escala da diferença de cor por nota atribuída.	136
Tabela 4.5 – Relação da escala de força colorística, tonalidade e cromaticidade entre as amostras tratadas e não tratada.	138

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Relação de artigos por tipo de plasma.....	22
Figura 1.2– Relação dos materiais utilizados para tratamentos com descarga de plasma.....	23
Figura 2.1– Tipos de composição de reatores em DBD.	28
Figura 2.2 – Monômero da poliamida produzido pela reação de condensação do ácido adípico com hexametilenodiamina demonstrando sua composição química.	30
Figura 2.3 – Máquina para tingimento do tipo bobina.	32
Figura 2.4 – Máquina para tingimento contínuo em bobinas.	33
Figura 2.5 – Máquina de tingimento centrífuga para fixação do corante para o processo de tingimento por esgotamento da Golden technology.	34
Figura 2.6 – Aplicação de descarga de barreira dielétrica em tecido de poliamida 6.6 para pré-tratamento de tingimento.	35
Figura 3.1– Aparato experimental do reator DBD desenvolvido no ITA.	42
Figura 3.2 – Diagrama esquemático do reator de descarga de barreira dielétrica aplicado para tratamento de tecido PA 6.6 atmosférico ou subatmosférico.	43
Figura 3.3 – Imagem da câmara de processos do reator caseiros em cada parâmetros de tratamentos, ilustrando o plasma de descarga da barreira dielétrica (DBD) operando em: (a) ar atmosférico; (b) pressão subatmosférica no ar a 30 torr; e (c) pressão subatmosférica em argônio a 30 torr.	44
Figura 3.4 – Atividades desenvolvidas nas etapas seguidas pela metodologia deste estudo..	45
Figura 3.5 – (a) Medição do ângulo de contato; (b) Tecido tratado para medida conjunta de ângulo de contato de FTIR.	46
Figura 3.6 - Corrente e tensão de um reator DBD	47
Figura 3.7 - Figura de Lissajous..	48

Figura 3.8 - Sinal da tensão no modo <i>Burst</i>	49
Figura 3.9 - Desenho simplificado do reator DBD usado em tratamento da poliamida.	50
Figura 3.10 - Forma de onda da tensão aplicada e da corrente medida no resistor. Os parâmetros operacionais são N: 20, f: 23 kHz, Tr: 5 ms e V_{p-p} : 15 kV.....	51
Figura 3.11 - Figura de Lissajous obtida no modo <i>Burst</i> com a DBD operando em pressão ambiente atmosférica (em ar). Onde N: 20, f= 23 kHz, Tr= 5 ms e V_{p-p} =15 kV.	51
Figura 3.12 - Forma de onda da tensão aplicada de 15 kV pico-pico, frequência de 23 kHz e sinal da corrente de descarga multifilamentar.	52
Figura 3.13 - Figura de Lissajous da descarga em modo onda quadrada com a DBD operando em pressão ambiente atmosférica (em ar). Frequência de 23 kHz e tensão de 15 kV pico-pico.	53
Figura 3.14 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo de amostras teste de PA 6.6 com ampliações de: (a) 171 ×; (b) 682 ×; e (c) 10.400 ×	54
Figura 3.15 – Parâmetros de tratamento do tecido.	55
Figura 3.16 – Temperatura durante o processo de tingimento.	58
Figura 3.17 – Etapas do processo de tingimento da PA 6.6.....	59
Figura 3.18 – Sequência da análise de comparação da cor em análise com os parâmetros $L^*a^*b^*$ CIELAB e cálculo do ΔE das amostras teste e tratada.....	59
Figura 3.19 – Sistema CIELAB de 1976.....	60
Figura 4.1 – Análise da amostra 1 por dosagem de plasma.	65
Figura 4.2 – Análise da amostra 2 tratada por ciclos de reação do plasma.	66
Figura 4.3 – Análise da amostra 3 tratada por dosagem do plasma.	67
Figura 4.4 – Amostra 10 dias após o tratamento, amostra 2 e 3 após 73 dias do tratamento...	68
Figura 4.5 – Amostra PA em ar na dosagem de $300 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$	69
Figura 4.6 – Amostra PA em ar na dosagem de $600 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$	70

Figura 4.7 – Amostra PA em ar na dosagem de 900 W.min.m ⁻²	71
Figura 4.8 – Amostra PA em ar na dosagem de 1200 W.min.m ⁻²	72
Figura 4.9 – Amostra PA em ar na dosagem de 1500 W.min.m ⁻²	73
Figura 4.10 – Amostra PA em ar na dosagem de 1800 W.min.m ⁻²	74
Figura 4.11 – Amostra PA em ar na dosagem de 2100 W.min.m ⁻²	75
Figura 4.12 – Amostra PA em ar na dosagem de 2400 W.min.m ⁻²	76
Figura 4.13 – Amostra PA em ar na dosagem de 2700 W.min.m ⁻²	77
Figura 4.14 – Amostra PA em ar na dosagem de 3000 W.min.m ⁻²	78
Figura 4.15 – Medida do diâmetro da rugosidade amostra 1 PA em ar da amostra com dosagem do plasma de 1500 W.min.m ⁻² em cinco ciclos de funcionalização.....	79
Figura 4.16 – Medida do diâmetro da rugosidade amostra 1 PA em ar da amostra com dosagem do plasma de 3000 W.min.m ⁻² em dez ciclos de funcionalização.....	80
Figura 4.17 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 60 kW.min.m ⁻² em 1 ciclo de funcionalização.....	81
Figura 4.18 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 120 kW.min.m ⁻² em 2 ciclo de funcionalização.....	82
Figura 4.19 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 180 kW.min.m ⁻² em 3 ciclo de funcionalização.....	83
Figura 4.20 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 240 kW.min.m ⁻² em 4 ciclo de funcionalização.....	84
Figura 4.21 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 300 kW.min.m ⁻² em 5 ciclo de funcionalização.....	85
Figura 4.22 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 360 kW.min.m ⁻² em 6 ciclo de funcionalização.....	86

Figura 4.23 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 420 kW.min.m ⁻² em 7 ciclo de funcionalização.....	87
Figura 4.24 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 480 kW.min.m ⁻² em 8 ciclo de funcionalização.....	88
Figura 4.25 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 540 kW.min.m ⁻² em 9 ciclo de funcionalização.....	89
Figura 4.26 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de 600 kW.min.m ⁻² em 10 ciclo de funcionalização.....	90
Figura 4.27– Medida do diâmetro da amostra PSA em ar em 2µm amplificação com dosagem de 600 kW.min.m ⁻² correspondente a 10 ciclos.....	91
Figura 4.28 – Amostra PSA em argônio com dosagem de 60 kW.min.m ⁻² com 1 ciclo de funcionalização com amplificação de 5µm.....	92
Figura 4.29 – Amostra PSA em argônio com dosagem de 120 kW.min.m ⁻² em 2 ciclos de funcionalização com amplificação de 5µm.....	93
Figura 4.30 – Amostra PSA em argônio com dosagem de 180 kW.min.m ⁻² em 3 ciclos de funcionalização com amplificação de 5µm.....	94
Figura 4.31 – Amostra PSA em argônio com dosagem de 240 kW.min.m ⁻² em 4 ciclos de funcionalização com amplificação de 5µm.....	95
Figura 4.32- Amostra PSA em argônio com dosagem de 300 kW.min.m ⁻² em 5 ciclos de funcionalização com amplificação de 5µm.....	96
Figura 4.33 – Amostra PSA em argônio com dosagem de 360 kW.min.m ⁻² em 6 ciclos de funcionalização com amplificação de 5µm.....	97
Figura 4.34 – Amostra PSA em argônio com dosagem de 420 kW.min.m ⁻² em 7 ciclos de funcionalização com amplificação de 5µm.....	98

Figura 4.35 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $480 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 8 ciclos de funcionalização com amplificação de $5\mu\text{m}$	99
Figura 4.36 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $540 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 9 ciclos de funcionalização com amplificação de $5\mu\text{m}$	100
Figura 4.37 - Amostra PSA em argônio com dosagem de $600 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 10 ciclos de funcionalização com amplificação de $5\mu\text{m}$	101
Figura 4.38– Diâmetro da lacuna causada pela mudança morfológica da amostras em PSA argônio com dosagem de $600 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 10 ciclos de funcionalização	102
Figura 4.39 – Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) de tecido PA 6.6 puro (a); Tratado com DBD em AP (b); DBD-tratado em SAP usando ar (c); e DBD-tratado em SAP usando argônio (d).	104
Figura 4.40 – Curvas deconvoluídas de XPS de espectros C1s para as fibras PA 6.6 de controle e tratadas com DBD em AP e SAP: (a) amostra de controle com cinco diagramas de espectro de energia em 287,9, 286,3, 285,5, 284,5 e 282,6 eV, respectivamente, Ligações C = O, C – O, C – N, C = C e C – Si; As amostras (b) 1, (c) 2 e (d) 3 mostram os mesmos cinco espectros de energia com intensidades relativas diferentes, com um novo pico em 288,8 eV relacionado à ligação COOH.	107
Figura 4.41 – Espectros de FTIR das amostras não tratadas e tratadas com DBD.	109
Figura 4.42 – Ângulo de contato aparente da amostra de controle e das amostras 1, 2 e 3 medidos logo após o tratamento com plasma DBD e por oito dias após o tratamento. Todas as análises foram realizadas em pontos secos das peças e repetidas em amostras duplicadas, onde a barra de erro é de $\pm 0,5$ graus (não mostrado no gráfico).	111
Figura 4.43 – Gota de água deionizada em contato com a superfície de PA 6.6 da amostra 1 até 8 dias após o tratamento.	114

Figura 4.44 – Gota de água deionizada em contato com a superfície de PA 6.6 da amostra 2 até 7 dias após o tratamento.....	115
Figura 4.45 – Gota de água deionizada em contato com a superfície de PA 6.6 da amostra 3 até 7 dias após o tratamento.....	115
Figura 4.46 – Análise do ângulo de contato aparente, relacionando amostra teste em comparação com as amostras as três amostras funcionalizadas a plasma.....	116
Figura 4.47 Amostra teste em 500 μm de amplificação.....	119
Figura 4.48 Amostra teste em 100 μm de amplificação.....	120
Figura 4.49 - Amostra teste em 5 μm de amplificação.....	121
Figura 4.50 Amostra 1 PA em ar em 500 μm de amplificação.....	122
Figura 4.51 Amostra 1 PA em ar em 100 μm de amplificação.....	123
Figura 4.52 Amostra 1 PA em ar em 5 μm de amplificação.....	124
Figura 4.53 Amostra 2 PSA em ar em 500 μm de amplificação.....	125
Figura 4.54 Amostra 2 PSA em ar em 100 μm de amplificação.....	126
Figura 4.55 Amostra 2 PSA em ar em 5 μm de amplificação.....	127
Figura 4.56 Amostra 3 PSA em argônio em 500 μm de amplificação.....	128
Figura 4.57 Amostra 3 PSA em argônio em 100 μm de amplificação.....	129
Figura 4.58 Amostra 3 PSA em argônio em 5 μm de amplificação.....	130
Figura 4.59 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo do tecido da amostra 3 com amplificação de 3910 \times e.....	131
Figura 4.60 – O gráfico dos parâmetros a^* e b^* usados para verificar o grau de branquidão das amostras tratadas com plasma de ar não térmico em pressão atmosférica e pressão subatmosférica, e com plasma de argônio não térmico em pressão subatmosférica. Imagens das amostras 1, 2 e 3 foram inseridas na figura para melhor visualização do grau de branquidão.....	133

Figura 4.61 – Análise método CIELAB para as amostras 1, 2, 3 tingidas com corante Marinho ácido, referentes aos parâmetros de luminosidade (L^*), e grandezas auxiliares a^* , b^*	135
Figura 4.62 – Análise método CIELAB para as amostras 1, 2, 3 tingidas com corante Rubi ácido, referentes aos parâmetros de luminosidade (L^*), e grandezas auxiliares a^* , b^*	136
Figura 4.63 – Tecido de PA 6.6 tingido com corante rubi ácido.....	137
Figura 4.64 – Tecido de PA 6.6 tingido com corante marinho ácido.....	138
Figura 4.65 – Reflectância das amostras tingidas com corante marinho ácido.....	139
Figura 4.66 – Reflectância das amostras tingidas com corante rubi ácido.....	140
Figura 4.67 – Tecidos de PA 6.6 tratado em baixa pressão ar (amostra 2) e tratado em baixa pressão com argônio (amostra 3), durante 10 ciclos para o teste da molhabilidade da gota de corante azul ácido e vermelho ácido.....	141
Figura 4.68 – Área da gota medida com o software ImageJ para análise do espalhamento superficial.	142
Figura A.1: Análise da área atingida pela gota de corante pelo ImageJ.....	162
Figura A.2: Delimitação da área a ser medida pelo software.	162

Sumário

1. INTRODUÇÃO	20
1.1 Motivação	21
1.2 Objetivos.....	24
1.2.1 Geral	24
1.2.2 Específico	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1. Plasma.....	26
2.2. Descarga de barreira Dielétrica	27
2.3. Utilização do Plasma em Têxteis	29
2.4. Poliamida 6.6.....	29
2.5. Efeito da Molhabilidade em Têxteis	31
2.6. Mecanismo de Tingimento.....	32
2.6.1. Processo Convencional.....	32
2.6.1.1. Tingimento contínuo.....	335
2.6.1.2. Tingimento esgotamento.....	33
2.6.2. Processo de tingimento auxiliar: funcionalização a plasma	34
2.6.3. Consumo de Água no Processo de Tingimento.....	35
2.7. Histórico dos principais trabalhos envolvendo o tratamento de têxteis utilizando plasma.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1. Arranjo experimental do Reator DBD	42
3.2. Caracterização Elétrica do Plasma	46
3.3. Cálculo da Dosagem do Plasma.....	53
3.4. Material	54
3.5. Parâmetros de Tratamento da PA 6.6	55
3.6. Caracterização do Material	55
3.6.1. Ângulo de Contato Aparente	55
3.6.2. Espectroscopia no Infravermelho com Aplicada de Fourier-FTIR	56
3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Field Emission Gun (FEG)	56
3.6.4. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	56
3.6.5. EDS (Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia).....	56
3.6.6. Data Color	56

3.7.	Método de Tingimento e Análise Colorística da PA 6.6.....	57
3.7.1.	Tingimento	57
3.7.2.	Análise Colorística	60
3.7.3.	Análise da Poliamida 6.6	61
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1.	Efeito por dosagem de plasma DBD	64
4.2.	Análise Química de Superfície dos Tecidos.....	103
4.2.1.	Espectroscopia de fotoelétrons Excitados por Raios-x e Espectroscopia por Energia Dispersiva.....	103
4.2.2.	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	109
4.3.	Análise de molhabilidade: Ângulo de Contato Aparente	111
4.4.	Análise Morfológica de Superfície: Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM).....	117
4.5.	Estudo colorístico.....	132
4.5.1.	Grau de brancura	132
4.5.2.	Tingimento	134
4.5.3.	Reflectância	139
4.5.4.	Estudo da Molhabilidade do corante	140
5.	CONCLUSÃO.....	143
6.	TRABALHOS FUTUROS	145
7.	REFERÊNCIAS	146
	APÊNDICE A– MEDIÇÃO DA ÁREA DE ESPALHAMENTO DA GOTA DE CORANTE COM O SOFTWARE IMAGEJ	162

1. Introdução

O estudo de metodologias para modificação de superfície de têxteis abrange técnicas com a utilização de plasma tais como descarga corona, jato de plasma, descarga de barreira dielétrica, descarga de microondas, radiofrequência entre outras, que proporcione melhorias em relação a adesão e absorção de líquidos por tecidos utilizados na indústria têxtil. Dentre estas, a DBD apresenta-se como uma técnica promissora devido sua facilidade de construção em diferentes tipos de geometrias e operação em pressão atmosférica ou subatmosférica. Comumente, para geração de uma DBD são utilizadas fontes de alta tensão operando em altas frequências, onde é aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos isolados por um dielétrico gerando o plasma no espaço entre estes eletrodos por meio microdescargas ou “streamers (REN et al., 2008) (ZARKOGIANNI et al., 2011) .

O plasma interage com a superfície do polímero causando modificações físicas e químicas, alterando suas características morfológicas por meio da incorporação de grupos funcionais quimicamente ativos que reagem com as camadas mais superficiais do material sem modificar volumetricamente suas propriedades (GROUP et al., 1985).

Modificações superficiais são interessantes para melhorar na absorção de líquidos, tornando superfície hidrofílica. O plasma interage com o polímero por meio de quebra de ligações C-C e C-H (2,54 eV e 3,79 eV, respectivamente) gerando radicais livres na superfície, os quais podem reagir com átomos de oxigênio e formar grupos polares, principalmente, CO, C=O e C-O (FARLEY; MEKA, 1994) implicando em benefícios a indústria têxtil no processo de tingimento com diminuição da quantidade de água utilizada, tornando-se economicamente e ecológicamente viável ao mercado (SHISHOO, 2007). Outro ponto relevante são as baixas temperaturas de descargas que agredem menos as amostras, evitando a degradação do tecido (GORJANC et al., 2013).

Este estudo teve por objetivo funcionalizar a superfície do tecido de poliamida 6.6 (92% poliamida 6.6 e 8% elastano), fornecido pela Rhodia Solvay com plasma DBD tornando-o hidrofílico beneficiando futuramente o processo de tingimento. A escolha do material se deu por este ser amplamente utilizado na indústria têxtil em vestuários esportivos, meias, roupas íntimas dentre outras aplicações cotidianas, apresentando boa tenacidade, processabilidade e resistência à deformação por calor (LI et al., 2016) (HERRERO ACERO et al., 2012). A PA 6.6 é um polímero sintético formado pelo processo de policondensação, solidificação e trituração do hexametilenodiamina e ácido adípico, onde polímeros de amina e carboxila são derivados. Segundo (VOIT, 2002) as modificações superficiais da poliamida

ocorrem pela quebra da ligação da amida que libera grupos carboxílicos e amino melhorando a funcionalização do polímero catalisando as enzimas (por reações de esterases e cutinases) modificando sua estrutura tornando-a hidrofílica. O uso de plasmas pode modificar as propriedades superficiais de substratos têxteis, aumentando a sua hidrofilidade e capacidade de tingir e possibilitando cores mais intensas, mais sólidas e com diferentes tonalidades (SOUTO, 2011).

Este trabalho apresenta estudos de aprimoramento de técnicas de funcionalização de tratamento de superfície de têxteis (poliamida 6.6) com plasma DBD para melhoria da capacidade de absorção de líquidos, analisando os parâmetros do plasma como pressão, gás de trabalho e tempo de tratamento na penetração das camadas do tecido com intuito de avaliar as mudanças estruturais e morfológicas após a funcionalização.

Esta tese está distribuída de acordo com os seguintes capítulos: o capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre a temática da pesquisa com os tópicos de plasma, capítulo 3 apresenta os materiais e métodos a partir da montagem do arranjo experimental, capítulo 4 apresenta os resultados e discussão referentes, capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas ao longo deste estudo seguidas das referências bibliográficas.

1.1 Motivação

A indústria têxtil cada vez mais busca medidas que aperfeiçoem o uso de corantes para tingimento dos tecidos e reduza a quantidade de água gasta durante este processo, diminuindo o desperdício de corante e melhorando a qualidade do produto final (BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2011). Como supracitado, o uso de técnicas de plasmas tem possibilitado atingir tais requisitos, fato que tem sido tema de diversas pesquisas na área. A Figura 1.1 ilustra a porcentagem de artigos publicados na área de plasmas e têxteis para os diferentes tipos de descargas utilizadas. Nesta pesquisa foram utilizadas as bases de dados do Google acadêmico, Springer e Scopus com as palavras-chaves “*fabric + plasma treatment*“, incluindo as principais técnicas (DBD, Corona, Jato de plasma e as demais como deposição aplicação de filmes finos e etc).

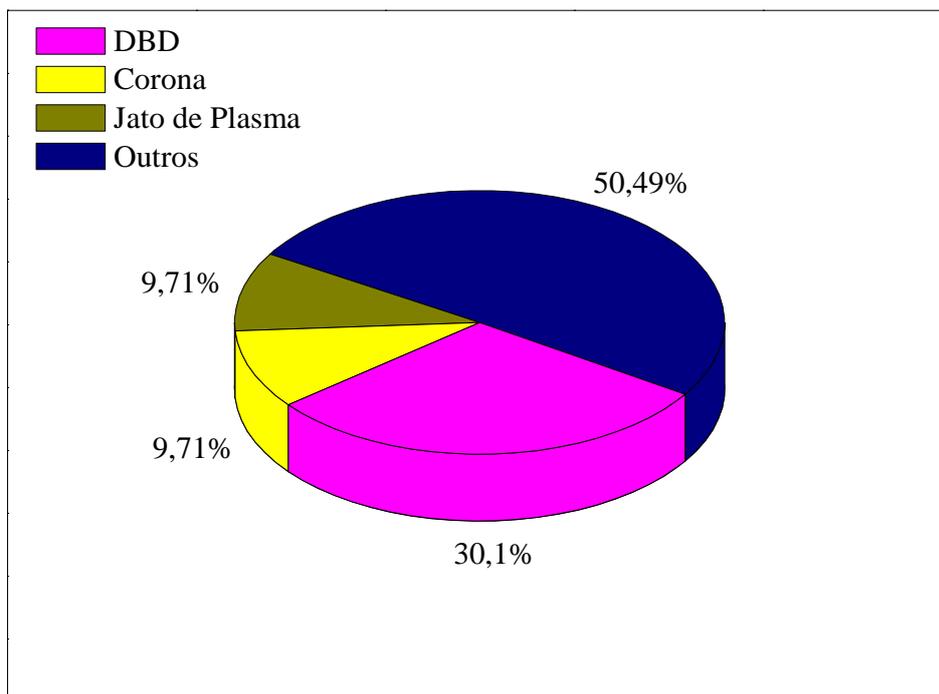


Figura 1.1 – Relação de artigos por tipo de plasma.

Base de dados: Google acadêmico, Springer. (Ilustração do autor).

A utilização do plasma em tratamentos têxteis visa melhorar a absorção ou a repelência de líquidos, esterilizar superfícies, revestir superfícies, etc. Plasmas operados em pressão atmosférica são interessantes no quesito de tratamento contínuo “*roll-to-roll*” de têxteis, porém podem apresentar problemas de aquecimento em alguns pontos da descarga sobre o têxtil. Por outro lado, os plasmas operados em pressão subatmosférica demandam uma instrumentação mais complexa e de maior custo para aplicação “*roll-to-roll*”, mas não apresenta problemas de aquecimento do plasma sobre o têxtil em alguns pontos da descarga. De um modo geral, o ponto de partida da pesquisa aqui arrolada visa melhor compreender os efeitos dos parâmetros de processo de uma descarga do tipo DBD: pressão de gás, natureza do gás e o tempo de exposição do têxtil ao ambiente de plasma, uma vez que na literatura as informações apresentam-se fragmentadas ou reduzidas com relação a um dado parâmetro. Estes parâmetros determinam sumariamente o tipo de benefícios e modificações necessárias para cada processo levando em consideração a natureza do material e disposição da descarga.

Com relação ao tipo de material têxtil tratado, referente aos artigos anteriores pesquisados, a Figura 1.2 apresenta a percentagem de trabalhos realizados com os diferentes materiais têxteis, como o algodão e a poliamida, e não têxteis, como o polipropileno. Note que o algodão, a lã e o poliéster são os materiais mais estudados, com 18,35%, 13,76% e 11,01%, respectivamente. A poliamida 6.6 representa apenas 4,59% dos trabalhos, evidenciando a importância do aprofundamento de seus estudos.

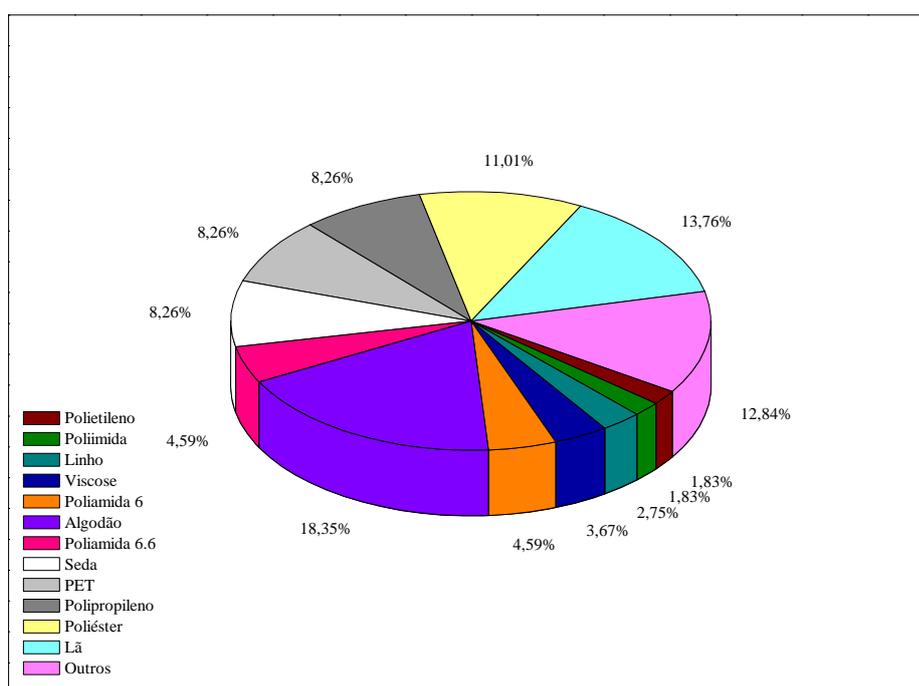


Figura 1.2– Relação dos materiais utilizados para tratamentos com descarga de plasma.

Base de dados: Google acadêmico, Scopus.

Outro ponto importante é que historicamente o setor têxtil apresenta um consumo elevado de água em todo o processo, desde a lavagem até a coloração dependendo do tipo de material e equipamento utilizado (SHADLE; BERRY; SYAMLAL, 2002), sendo responsável por grande consumo da água potável no planeta. A área têxtil consome 15% de água potável nos processos relacionados à coloração e manutenção do material (COGORNI et al., 2015). Estes dados indicam a necessidade da implantação de processos que atuem diretamente na reutilização e racionalização dos recursos hídricos, cobrados também por parte dos órgãos ambientais, aonde as indústrias têxteis vêm buscado modernizar seus equipamentos e o uso de

produtos e processos ecologicamente corretos, visando uma menor utilização dos recursos naturais (TWARDOKUS, 2004).

Diante deste panorama esta pesquisa visa estudar o uso de plasma para funcionalização em têxteis como uma proposta para redução de consumíveis (corante e água), que são descartados no ambiente de forma indiscriminada, poluindo e gerando insumos nocivos ao meio, implementando esta técnica futuramente em escala industrial.

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

Este trabalho de doutorado tem como objetivo estudar a funcionalização do têxtil poliamida 6.6 por meio do uso de plasmas gerados por descargas de barreira dielétrica operadas em pressão atmosférica e subatmosférica, visando modificá-lo quanto as suas propriedades morfológicas e de molhabilidade para aplicação em processos colorísticos.

1.2.2 Específico

Analisar a funcionalização da PA 6.6 em diferentes parâmetros de processo: pressão (atmosféricas e subatmosférica operando em 30 Torr), tipo de gás (ar ou argônio) e tempo de tratamento.

Avaliar a molhabilidade da PA 6.6 não tratada e tratada por DBD por meio da técnica de ângulo de contato aparente, logo após o tratamento e durante vários dias, de modo a verificar o envelhecimento do tratamento;

Estudar as modificações químicas promovidas na PA 6.6 pelos diferentes plasmas gerados por meio das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com aplicada de Fourier (FTIR), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) e EDS (Energia dispersiva de raios-X);

Estudar as modificações morfológicas da PA 6.6 utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

Avaliar o processo de tingimento da PA 6.6 não tratada e tratada com plasma em corante ácido para analisar a absorção e os parâmetros colorísticos, bem como análise da molhabilidade do corante azul e vermelho nas amostras.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Plasma

O número de partículas carregadas eletricamente altera as propriedades do sistema quando as cargas positivas presentes no núcleo são carregadas pela mesma quantidade de elétrons carregados negativamente, onde as partículas tornam-se do ponto de vista elétrico, neutras. Para que se ocorra plasma a quantidade de energia ou fonte de calor precisa fazer com que os átomos liberem elétrons para que assim tornem-se carregados positivamente tornando-se ionizados, com uma carga positiva deixando também os elétrons retirados do átomo livres pelo gás para interagir com outros átomos e elétrons. Ocorrem então os processos colisionais entre estas partículas dentro do gás neutro, tornando o gás ionizado em plasma. Por isso é chamado de gás parcialmente ionizado composto por átomos e/ou moléculas neutras, espécies excitadas, íons e elétrons. Os elétrons, mais energéticos, geram as espécies carregadas, que proporcionam um ambiente de interações superficiais em escala nanométrica, cuja aplicação vai desde a síntese de materiais semicondutores para processos de microeletrônica, até o tratamento de têxteis e não têxteis. (GROENEWOUD; ENGBERS; FEIJEN, 2003).

Em todo este processo de ionização, o plasma pode ser gerado em alta pressão (plasma térmico – equilíbrio térmico) ou em baixa pressão (não equilíbrio térmico) e precisa satisfazer os critérios de neutralidade macroscópica (Ausência de perturbações externas e quase neutralidade), blindagem de Debye (Blindar qualquer potencial elétrico detectado), frequência do plasma (estabilidade da neutralidade macroscópica). São classificados de duas formas independentes: a primeira difere entre plasma quente e frio a outra entre térmico e não térmico. Plasmas quentes são sempre térmicos, são totalmente ionizados (ausência de partículas neutras e a temperatura dos íons e elétrons é igual) e são obtidos por meio de reatores de fusão nuclear. Plasmas frios podem ser térmicos (arco em uma tocha de plasma, por exemplo) ou não térmicos (NASCIMENTO NETO, 2013). Os plasmas térmicos são plasmas parcialmente ionizados (alta concentração de partículas neutras) onde as temperaturas das espécies carregadas e neutras são aproximadamente iguais. Os plasmas frios, não térmicos, são plasmas parcialmente ionizados onde a temperatura do é muito menor que a temperatura de elétrons (CAIAZZO et al., 1996). Quanto à pressão os plasmas de não equilíbrio térmico possuem baixa pressão a temperatura das partículas é mais baixa que eletrônica. Quando se aumenta a temperatura o gás fica mais próximo do equilíbrio térmico,

pois as colisões entre as partículas são intensificadas induzindo reações no plasma (VANESSA, 2008).

Conforme citado anteriormente, o ambiente de plasma contém um conjunto de partículas carregadas e neutras que quando atingem uma superfície sólida, interagem com ela produzindo em determinados processos reações químicas que podem modificar a superfície em nível de mudança de grupos funcionais, ou por meio da formação de um novo material ou corrosão do material do substrato sendo exposto ao plasma (GRAHAM, 2001).

O uso do tipo de plasma vai depender de fatores como o tipo de material tratado, parâmetro do processo (pressão, potência, tipo de gás de trabalho, etc.), e aplicação desejada (TANAKA et al., 1991). O plasma se tornou uma opção tecnológica em engenharia de superfícies por promover alterações superficiais sem necessariamente alterar a estrutura do material base, podendo ser utilizada para fins de modificação da adesão, molhabilidade, energia superficiais dentre outras propriedades dos materiais tratados. Em aplicações de plasmas frios em materiais têxteis, há a necessidade de se compreender os efeitos proporcionados pelas partículas advindas do plasma sobre a natureza química do material, fato pelo qual diversas pesquisas têm sido realizadas nas últimas duas décadas (CHAN; KO; HIRAOKA, 1996).

2.2. Descarga de barreira Dielétrica

As DBDs são descargas silenciosas que ocorrem entre dois eletrodos metálicos na presença de um gás ionizado, em pressão atmosférica formando uma barreira dielétrica que impede a formação de arcos (ELIASSON; KOGELSCHATZ, 1991). Neste tipo de descarga a configuração consiste em dois eletrodos, um revestido (por material dielétrico) e o outro exposto, se dispondo de forma assimétrica em relação às placas paralelas, onde são alimentados por uma alta tensão de corrente alternada (5 a 15 kV) fazendo com que o ar envolto ao eletrodo que esta revestida por um dielétrico adquira baixa ionização (CORKE; CAVALIERI; MATLIS, 2002). Para a formação das descargas entre os dois eletrodos pelo menos um deles precisa ser recoberto por um material dielétrico podendo ser operada em modo filamentar com frequência mais baixa (DE BIE; VAN DIJK; BOGAERTS, 2016). A Figura 2.1 indica os esquemas comuns de DBDs.

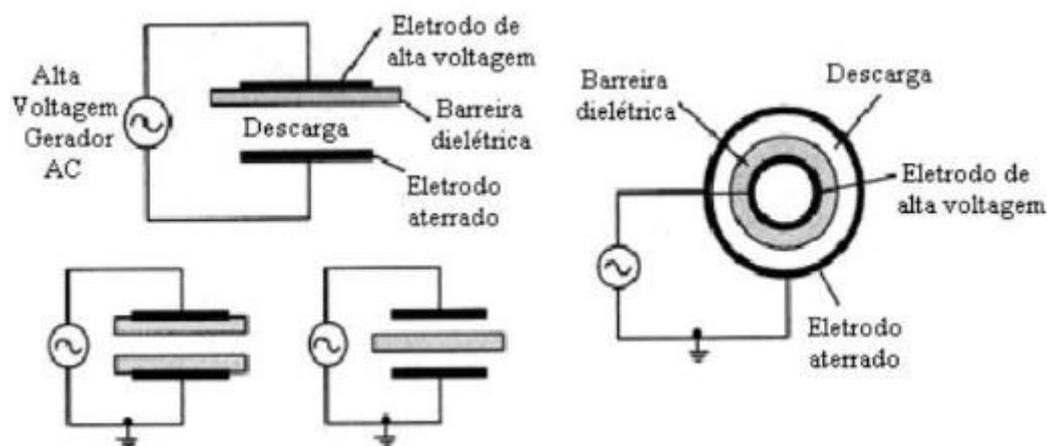


Figura 2.1– Tipos de composição de reatores em DBD. (VANESSA, 2008)

Os eletrodos com tensão alternada operam em modo de onda senoidal onde em contato com o ar é ionizado gerando um vetor campo elétrico que age no ambiente (não ionizado e neutro), no qual ocorre o plasma (GAD-EL-HAK, 1996). Os reatores DBDs podem ter geometria plana ou cilíndrica no qual o campo entre o dielétrico sendo grande dentro do espaço vazio do reator formará a descarga elétrica (VANESSA, 2008). A DBD introduz grande volume de plasma chamados não térmicos, sendo uma fonte reativa de espécies como radicais livres, ozônio, moléculas excitadas e átomos que são usados para tratamentos de superfícies de polímeros e têxteis, em processos industriais, demonstrando potencial nestas operações (ABDEL-SALAM et al., 2003) (GASI et al., 2020). A temperatura dos elétrons durante o processo gira em torno de 10.000–100.000 K sendo a temperatura real do gás próxima da temperatura ambiente. Os gases produzem radicais ativos, íons, átomos excitados e espécies moleculares tanto por ionização quanto excitação dos elétrons (LI et al., 2019). As DBDs podem ser geradas em diversas configurações como, placas paralelas destacadas por um dielétrico, cilíndrico, tubo dielétrico utilizado entre placas coaxiais em vários picos de microdescargas com duração de nanossegundos no qual as altas voltagens elétricas produzem um forte campo elétrico de formação do plasma (LU et al., 2019).

São aplicadas em fontes de luz, geração de ozônio, reatores de plasma para melhoria da poluição atmosférica, tratamentos que modificam a superfície, tratamentos em madeira, esterilização em materiais hospitalares e industriais, funcionam como ativadores de superfícies e atuam em materiais repelentes (VANESSA, 2008). Estas são as diversas funcionalidades na qual as DBDs podem ser utilizadas.

2.3. Utilização do Plasma em Têxteis

A Funcionalização a plasma vem se mostrando uma metodologia para tratamentos em camadas superficiais e internas sem alterações estruturais. Diversos gases podem ser empregados nesta técnica como, oxigênio, nitrogênio, argônio, que interagem com a superfície do têxtil podendo variar assim fatores como energia de superfície, molhabilidade, tensão superficial e propriedades relacionadas à absorção de líquidos a qual se tem bastante interesse no setor têxtil (RUIZ et al., 2007).

O plasma produz mudanças significativas na molhabilidade e adesão, devido às alterações na composição química, peso molecular e morfologia da camada superficial. Os efeitos do tratamento com plasma, mesmo que a intensidade da atividade das espécies reativas na superfície seja alta, afeta apenas a camada superficial com a interação dos grupos funcionais, dentre eles destacam-se, C, NH, O e composto orgânico N₂ (WANG; CHANG; PONCIN-EPAILLARD, 2003).

Modificações no processo de adesão e molhabilidade com tratamentos a plasma em diversos gases podem ser realizadas em vários tipos de tecidos onde grupos funcionais (-COOH, -OH, -NH₂) que promovem afinidade com a água são incorporados à superfície do têxtil com a interação do plasma. As superfícies tornam-se hidrofílicas aumentando sua afinidade com a água promovendo um espalhamento de maior área na superfície do tecido. A molhabilidade influenciada por tratamentos a plasma pode ser analisada pela diminuição do ângulo de contato. A durabilidade e eficiência desse tipo de tratamento varia de acordo com o tipo de descarga aplicada, gás utilizado e material tratado o que influencia diretamente em sua durabilidade (MORENT et al., 2008).

2.4. Poliamida 6.6

A poliamida 6.6 também conhecida como nylon 6.6 é uma copoliamida preparada a partir de uma mistura de hexametilenodiamina e ácido adípico (DIANI; GALL, 2006). Os compostos PA 6.6 têm excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas e elétricas. Vale destacar a temperatura de fusão de 250 °C, a resistência à tração de 81 MPa, o baixo peso, a excelente usinabilidade e a tensão de ruptura de 16 kV/mm (DIANI; GALL, 2006; RYU; LYU, 2014). Essas características, associadas a menores custos de fabricação, fazem do PA 6.6 um importante termoplástico usado em componentes moldados usados na indústria

automotiva (APICHARTPATTANASIRI; HAY; KUKUREKA, 2001; BYETT; ALLEN, 1992; DIANI; GALL, 2006), aplicações de filtração (DIANI; GALL, 2006; MATULEVICIUS et al., 2014; WANG et al., 2012), e inúmeras aplicações de engenharia (SURESHA et al., 2010). A Figura 2.2 mostra a reação de composição entre o ácido adipico e hexametilenodiamina formando a poliamida 6.6.

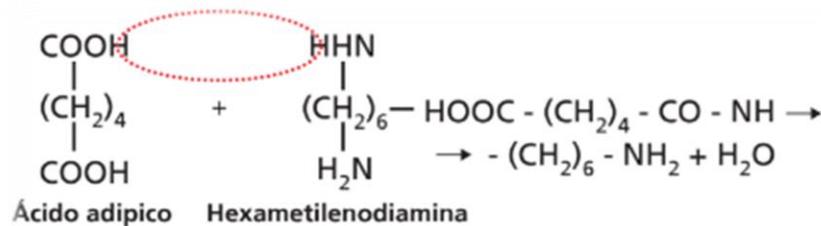


Figura 2.2 – Monômero da poliamida produzido pela reação de condensação do ácido adipico com hexametilenodiamina demonstrando sua composição química. Fonte: (SALEM, 2010).

No entanto, nas últimas duas décadas, PA 6.6 tornou-se uma das fibras de poliamida proeminentes na indústria têxtil, usada para a fabricação de têxteis industriais, fios, tapetes e roupa (KISNER et al., 2013; LI et al., 2016). Apesar das excelentes propriedades mencionadas, devido à sua natureza, as fibras PA 6.6 apresentam fragilidades em termos de hidrofobicidade e baixa energia superficial, o que reduz o conforto da roupa, as propriedades de coloração e adesão para aplicações industriais em larga escala (BISMARCK et al., 1999; LI et al., 2016). Essas questões geram elevados custos econômicos e ambientais para a indústria têxteis principalmente relacionados ao pré-tratamento químico que consome grandes quantidades de compostos químicos, água e energia (PERAN; ERCEGOVIĆ RAŽIĆ, 2020).

O tratamento químico é utilizado como método de funcionalização dos tecidos PA 6.6, ou seja, cria novas funcionalidades para os têxteis, em muitos casos possibilitando novas aplicações (HERRERO ACERO et al., 2012; KISNER et al., 2013).

O tecido de poliamida 6.6 é de grande interesse a indústria têxtil, apresentando em suas características físicas, boa tenacidade a seco, baixa rupturas nas fibras, capacidade de recuperação a deformação, alongamento, presença de umectantes, baixa densidade, moderada

capacidade de condutividade de calor, acúmulo de carga eletrostática em umidades relativa do ar inferior a 50%, resistência à abrasão (SALVI, 2018).

Quanto à química da poliamida esta apresenta boa resistência a ataque químico, é solúvel em ácido clorídrico, sulfúrico, fórmico, fenóis e cresóis e insolúvel em solventes orgânicos, baixo dano ao ataque de agentes biológicos, é degradável em elevadas temperaturas e presença de luz solar excessiva causando amarelamento e perda de resistência (SALVI, 2018).

2.5. Efeito da Molhabilidade em Têxteis

A molhabilidade em têxteis é uma característica importante nos processos de tingimento, promovendo um melhor conforto e acabamento aos produtos da indústria têxtil. A interação de líquidos com as fibras proporciona a possibilidade de caracterizar a adesão da superfície a líquidos e secagem do tecido após alterações relacionadas à componente de hidroxila (KAN; YUEN, 2013).

Os efeitos da interação plasma-têxtil dependem do tipo de fibra, massa, tipo de descarga, filamento, porosidade, que vão definir as modificações superficiais do tecido. O plasma age na superfície do tecido gerando radicais livres que alteram a topografia, morfologia, rugosidade e absorção (HOSSAIN; HERRMANN; HEGEMANN, 2006).

Ao interagir um líquido com a superfície de um material, diversos fatores podem influenciar na impermeabilização deste, tais como rugosidade, topografia e química desta superfície, o tamanho da gota e a forma como se insere sobre esta superfície. Quando esta gota interage de forma regular e é absorvida com facilidade sobre a superfície dizemos que esta material tem características hidrofílicas e apresenta um ângulo de contato menor que 90° , se esta gota fica na superfície mantendo seu volume dizemos que este apresenta características hidrofóbicas, pois não penetra nas camadas do material e seu ângulo de contato é maior que 90° . Estes conceitos tornam-se importantes para o entendimento de como o líquido interage na superfície dos materiais de forma que seja absorvida por este têxtil (LAI et al., 2006).

A molhabilidade afeta diretamente o desempenho do tecido com relação à penetração de líquidos sobre a fibra, evaporação e espelhamento superficial, podendo ser melhorado com alterações produzidas por tratamentos com plasma que controlam a energia superficial e textura (CORTESE et al., 2008).

2.6. Mecanismo de Tingimento

O processo de tingimento utiliza corantes sintéticos ou naturais dependendo do tipo de tecido e finalidade. Para fixação da cor vários produtos são utilizados para produzir efeitos duradouros e esteticamente relevantes para intensificação da cor e distribuição uniforme do corante sobre o tecido. O processo convencional de tingimento inclui a aplicação do corante por meio de um fixador sobre o tecido e aplicação de componentes químicos que impregnam a coloração. Os tratamentos alternativos auxiliam a redução da quantidade de corantes utilizados para tingimento bem como redução do consumo de água, tornando-se um meio menos agressivo ao meio ambiente (KANT, 2012). O mecanismo de tingimento possui processos (contínuo e esgotamento) compostos por um sistema de fibras, água, corante e aditivo. A Figura 2.3 apresenta sistema de tingimento do tipo bobina como técnica convencional.

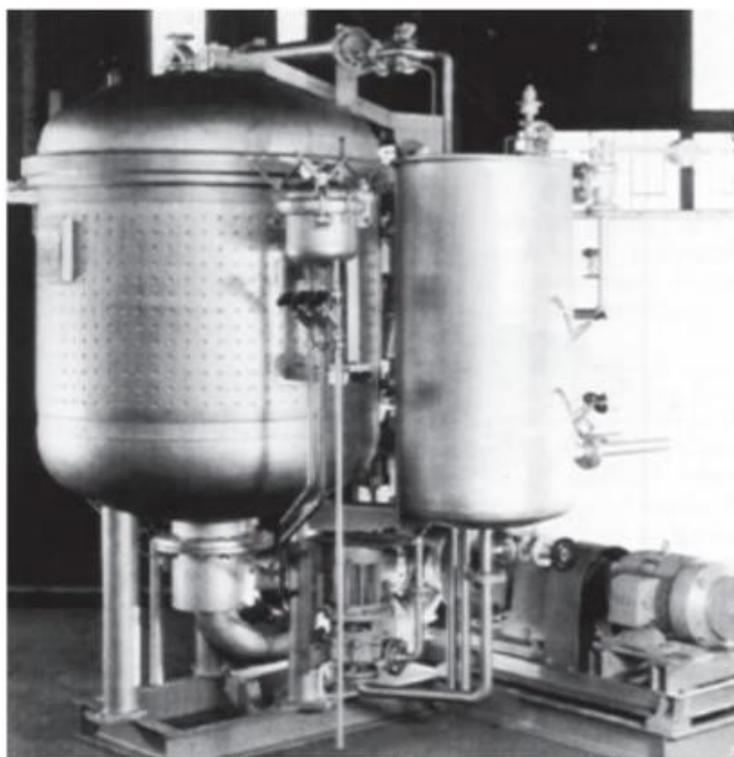


Figura 2.3 – Máquina para tingimento do tipo bobina. Fonte: (SALEM, 2010).

2.6.1. Processo Convencional

O processo de tingimento é diferente para cada tipo de tecido, no qual se utilizam corantes específicos para o material combinando produtos químicos, pH do corante, temperatura, tempo de tingimento, que sejam adequadas a cada fibra (TERINTE et al., 2014).

As etapas que compõem o processo de tingimento incluem três passos: (I) Esgotamento de banho aquoso contendo eletrólito (neutro), (II) Adição de álcali para reação e absorção química do corante em pH e temperatura ideal, (III) Lavagem do material tingido para remover eletrólito, álcali e corante não fixado (VAN DER SCHUEREN et al., 2012).

Para fixação e dispersão do corante alguns produtos químicos e auxiliares são utilizados no processo de tingimento como sulfato de sódio (Na_2SO_4), carbonato de sódio (Na_2CO_3), soda cáustica (NaOH) e adiciona-se um doador ácido ao tingimento com corante ácido (TERINTE et al., 2014).

O processo de tingimento convencional utiliza uma grande quantidade de água entre as etapas de pré-lavagem do tecido, dispersão do corante e enxague no qual os resíduos gerados são despejados no esgoto (KALLIALA; TALVENMAA, 2000).

O tingimento em banho aquoso pode ser feito por dois sistemas um de forma contínua outro por esgotamento, em ambos o corante deve ser aplicado uniformemente sobre o têxtil.

2.6.1.1. Tingimento contínuo

Aplica-se o corante por impregnação sobre o têxtil em lotes no qual são torcidos mecanicamente (foulargem). Após, ocorre à fixação do corante por calor seco, calor úmido, repouso a frio, repouso a quente e um novo banho com corante. Usualmente a relação nos processos contínuos é grama por litro. A Figura 2.4 mostra a máquina para tingimento contínuo.



Figura 2.4 – Máquina para tingimento contínuo em bobinas. Fonte: (LTDA.; ARAGÃO, 2010).

2.6.1.2. Tingimento por esgotamento

O corante é deslocado para fibra por meio de um banho volumoso (bem acima da massa do tecido tingido) no qual o têxtil fica submerso, utilizando-se uma maior quantidade de corante (indicada em porcentagem), para que haja uniformidade no processo obtendo um bom contato entre o banho e o têxtil tingido em que o corante migre e seja absorvido de forma igualitária pela superfície. A Figura 2.5 apresenta a máquina de banho por esgotamento utilizado para tingimento da poliamida 6.6.



Figura 2.5 – Máquina de tingimento centrífuga para fixação do corante para o processo de tingimento por esgotamento da Golden technology. Fonte: (arquivo do autor).

2.6.2. Processo de tingimento auxiliar: funcionalização a plasma

A otimização das propriedades de massa do tecido modificada pela interação do plasma com a superfície modifica a fibra para aumentar a absorção de tintas e acabamentos promovendo funcionalidade e diminuindo a quantidade de corante utilizada no processo de tingimento, bem como a quantidade de água utilizada (ROSA et al., 2019).

A eficiência da aplicação de tratamentos com plasma em têxteis é possível, pois as espécies reativas do plasma resultante da ionização e processos de excitação são altas o suficiente para alterar ligações químicas modificando as propriedades da superfície sem alterar o volume que é uma característica importante para melhorar a molhabilidade e resistência dos tecidos (MARQUARDT; STEFFENS; OLIVEIRA, 2018). A Figura 2.6 mostra a aplicação de plasma em pressão atmosférica em ar sobre o têxtil de poliamida 6.6.

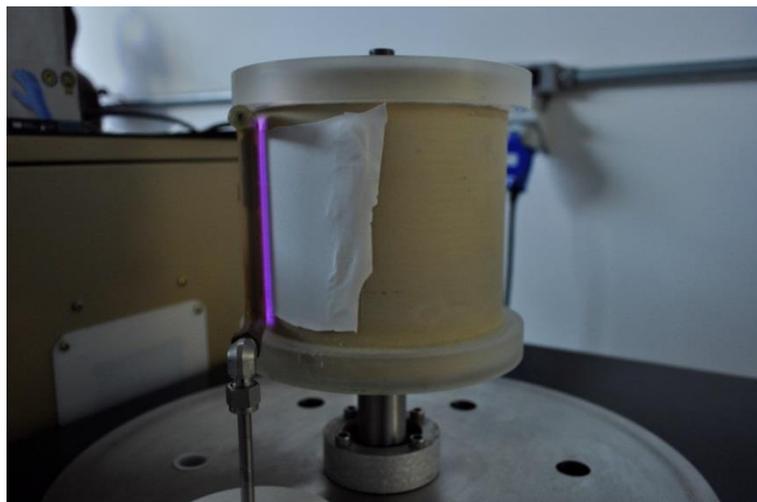


Figura 2.6 – Aplicação de descarga de barreira dielétrica em tecido de poliamida 6.6 para pré-tratamento de tingimento. Fonte: (acervo do autor).

2.6.3. Consumo de Água no Processo de Tingimento

A indústria têxtil utiliza uma grande quantidade de água em todo o processo de tingimento, lavagem, coloração e descarte residual dos produtos químicos utilizados. Estima-se que para o processo de tingimento de 8000 kg de tecido utiliza-se 1,6 milhões de litros de água sendo 256 mil litros para o processo específico de tingimento. Esta quantidade varia para mais ou para menos dependendo do tipo de corante e da fibra tingida, o que torna este setor responsável por cerca de 20% da quantidade total de emissão de resíduos (KANT, 2012).

A água potável é utilizada no início do processo de tingimento para baixar a temperatura da máquina, para pré-lavagem do tecido, para tingimento e amolecimento do tecido e para enxague tirando os resíduos do corante no processo final (CHEN et al., 2017).

2.7. Histórico dos principais trabalhos envolvendo o tratamento de têxteis utilizando plasma

Este tópico apresenta uma revisão bibliográfica acerca dos principais trabalhos que utilizam a tecnologia de plasmas para o tratamento de têxteis naturais, como o algodão, e os sintéticos, como o polietileno e a poliamida.

A apresenta um panorama dos trabalhos publicados na literatura, tipo de descarga elétrica, material e ano de publicação.

Tabela 2.1 - Histórico de artigos com aplicação de plasma em têxteis

Tipo de plasma	Gás de trabalho	MATERIAL	REFERÊNCIA
DBD	O, N, H	Metacrilato de glicidila	(KLAGES et al., 2000)
Descarga luminescente	O, N, H	Instrumentos médicos	(GADRI et al., 2000)
Corona e DBD	He, N ₂	Polímero	(MIRALAI et al., 2000)
DBD	O, N, H	Poliamida	(SEEBÖCK et al., 2001)
DBD	N ₂ , O ² , He,	Polipropileno	(MASSINES et al., 2001)
Jato de plasma	O, N, H	Poliétileno, PET	(SHENTON; LOVELL-HOARE; STEVENS, 2001)
DBD	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₂ -SF ₆	Lã/Algodão	(HÖCKER, 2002)
DBD	He e He-O ²	Polipropileno/nylon 66	(MCCORD et al., 2002)
DBD	O, N, H	Filmes poliméricos Poli (etileno) Poli (estireno) Poli (metilpenteno) Poli (amida) 6 Poli (amida) 6.6 Poli (amida) 12 Poli (tereftalato de etileno) PET	(BORCIA; ANDERSON; BROWN, 2003)
Corona	O, N, H	Polipropileno (PP)	(DORAI; KUSHNER, 2003)
DBD	He	Poliamida-6 (PA-6)	(DUMITRASCU et al., 2003)
DBD	O ²	Poli (naftalato de etileno) (PEN) (tereftalato de etileno) (PET)	(GRACE; GERENSER, 2003)
DBD	O ²	Lã/Algodão	(SUN; STYLIOU, 2004)
Plasma de descarga luminescente	O, N, H, C	Algodão/poliéster	(RASH; MOUSSAVIPOURGHARBI; MITJALILI, 2004)
Plasma de descarga luminescente	He	Tecido de polipropileno	(HWANG et al., 2005)
DBD	O ²	Lã/Algodão	(SUN; STYLIOU, 2005)
DBD	N ₂	Polipropileno	(ČERNÁKOVÁ et al., 2005)
Plasma (LTP)	O	Lã	(KAN; YUEN, 2005)
DBD	C ² F ⁶ , O ²	Lã/Algodão	(SUN; STYLIOU, 2006)
Plasma a baixa temperatura (LTP)	O	Lã	(KAN; YUEN, 2006)
Plasmas de baixa pressão	CO ² , O ₂ , He	Poliéster (PET)	(HOSSAIN et al., 2006)
DBD	O, N, H, C	Poliéster	(LEHOCKÝ; MRÁČEK, 2006)
Jato de Plasma	O, N, H, C	Lã	(WANG; QIU, 2007)

Plasma de	C ₃ F ₆	Seda/Algodão	(LI; JINJIN, 2007)
Jato de Plasma	He	Poliéster	(WANG; REN; QIU, 2007)
Plasma de baixa temperatura	H ₂ O	Lã	(CANAL et al., 2007)
Plasma radiofrequência	SF ₆	Seda	(HODAK et al., 2008)
Plasma de pressão atmosférica (APPJ)	O, N, H, C	Poliéster	(WANG et al., 2008)
DBD	N ₂ , O ₂ , O, H, N CO ₂ , NH ₃	PET/Nylon	(MORENT et al., 2008)
Plasma de ar de descarga de baixa pressão DC	O, N, H	Algodão	(PANDIYARAJ; SELVARAJAN, 2008)
Plasma Deposição	O	Lã/Algodão	(SPARAVIGNA et al., 2008)
DBD	Ar	Algodão	(KARAHAN; ÖZDOĞAN, 2008)
Plasma de oxigênio, nitrogênio ou hidrogênio	O, N, H	Viscose	(VESEL et al., 2009)
DBD	Ar	Polipropileno	(YAMAN et al., 2009)
Plasma em ar	O, N, H	Juta	(BOZACI et al., 2009)
DBD	O, N, H, C	Tereftalato de polietileno	(TAKKE et al., 2009)
Plasma de vapor de água	H ₂ O	Algodão	(GORJANC et al., 2009)
Plasma	He	Lã	(NAEBE et al., 2009)
Plasma de descarga cintilante	H, N, O, C	Linho/Polietileno/Poliéster	(BOZACI et al., 2009)
Jato de Plasma	O	Lã	(CHENG et al., 2010)
Jato de Plasma	H ₂ O ₂	Algodão	(PENG et al., 2010)
DBD	He	Tecido acrílico	(CERIA; HAUSER, 2010)
DBD	O, O ₂ , O ₃ , OH, NO, NO ₂	Tecido de sarja	(TIWARI et al., 2011)
Plasma DC	O, H, N, C	Algodão	(NITHYA et al., 2011)
Plasma de ar e Plasmas de diclorodifluorometano (DCFM)	Diclorodifluorometano (DCFM)	Algodão	(BHAT et al., 2011)

Plasma não térmico sustentada	O ₂ , N ₂ , NH ₃	Poliéster	(MORENT et al., 2011)
DBD	Ar	Polipropileno	(YAMAN; ÖZDOĞAN; SEVENTEKIN, 2011)
Polimerização de plasma	He	Fibras de fibroína de seda	(LI et al., 2012)
Plasma em vácuo	O	Poliéster	(ÖMEROĞULLARI; KUT, 2012)
Plasma reativo gás	N ₂ , (CH ₃) ² Cl ₂ O Si	Tecidos de Kevlar (Aramida)	(SUN; CHEN, 2012)
DBD	N, O	Polipropileno	(JINKA et al., 2012)
Jato de Plasma	O	Algodão	(KAN; YUEN, 2012)
Plasma	O, N	Polipropileno	(SHAHIDI; GHORANNEVISS, 2012)
Jato de Plasma	O	Poliéster/Poliamida	(KAN; YUEN, 2013)
Plasma	O	Polipropileno	(ROMBALDONI et al., 2013)
DBD	NO ₂	Viscose	(KRAMAR et al., 2013)
Plasma Inerte	Ar	Algodão	(KOLÁŘOVÁ et al., 2013)
DBD	O, N, H, C	Lã	(OLIVEIRA et al., 2013)
Descarga catódica oca (HCD)	Ar	Titânio	(DA SILVA et al., 2013)
Corona	O, N, H, C	Poliamida 6	(HAJI; MOUSAVI SHOUSHARI; MIRAFSHAR, 2014)
Jato de Plasma	O	Algodão	(MAN; KAN; NG, 2014)
DBD	O, N, H, C	Poliamida 6.6	(OLIVEIRA; ZILLE; SOUTO, 2014)
Plasma embaixa pressão	O	Polipirrol/Poliéster	(MEHMOOD et al., 2014)
DBD	O, H, N, C	Lã	(NAEBE; TESTER; MCGREGOR, 2014)
Plasma deposição	H ₂ , Ar, O ₂	Algodão	(CASCHERA et al., 2014)
DBD	NH ₂ e NH	Lã	(SHAHIDI; GHORANNEVISS; DALAL SHARIFI, 2014)
Jato de Plasma	O, O ₂	Lã polianilina	(EREN et al., 2015)
DBD	Ar	Poliéster	(MOLINA et al., 2015)
Plasma de baixa temperatura	Ar, O ₂ , He, O ₂	Polipropileno (PP) e poliamida (PA)	(ABD JELIL, 2015)
Plasma microondas (Tipo nano, Diener)	O, N, H, C	Titânio	(DA SILVA et al., 2015)

Eletronics GmbH)			
Jato de plasma	O ₂	Lã	(MENDHE et al., 2016)
Descarga difusa	Ar, N, H, O, C	Poliamida 6.6	(LI et al., 2016)
DBD	O ₂ , Ar	Tereftalato de polietileno	(ELABID et al., 2016)
Plasma comercial	O ²	Algodão	(KAN; CHEUNG; CHAN, 2016)
DBD	O	Tereftalato de polietileno (PET)	(LV et al., 2016)
DBD	O ₂	Tereftalato de polietileno (PET)	(PARK; KIM; PARK, 2016)
Plasma	He, O	Seda	(KAN; LAM; LI, 2016)
DBD	O, C, H, N	Algodão	(BELHAJ KHALIFA; LADHARI; BEHARY, 2016)
DBD	O, C, H, N	Lã	(NAJAR; WANG; NAEBE, 2016)
Plasma de oxigênio e nitrogênio	N ₂ , O ₂	Linho/Viscose	(IBRAHIM; EID; ABDEL-AZIZ, 2017)
DBD	O, C, H, N	Poliéster	(ZHANG et al., 2017)
Plasma na descarga de microondas	O ₂ , NH ₃	Tereftalato de polietileno	(GORJANC et al., 2017)
Plasma de argônio	Ar	Alcoxi-silano + algodão + Tereftalato de polietileno (PET)	(LIU et al., 2017)
Deposição de hexametildisiloxano (HMDSO) polimerizado por plasma (PP)	O, C, H, N	Seda	(RANI et al., 2017)
Gás de plasma	O	Lã merino puro	(SAJED et al., 2018)
Plasma foi gerado em campo elétrico de RF plasma comercial	O, H	Algodão/Linho/Seda	(SZULC et al., 2018)
DBD	O, C, H, N	Poliamida 6	(PAVLIŇÁK et al., 2018)
Jato de Plasma	O, He	Algodão Cinzento	(KAN; LAM, 2018)
DBD	N	Polianilina (PANI)	(LIU; LIU; PAN, 2018)
Plasma em pressão atmosférica	O ²	Poliimida	(LIN et al., 2018)
Plasma em pressão	He	Poliéster	(SALEM et al., 2018)

atmosférica (APP)			
Plasma de arco deslizante	HMDSO	Algodão	(CERNY et al., 2019)
Plasma	O	Poliéster	(KAZUMASA et al., 2019)
Plasma em pressão atmosférica	O ₂	Poliéster	(IYER; NEMESHWAREE; NIERSTRASZ, 2019)
Plasma de baixa pressão	O, N, H, C	Polietileno e fibras naturais (linho e cocô) tratadas com plasma	(ENCISO et al., 2019)
Plasma em pressão atmosférica	O, N, H, C	Poliéster	(MORSHED et al., 2019)
Plasma DBD	He	Poliamida 6.6	(PALASAKAR; KALE; DESHMUKH, 2019)
Plasma de oxigênio	O	Tecido Ripstop	(MCCONNELL et al., 2019)
Plasma de oxigênio em vácuo	O	Polipropileno	(JAVID et al., 2020)
Plasma DBD e corona	Ar, O, H, N	Poliamida 6.6	(GASI et al., 2020)
Plasma de radiofrequência	N ₂ , H ₂	Tecido de fibra de carbono	(CEREGATTI et al., 2020)
Plasma de pressão atmosférica	He-FC	Seda	(PANDIT; SAMANTA; TELI, 2020)
Plasma em pressão atmosférica	O ₂	Poliéster	(TOUHID et al., 2020)
DBD	PVP-AgNPs	Poliamida 6.6	(RIBEIRO et al., 2020)
Plasma de oxigênio	O	Tereftalato de polietileno (PET)	(OH; MOON; PARK, 2020)
Plasma de oxigênio	O	Lã	(HAJI; PAYVANDY, 2020)
Plasma em pressão atmosférica	He	Polipropileno	(PALASKAR; KALE; DESHMUKH, 2020)

A Tabela 2.1 abrangeu 105 artigos com a temática de tratamento de superfície com plasma, entre os períodos de 2000 a 2020, com análises da verificação do tipo de plasma envolvido no processo, tipo de material tratado e a eficiência dos tratamentos. Esta gerou interesse para a verificação dos tipos de trabalhos abordados, motivação e resultados encontrados. A pesquisa se deu a partir de frases chaves para selecionar uniformemente os

artigos de interesse, pesquisado por meio de “fabric + plasma treatment” nas bases de dados Scopus, Springer, Google Acadêmico, no qual foi feita a triagem dos artigos com a finalidade de mostrar um panorama da evolução da pesquisa nesta área.

Dentre os tipos de descargas de plasma verificadas nos artigos os tratamentos por descargas de baixa pressão são bastantes empregados devido a maior facilidade neste sistema. Os plasmas em vácuo mostram-se sistemas descontínuos, no que diz respeito ao tratamento uniforme de amostras, entretanto são mais fáceis de controlar sua concentração, sendo uma opção de tratamento para sistemas fechados. O ponto de partida da pesquisa é entender a relação do tipo de descarga utilizada, qual gás interage melhor com o material tratado e o tempo de exposição sobre este. Estes parâmetros determinam sumariamente o tipo de benefícios para cada processo, levando em consideração à natureza do material e descarga. Quanto aos materiais empregados nos artigos, os mais utilizados para modificação de superfície são a lã e o algodão. A partir da pesquisa comparativa referente aos artigos que abordam a temática de tratamento de superfície com descarga de plasma (sendo estes de natureza têxtil, materiais sólidos, equipamentos médicos, deposição de filmes finos entre outros) observou-se que há eficiência com relação à aplicação de plasmas para mudanças morfológicas nos mais diversos materiais.

3. Materiais e Métodos

3.1. Arranjo experimental do Reator DBD

A Figura 3.1 mostra o esquema experimental do reator utilizado para funcionalização a plasma, montado no laboratório de plasmas e processos no Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

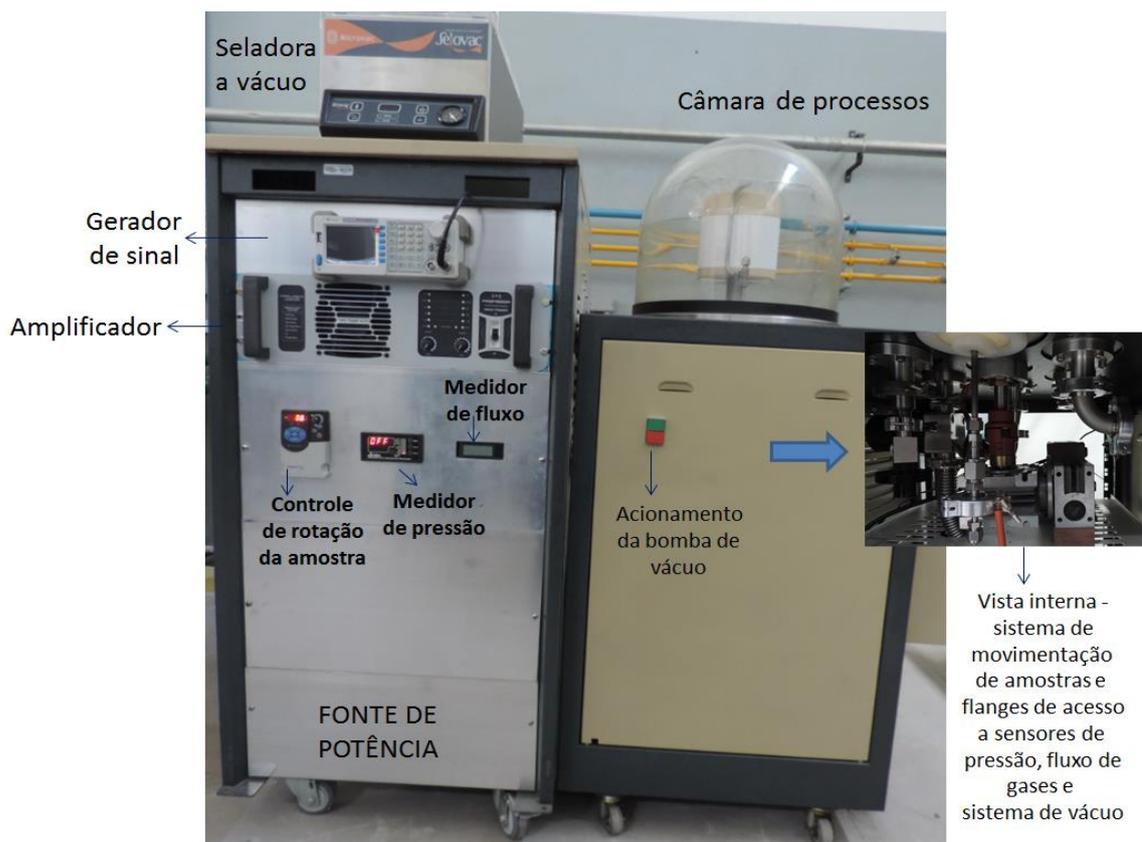


Figura 3.1– Aparato experimental do reator DBD desenvolvido no ITA.

Os componentes do experimento são apresentados na Figura 3.2 pelo diagrama esquemático do reator DBD caseiro usado para funcionalizar as malhas de poliamida 6.6. O plasma DBD é gerado entre os eletrodos polarizados e aterrados. Este último eletrodo (feito de um cilindro de alumínio de 165 mm de altura e 135 mm de diâmetro) foi coberto com uma camada dielétrica de 5 mm de espessura feita de material de silicone. O eletrodo polarizado (feito de um tubo de cobre de 115 mm de altura e 6 mm de diâmetro) pode ser coberto com silicone dependendo da pressão de operação do DBD. Neste trabalho, os eletrodos foram separados por 2 mm a fim de gerar uma descarga uniforme ao longo do eixo do eletrodo, além disso o eletrodo polarizado possuía micro furos que agiam como um sistema de injeção de

gás, induzindo micro descargas que passavam pelas camadas dielétricas e geravam um grande número de pequenos filamentos de corrente entre os eletrodos.

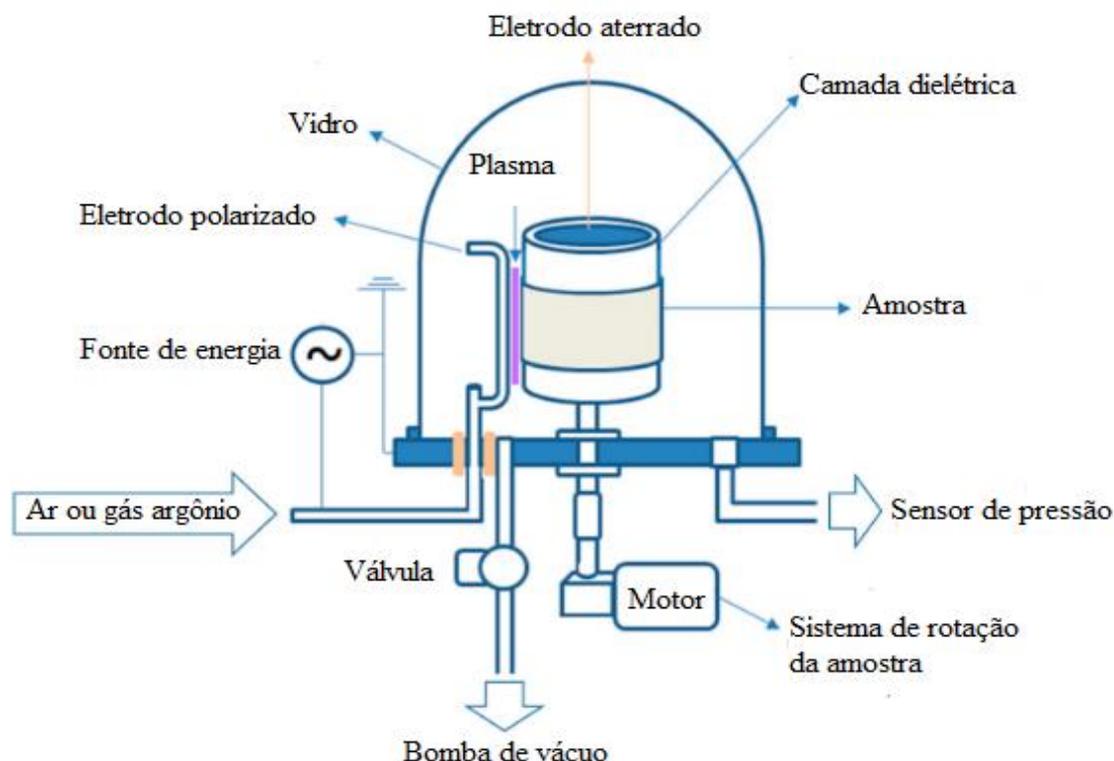


Figura 3.2 – Diagrama esquemático do reator de descarga de barreira dielétrica aplicado para tratamento de tecido PA 6.6 atmosférico ou subatmosférico.

Para gerar o plasma DBD, usamos uma fonte de alimentação caseira composta por um gerador de sinal (Minipa, modelo MFG-4221, São Paulo, Brasil), um amplificador de potência (Profisson 16.2, Rio Grande do Sul, Brasil), e um transformador de alta tensão usada em modo de onda senoidal. O eletrodo de cobre foi conectado à saída de alta tensão do transformador, fornecendo uma tensão pico a pico de 15 kV a uma frequência de 23 kHz no modo burst (descarga pulsada em intervalos de tempo) do gerador de sinal, com dissipação de energia elétrica no volume de descarga da ordem de 6,30 W para PA e 1,26 W para PSA em ar ou argônio. A caracterização elétrica do plasma foi realizada medindo-se a potência transferida pelo método da figura de Lissajous. Para isso, usamos um capacitor de 10 nF, uma resistência de 85 Ω , uma sonda de alta tensão 1:1000 (Tektronix, modelo P6015A, Beaverton, OR, EUA), uma sonda auto ajustável 1:10 (Agilent Technologies Inc., modelo N2863B, Santa Clara, CA, EUA) e um osciloscópio digital de 300 MHz (Agilent Technologies Inc., modelo InfiniiVision DSO5032A, Santa Clara, CA, EUA). A aquisição de dados foi feita colocando o

capacitor e o resistor em série com o eletrodo aterrado, para medir a carga transferida no capacitor.

A câmara de processo foi acoplada ao eletrodo aterrado e a um sistema de movimentação de amostra rotativo. Todas as amostras tratadas com plasma DBD foram submetidas a uma rotação de 0,5 RPM por 10 ciclos de tratamento com o fluxo de gás. Para 10 ciclos de tratamento, a dosagem do plasma correspondeu a $3000 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ para PA e $600 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ para PSA em ar ou argônio. Conforme mostrado na Figura 3.3a sob a condição AP, o eletrodo alimentado é coberto por um silicone de 2 mm de espessura para evitar faíscas, e observe que o plasma DBD é uniforme ao longo do substrato PA 6.6. Na Figura 3.3 o eletrodo alimentado está vazio e usamos um sino de vidro Pyrex (365 mm de altura e 394 mm de diâmetro) para reduzir a pressão do gás para 30 torr para ambos os tipos de gás (ar ou argônio) usando uma bomba de vácuo mecânica (Edwards Brasil, E2M18, Barueri, Brasil).

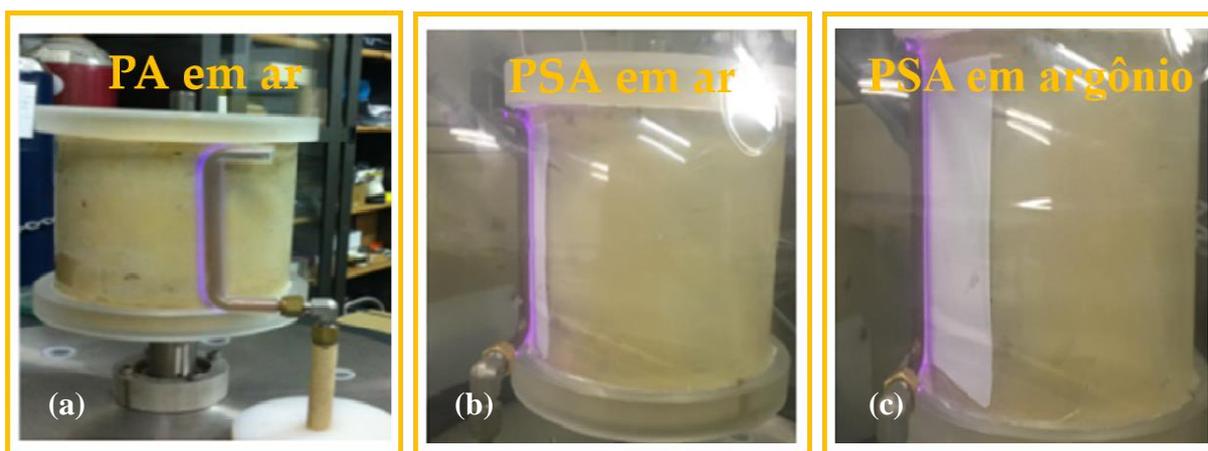


Figura 3.3 – Imagem da câmara de processos do reator caseiros em cada parâmetros de tratamentos, ilustrando o plasma de descarga da barreira dielétrica (DBD) operando em: (a) ar atmosférico; (b) pressão subatmosférica no ar a 30 torr; e (c) pressão subatmosférica em argônio a 30 torr.

Após o tratamento com plasma, a amostra foi mantida em placas de petri para posterior caracterização e comparação com a amostra não tratada (padrão). A Figura 3.4 ilustra as etapas seguidas pela metodologia da pesquisa deste estudo.

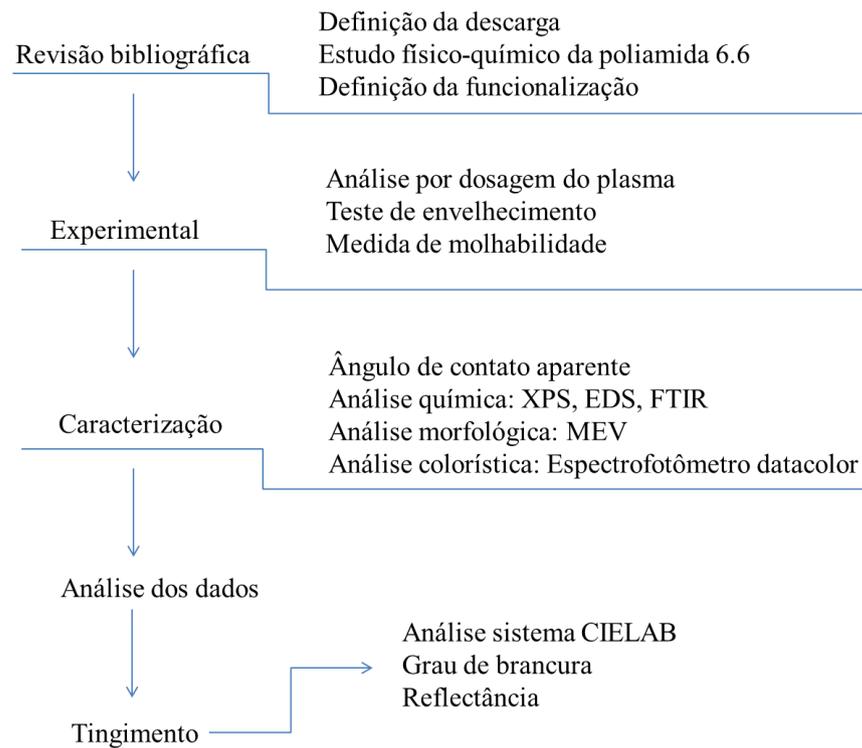


Figura 3.4 – Atividades desenvolvidas nas etapas seguidas pela metodologia deste estudo. (Fonte: Autor).

A partir da revisão bibliográfica foram analisados os materiais de PA 6.6, a definição dos parâmetros elétricos de tratamentos, a caracterização do material, visando identificar a eficiência da funcionalização a plasma. A metodologia utilizada nomeou as amostras da seguinte forma: PA 6.6 padrão (controle); amostra 1 (tratada em pressão atmosférica em ar); amostra 2 (tratada em pressão subatmosférica em ar); amostra 3 (tratada em pressão subatmosférica em argônio). É importante observar que cada conjunto possui amostras duplicadas que foram processadas e analisadas nas mesmas condições para melhor precisão de medição.

A disposição das amostras para as caracterizações propostas na pesquisa seguem a seguinte organização mostrada na Figura 3.5:

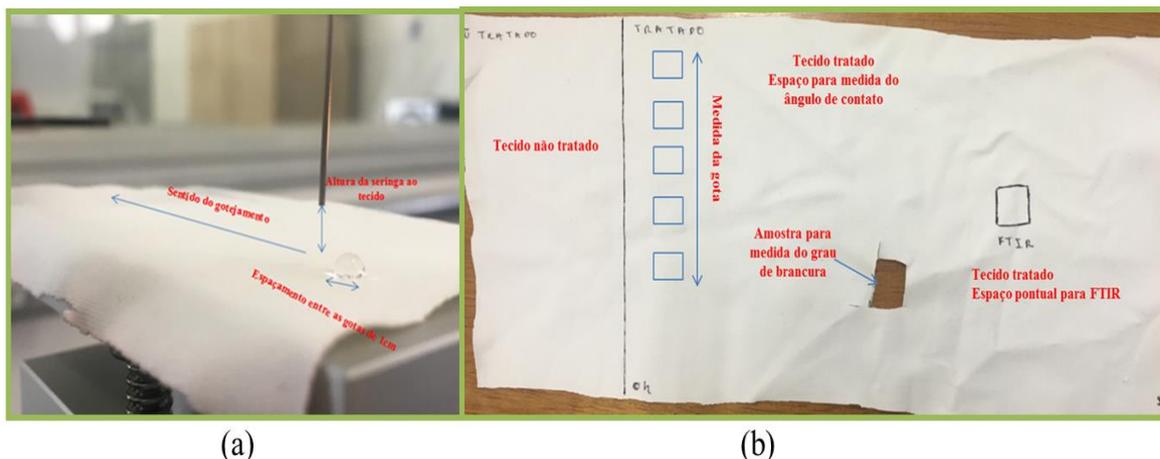


Figura 3.5 – (a) Medição do ângulo de contato; (b) Tecido tratado para medida conjunta de ângulo de contato de FTIR.

Para análise do MEV, a amostra foi metalizada antes da caracterização. Para metalização utilizou-se o equipamento QUORUM modelo Q150T ES, com vácuo durante 60 segundos antes de realizar o recobrimento da amostra com ouro, sendo recoberto durante 30 segundos por uma fina camada de material condutor. As amostras foram analisadas em três áreas distintas. Primeiro foi feita uma imagem panorâmica da amostra, para mostrar o entrelaçamento das fibras e como estas estão dispostas. As imagens foram adquiridas utilizando um campo com 5 kV, nas magnificações de 500 μ m, 100 μ m, 5 μ m.

Foram realizadas análises químicas de XPS e EDS e FTIR com os mesmos parâmetros de tratamento. Por fim foi realizado teste de tingimento, análise do grau de brancura do tecido e verificação da durabilidade da funcionalização por ciclo de tratamento.

3.2. Caracterização Elétrica do Plasma

As caracterizações que seguem foram realizadas com a DBD operando em pressão ambiente atmosférica (em ar). A caracterização elétrica da descarga pode ser realizada mediante a integração da corrente e tensão ou, do uso da figura de Lissajous. A energia elétrica (E) consumida pela descarga durante um período pode ser determinado através da utilização dos valores de corrente e tensão conforme apresentado na Figura 3.6.

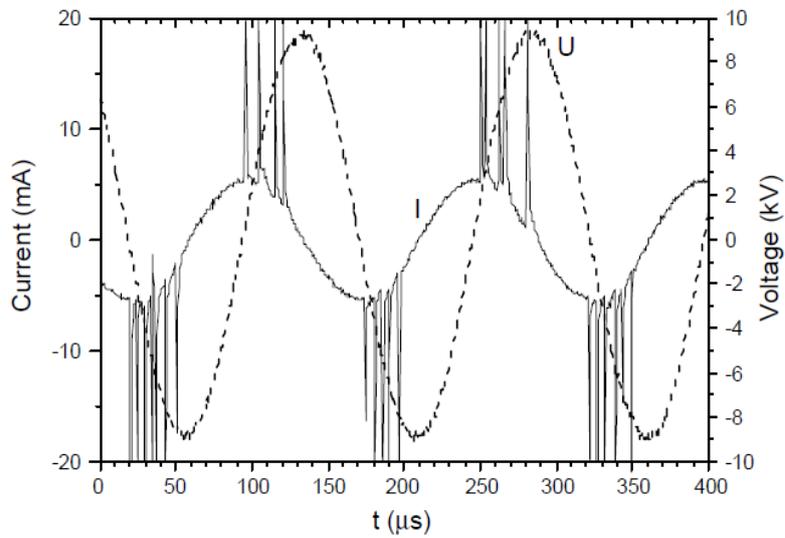


Figura 3.6 - Corrente e tensão de um reator DBD (WAGNER et al., 2003).

A energia (E) pode ser determinada conforme a expressão representada na equação (3.1), enquanto que a potência pode ser determinada multiplicando a energia elétrica pela frequência (f), como é apresentado na equação (3.2).

$$E = \int_0^T i(t).V(t)dt \quad (3.1)$$

$$P = f.E \quad (3.2)$$

Este método é geralmente usado para realizar a caracterização elétrica da descarga com fontes de tensão de alta frequência. Um dos inconvenientes desta técnica é que a medida da corrente é altamente susceptível a erros experimentais de conexão, ruído de fundo e sensibilidade do osciloscópio (devido à natureza dinâmica da descarga). O método da figura de Lissajous consiste em determinar a área encerrada no laço no gráfico da carga versus tensão (Q-V) durante um ciclo como é apresentado na Figura 3.7.

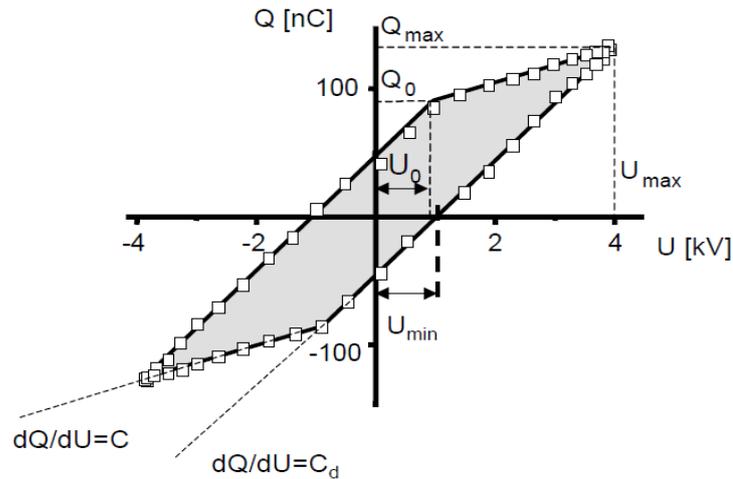


Figura 3.7 - Figura de Lissajous. (WAGNER et al., 2003).

Esta área pode ser determinada mediante a integração da carga e da tensão, conforme apresentado na equação (3.3). Esta área representa a energia transferida (E). Similarmente ao caso anterior a potência é determinada multiplicando a energia (E) pela frequência (f) como foi apresentado na equação (3.2) (KRIEGSEIS et al., 2011).

$$E = \oint_0^t q(v) \cdot dv \quad (3.3)$$

De maneira complementar, mediante o uso do modo *average* no osciloscópio, temos que os erros experimentais relacionados às medidas são inferiores a 3%, o que foi reportado por Prysiashnyi (PRYSIAZHNYI; RICCI; KOSTOV, 2016). O método da figura de Lissajous é amplamente usado em plasmas que usam geradores de baixa frequência, já que a carga é determinada sobre o capacitor que integra toda a carga transferida. Por outro lado, o uso de capacitores para determinar a potência ou energia em plasmas gerados com fontes de alta frequência gera correntes parasitas dentro do capacitor o que dificulta uma correta medida (PIPA; HODER; BRANDENBURG, 2013).

O plasma pode ser gerado com diferentes formas de onda, tal como quadrada, senoidal, pulsada, etc. Além disso, pode ser produzido pela utilização do modo *Burst*, o qual consiste em grupos consecutivos de oscilação de tensão com um tempo de repetição (T_r). Este modo evita aquecimento excessivo da fonte e produz uma descarga menos filamentada adequado para tratamento de têxteis ou substratos mais frágeis. Cada grupo tem certa quantidade de oscilações N e uma frequência f na qual o tempo de duração das oscilações é

$\Delta t = \frac{N}{f}$. A Figura 3.8 apresenta um grupo de ondas correspondentes a um T_r e a duração das oscilações Δt .

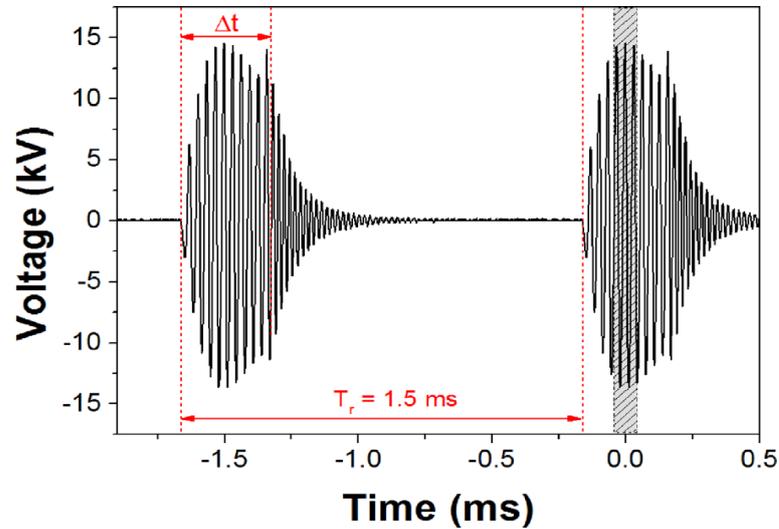


Figura 3.8 - Sinal da tensão no modo *Burst* (kostov et al 2015).

A potência é determinada mediante a equação (3.2), tal que no modo *burst* a potência é determinada da seguinte maneira

$$P = E \cdot f \cdot D \quad (3.4)$$

onde o fator de proporcionalidade é determinado mediante a expressão $D = \frac{\Delta t}{T_{total}}$, na qual Δt é o tempo de duração das oscilações ($\Delta t = \frac{N}{f}$). O tempo de repetição do grupo de oscilação da tensão é, $T_{total} = T_r$. A expressão da potência (equação 3.5) pode então ser representada conforme a equação (3.6) (KOSTOV et al., 2015).

$$P = E \cdot f \cdot D = E \cdot f \cdot \frac{\Delta t}{T_{total}} = E \cdot f \cdot \frac{N}{f} \cdot \frac{1}{T_r}$$

$$P = \frac{E \cdot N}{T_r} \quad (3.5)$$

A caracterização elétrica do plasma, gerado pelo reator DBD desenvolvido no ITA, foi realizado mediante a medida da potência transferida usando o método da figura de Lissajous. Depois de múltiplos testes foi decidido fixar a distância entre os eletrodos (gap) em 2mm. O equipamento utilizado foi um capacitor de 10 nF, uma resistência de 85 Ω , a sonda de alta tensão 1:1000 Tektronix P6015A, sonda auto ajustável 1:10 Agilent N2863B e o osciloscópio Agilent InfiniiVision DSO5032A. A aquisição de dados foi obtida colocando o capacitor e resistor em série com o eletrodo aterrado, isto com a finalidade de medir a carga transferida no capacitor. A corrente foi obtida medindo a tensão sobre o resistor com a sonda

auto ajustável, a tensão aplicada foi monitorada pela sonda de alta tensão. A Figura 3.9 apresenta um desenho simplificado do circuito empregado.

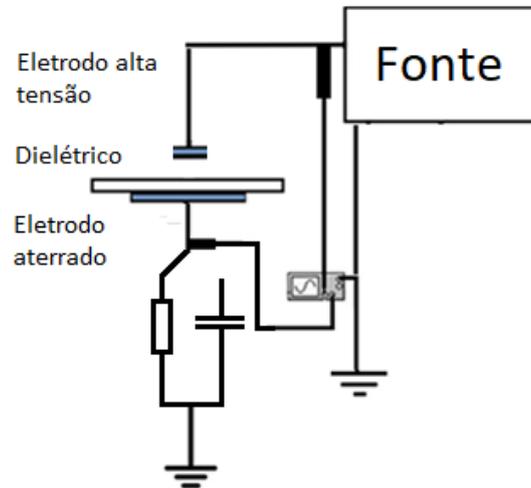


Figura 3.9 - Desenho simplificado do reator DBD usado em tratamento da poliamida.

As medidas realizadas são salvas usando o osciloscópio em modo *average* 512. Foram testados dois modos de operação da fonte: o modo *Burst* e o modo de onda senoidal. Os parâmetros operacionais do modo *Burst* são: $N=20$, $T_r=5$ ms e frequência da frente de ondas de 23 kHz. A Figura 3.10 apresenta a forma da onda da tensão e da corrente medida no resistor. Observa-se que as 3 primeiras oscilações têm amplitudes maiores no semi-ciclo negativo e, as duas oscilações consecutivas têm amplitudes maiores no semi-ciclo positivo. Posteriormente as restantes 15 oscilações se estabilizam apresentando uma amplitude constante de 20 kV pico a pico. Este ruído na forma do sinal do gerador pode ser atribuído ao acoplamento de alguma das componentes do gerador. A Figura 3.10 também apresenta a forma do sinal da corrente, no qual se observa uma grande quantidade de picos de corrente, os quais tem curtos tempos de duração (da ordem de dezenas de nano segundos). Estes picos estão em maior proporção no semi -ciclo positivo, já em menor proporção no semi-ciclo negativo. Os picos no semi-ciclo positivo são atribuídos ao movimento dos elétrons enquanto que os picos no semi-ciclo negativo são atribuídos aos íons.

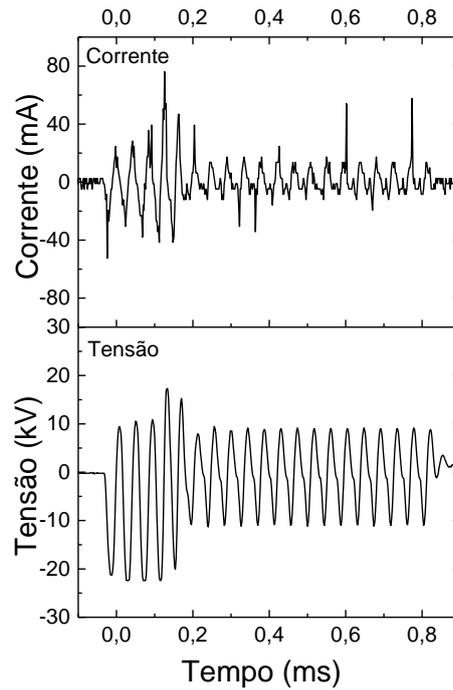


Figura 3.10 - Forma de onda da tensão aplicada e da corrente medida no resistor. Os parâmetros operacionais são $N: 20$, $f: 23$ kHz, $Tr: 5$ ms e $V_{p-p}: 15$ kV.

A Figura 3.11(a) apresenta os gráficos da figura de Lissajous (Q-V) para as 20 oscilações, na qual pode ser observado que as 5 primeiras oscilações apresentam uns laços deslocados em direção da carga negativa como consequência de que a amplitude da onda era maior naqueles 5 primeiros ciclos. Nas 15 oscilações restantes a amplitude da tensão é mais estável e simétrica gerando laços mais comportados como os observados na Figura 3.11(b). Usando a equação 3.5 foi possível avaliar a potência de descarga em $P= 6,2 \pm 0,1$ W.

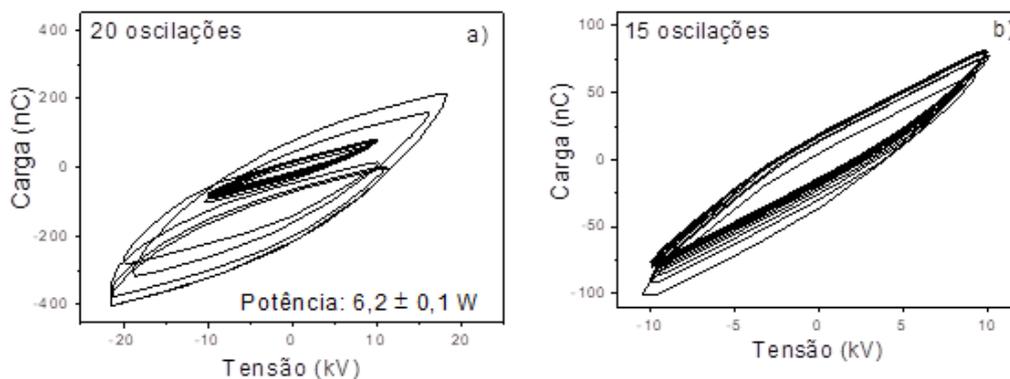


Figura 3.11 - Figura de Lissajous obtida no modo *Burst* com a DBD operando em pressão ambiente atmosférica (em ar). Onde $N: 20$, $f= 23$ kHz, $Tr= 5$ ms e $V_{p-p}=15$ kV.

O segundo modo de operação testado foi o modo onda quadrada, modo este empregado nos processos de ativação e polimerização a plasma exemplificado nesta seção. A Figura 3.12 mostra a sinal da tensão aplicada e a corrente coletada no resistor. Neste modo de operação da fonte, a tensão pico a pico é de 15 kV e a frequência de 23kHz. Devido ao acoplamento dos transformadores de nossa fonte a sinal que foi gerada inicialmente como quadrada se converte em um sinal senoidal. O sinal da corrente apresentada na Figura 3.12 mostra a descarga filamentar típica dos DBDs, onde os picos de corrente com maior amplitude estão presentes durante a subida de tensão, como já foi descrito anteriormente, estes picos de descarga estão relacionados com o movimento dos elétrons e íons.

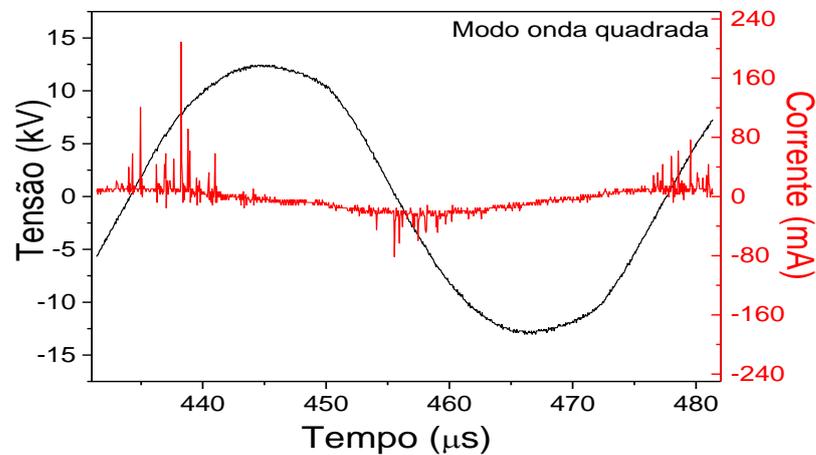


Figura 3.12 - Forma de onda da tensão aplicada de 15 kV pico-pico, frequência de 23 kHz e sinal da corrente de descarga multifilamentar.

A medida da potência foi realizada usando o método da figura de Lissajous apresentada na Figura 3.13. Neste caso a figura de Lissajous é um laço bem comportado e a potência foi determinada usando as equações 3.2 e 3.3. A potência medida nestas condições foi de $P = 29 \pm 1$ W. Esta potência é 4,6 vezes maior que a potência estimada no modo *Burst*.

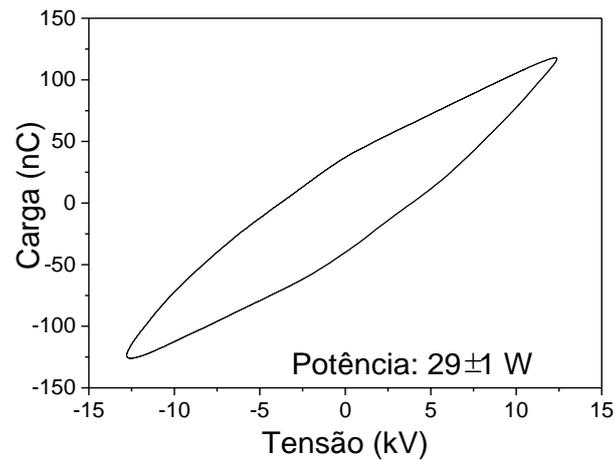


Figura 3.13 - Figura de Lissajous da descarga em modo onda quadrada com a DBD operando em pressão ambiente atmosférica (em ar). Frequência de 23 kHz e tensão de 15 kV pico-pico.

3.3. Cálculo da Dosagem do Plasma

A análise da dosagem do plasma tem o intuito de avaliar a relação da aplicação da descarga sobre a superfície do têxtil para avaliar os efeitos da molhabilidade ocasionado pela descarga. Para o cálculo da dosagem do plasma utiliza-se a seguinte expressão (CARMO, 2016):

$$D = \frac{N \cdot P}{v \cdot w} \quad (3.6)$$

Onde:

D – dosagem

N – número de passagens da descarga

P – potência

v – velocidade

w – largura

3.4. Material

O tecido mesclado utilizado neste trabalho é composto por 92% de poliamida 6.6 (PA 6.6, Grupo Rhodia Solvay, Santo André, Brasil) e 8% de elastano (marca Lycra, Invista, São Paulo, Brasil). Este tecido de malha foi produzido em máquinas finas (38 agulhas por polegada) com uma massa superficial de 180 g/m^2 (GASI et al., 2020), os tecidos foram cortados em pedaços de $10 \times 8 \text{ cm}^2$. A Figura 3.14 fornece as imagens MEV da amostra PA 6.6 teste. A metodologia utilizada baseou-se em quatro conjuntos de amostras: Amostra teste (amostra sem tratamento), amostra 1 (PA), amostra 2 (PSA em ar), amostra 3 (PSA em argônio). É importante observar que cada conjunto possui amostras duplicadas que foram processadas e analisadas nas mesmas condições para melhor precisão de medição.

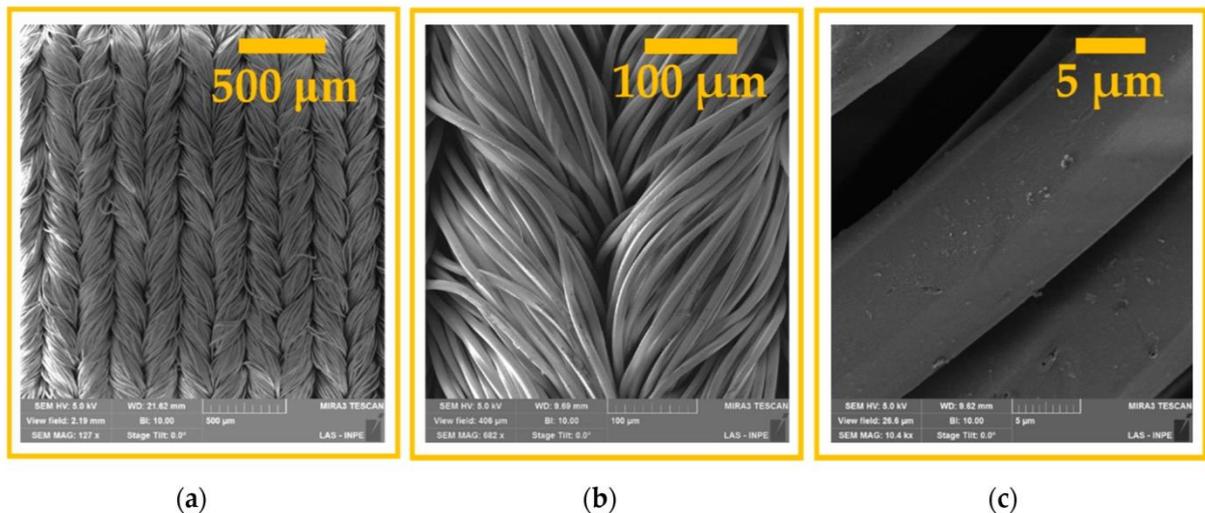


Figura 3.14 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo de amostras teste de PA 6.6 com ampliações de: (a) 171 ×; (b) 682 ×; e (c) 10.400 ×

3.5. Parâmetros de Tratamento da PA 6.6

Foram utilizados três parâmetros de tratamento indicados na Figura 3.15 com suas respectivas nomenclaturas:

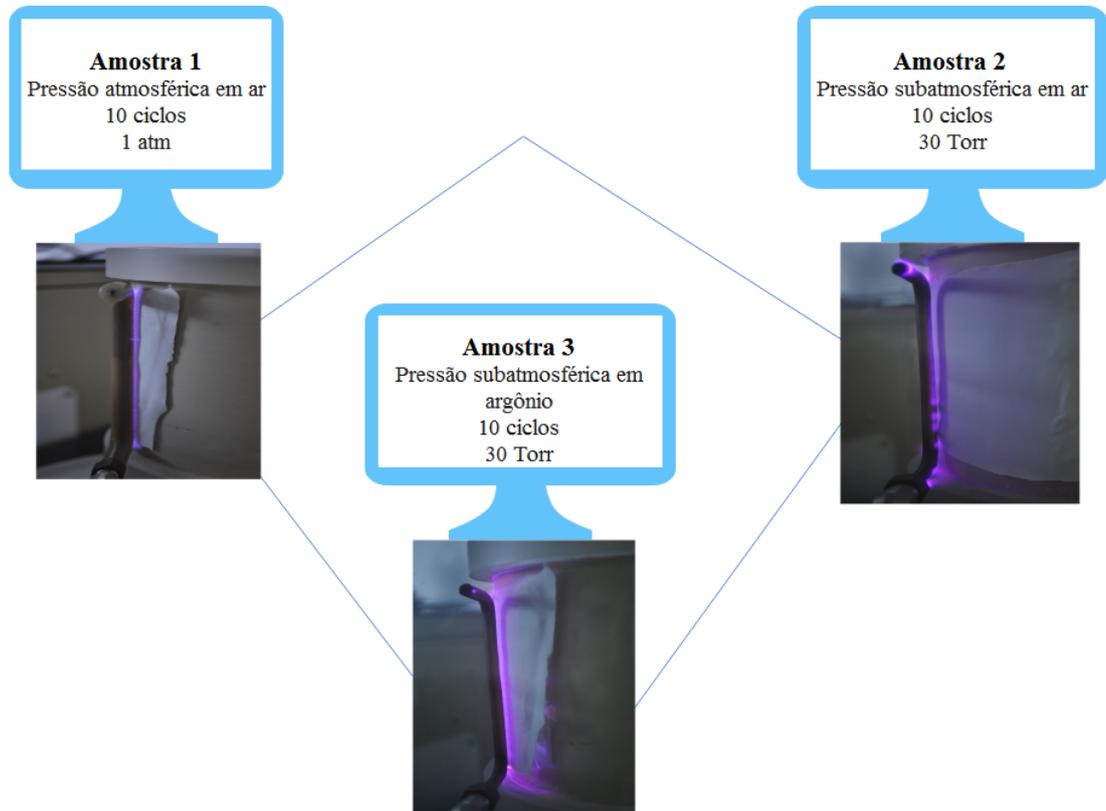


Figura 3.15 – Parâmetros de tratamento do tecido.

3.6. Caracterização do Material

3.6.1. Ângulo de Contato Aparente

A técnica foi utilizada para analisar o fenômeno de molhabilidade da fibra após a aplicação do plasma. Com a análise do ângulo de contato avaliamos o processo de evolução e durabilidade do tratamento. Utilizamos o Goniômetro Modelo/marca: Ramé-Hart Modelo 500 - Advanced Goniometer, Software de aquisição de dados: DROPimage Advanced v2.4

3.6.2. Espectroscopia no Infravermelho com Aplicada de Fourier-FTIR

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy): Obtém informações quantitativas e qualitativas da composição química da fibra de poliamida 6.6. Utiliza-se para análise da incorporação de grupos funcionais a superfície do tecido com a técnica de ATR. FTIR: Modelo/marca: Frontier da Perkin Elmer, Software de aquisição de dados: Spectrum 10.

3.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Field Emission Gun (FEG)

Obtém informações referentes à morfologia da superfície da fibra, as alterações causadas pelo tratamento com descarga de barreira dielétrica, alterações de topografia analisado em escala manométrica. FEG: Modelo/marca: FEG Mira3 Tescan – Las-Inpe.

3.6.4. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

É uma técnica que se complementa ao FTIR, utilizada para investigar a composição química do tecido antes e após o tratamento, visando compreender a dinâmica processual da técnica e quais propriedades sofrem melhoria para que o processo de tingimento seja otimizado. XPS: Analisador hemisférico VSW HA100, Fonte de radiação AlK α (1486.6eV) , valor máximo do vácuo durante a análise 6×10^{-8} mbar - Unicamp.

3.6.5. EDS (Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia)

EDS (energia dispersiva de raios-X): Colaborando com a análise química, que indica os possíveis componentes que constituem o material tanto antes do tratamento, quando após, mostrando a porcentagem de cada um. Consiste em um detector por perda de energia dos elétrons .

3.6.6. Data Color

O espectrofotômetro data color auxilia nas análises de medição de intensidade de cor para o tingimento e medição do grau de brancura. Mede a quantidade de luz absorvida ou transmitida no ultravioleta (400 nm a 200 nm)., visível (400 nm e 700 nm) e infravermelho (730 e 1.000.000 nm) . Equipamento utilizado: espectrofotômetro Datacolor 650 da Golden Technology.

3.7. Método de Tingimento e Análise Colorística da PA 6.6

3.7.1. Tingimento

Para o tingimento da PA 6.6 utilizou-se dois tipos de colorações para amostras com massa de 2 gramas. O banho de tingimento é composto pela receita apresentada na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Receita do processo de tingimento das amostras de PA 6.6 tratada e não tratada por amostra.

Receita	Unidade	Solução	Corante Rubi	Corante Marinho
GoDye Pa zero LT	g/L	50	10,0	10,0
GoDye PA one LT	%	5	0,50	0,50
Rubi ácido 5BL 120% LT	g/L	250	37,5	
Marinho ácido SBN 120% LT	g/L	250		37,5
Água	mL		152	152
	pH inicial: 5			pH final: 4

Para tingimento da PA 6.6 (teste e tratada) foi utilizado o corante ácido ou aniônico no qual a fixação corante/fibra ocorre em meio neutro ou ácido por meio dos sítios aniônicos do corante aos catiônicos da fibra com interação iônica, Van der Waals ou ponte de hidrogênio (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Estes são baseados em solubilidade em água no qual os grupos ácidos tornam os ânions solúveis. A troca iônica dos elétrons livres presentes na formulação do corante e a fibra tingida primeiramente possuem um PH neutro, após o processo de reação o PH torna-se ácido (SOUSA, 2016).

O processo de tingimento foi realizado na empresa têxtil Golden Technology e inclui um banho de corante no qual o tecido é submerso. A quantidade de banho depende da massa do tecido relacionada ao seu volume. Este é composto em uma mistura de água, detergente, doador ácido e corante. A mistura contém 100 ml de água deionizada adicionada de 1 grama de detergente (GoDye Pa zero LT) e 1 grama de doador ácido (GoDye PA one LT). O corante é dissolvido de 1 grama em 250 ml de água. Após a mistura do banho (volume do banho 40 ml) as amostras são colocadas em uma centrifuga e embebecidas no corante durante 77 minutos com variação da temperatura. A Figura 3.16 mostra a escala de temperatura ao longo do processo de tingimento.

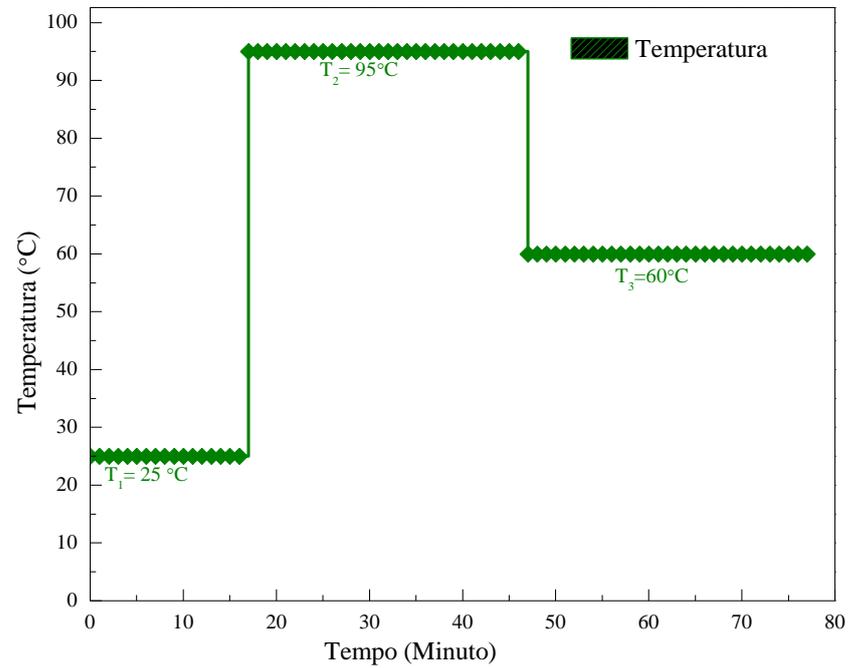


Figura 3.16 – Temperatura durante o processo de tingimento.

Após o tingimento as amostras são lavadas 5 vezes para retirada do excesso de corante e colocadas durante 15 minutos na secadora antes da análise com o data color. A Figura 3.17 apresenta o esquema das etapas do processo de tingimento com as vidrarias, corante e centrífuga.

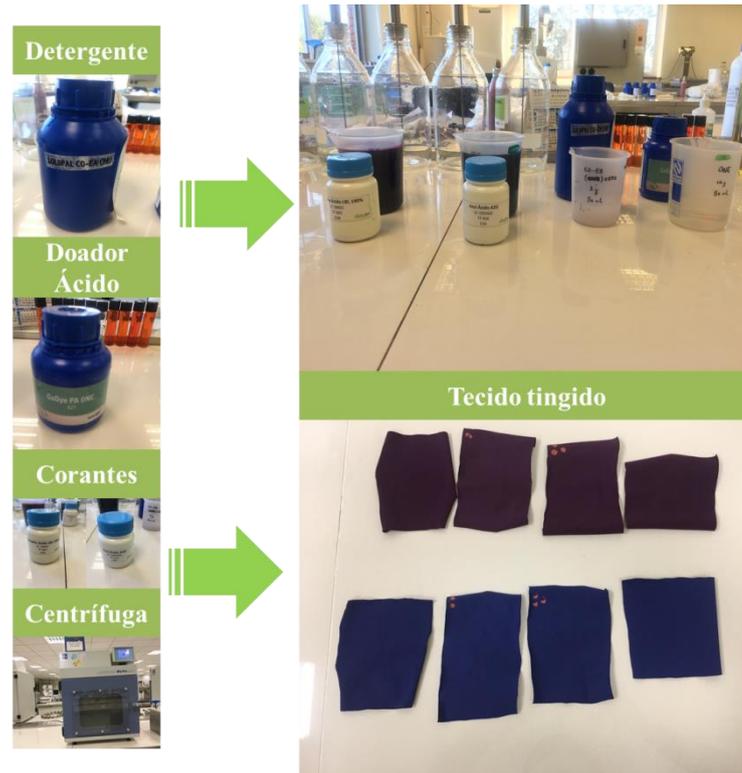


Figura 3.17 – Etapas do processo de tingimento da PA 6.6

Para caracterização da diferença entre as cores utilizaram-se os parâmetros CIELAB $L^* a^* b^*$ de acordo com o esquema da Figura 3.18.

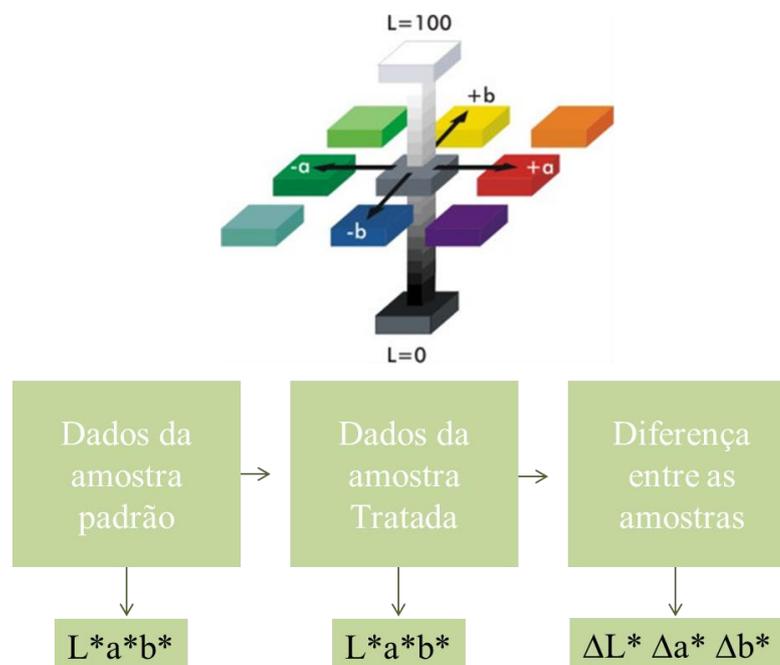


Figura 3.18 – Sequência da análise de comparação da cor em análise com os parâmetros $L^* a^* b^*$ CIELAB e cálculo do ΔE das amostras teste e tratada.

3.7.2. Análise Colorística

Para quantificar a intensidade colorística do tingimento da PA 6.6 utilizou-se a análise do espaço CIELAB com as relações de luminosidade (L^*), que indica a relação de cor tendendo ao escuro ao claro, coordenada $(+a -a)$ indica tendência respectivamente ao vermelho e ao amarelo, coordenada $(+b -b)$ que indica respectivamente tendência ao azul e verde. O Fator ΔE indica a distância geométrica entre dois pontos no espaço de cor que representa a diferença entre as cores (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

A Figura 3.19 indica o espaço de cores uniforme CIELAB de 1976 sobre o qual se encontra os parâmetros L^* , a^* , b^* que indicam a tendência colorística de acordo com o esquema abaixo.

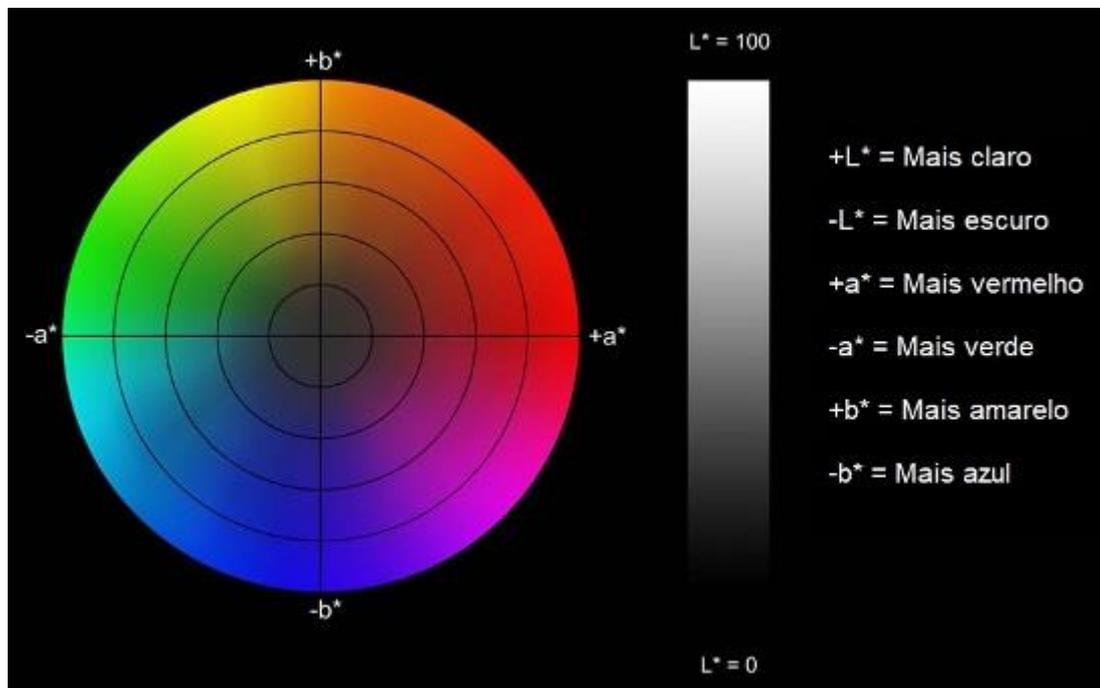


Figura 3.19 – Sistema CIELAB de 1976.

Fonte: (ZOLLINGER, 1981).

A Figura 3.19 mostra que a interpretação com relação aos parâmetros da cor pode ser analisada pelo ângulo da tonalidade h expresso em grau, a pureza da cor pelo índice C^* .

Para quantificar a diferença de cor utiliza-se a equação x abaixo que indica ΔE da distância geométrica entre dois pontos no espaço de cor.

$$DE = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (3.7)$$

Onde:

$$\Delta L^* = L_{Amostra}^* - L_{Padrão}^* \quad (3.8)$$

$$\Delta a^* = a_{Amostra}^* - a_{Padrão}^* \quad (3.9)$$

$$\Delta b^* = b_{Amostra}^* - b_{Padrão}^* \quad (3.10)$$

Que nos fornece os dados para a diferença de cores em cada amostra tratada em relação à amostra teste. Para o cálculo da diferença da cor as grandezas de importância são DH (tonalidade), DC (pureza), DL (claridade). O tingimento padrão define os parâmetros nomeando em a_p , b_p , L_p , C_p , h_p . O tingimento teste ou de ensaio nomeia-se em a_e , b_e , L_e , C_e , h_e . As grandezas auxiliares nos fornecem a diferença entre amostra tingida de ensaio e a amostra tingida padrão.

Como descrito na equação (9) que mostra a diferença de cor, temos ainda a relação que indica a parcela de tonalidade DH, descrita abaixo:

$$\Delta H = \sqrt{(\Delta E)^2 - (\Delta L)^2 - (\Delta C)^2} \quad (3.11)$$

No qual a relação da parcela de claridade é descrita na equação (9) e a da pureza pela equação (10) abaixo citada:

$$\Delta C = C_e - C_p \quad (3.12)$$

As relações são analisadas pelos parâmetros abaixo:

$\Delta C > 0$: O ensaio é mais puro do que o padrão;

$\Delta C < 0$: O ensaio é menos puro do que o padrão;

$\Delta L > 0$: O ensaio é mais claro do que o padrão;

$\Delta L < 0$: O ensaio é mais escuro do que o padrão.

3.7.3. Análise da Poliamida 6.6

As medidas do ângulo de contato foram realizadas à temperatura ambiente com água deionizada. Para isso, foi utilizado um goniômetro ramé-hart (Ramé-Hart Instrument -

Modelo 590, série F4, Succasunna, NJ, EUA). Aqui, realizamos as avaliações usando gotículas de $(2,5 \pm 0,1)$ μL depositadas por uma seringa em amostras de PA 6.6 (teste, 1, 2 e 3). O valor do ângulo de contato foi medido como a média de quatro medidas consecutivas, realizadas em pontos não umedecidos da amostra. O software DROPImage Advanced (Ramé-Hart Instrument co., Succasunna, NJ, EUA) foi usado para aquisição de dados. Esta caracterização foi realizada ao longo de oito dias, iniciando-se imediatamente após o tratamento com DBD e com acompanhamento diário.

A análise do grau de branquura dos tecidos foi realizada com equipamento Datacolor SpectraVision 650 (Datacolor Inc., Lawrenceville, NJ, EUA). Essa caracterização foi realizada logo após o tratamento por DBD, e o índice de cromaticidade foi obtido por meio de software e verificado pelo sistema de espaço de cores CIELAB. Esta análise permitiu quantificar a distribuição espectral da cor pela refletância do tecido por meio dos seguintes parâmetros: luminosidade, clareza, saturação e cromaticidade usando os índices L^* , a^* , b^* e C obtidos em coordenadas cartesianas e verificar a diferença de cor ΔE das amostras tingidas.

As imagens da morfologia da superfície dos tecidos PA 6.6 antes e após a exposição ao plasma DBD foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM), modelo Tescan Mira 3 FEG (TESCAN Brno, sro, Kohoutovice, República Tcheca), operado a 5 kV. Além disso, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) foi usada para explorar modificações químicas em tecidos PA 6.6.

Para investigar as mudanças nos grupos funcionais químicos das fibras, utilizou-se o espectrômetro FTIR acoplado a um acessório de refletância total atenuada (ATR) modelo PerkinElmer Frontier (PerkinElmer, São Paulo, Brasil). Uma resolução de 2 cm^{-1} foi usada. Esta análise foi realizada usando uma célula ATR em branco (PerkinElmer, São Paulo, Brasil) como fundo para registrar todos os espectros (GASI et al., 2020) (GASI et al., 2020) (DE SOUZA et al., 2020). A espectroscopia de fotoelétrons de raios-x (XPS) também foi usada para analisar a superfície dos tecidos PA 6.6 não tratados e tratados com plasma DBD. O instrumento utilizado foi o VSW HA-100 Spherical Analyzer (VSW Scientific Instruments LTD., Manchester, UK) operando com energia de 44 eV. Uma fonte de raios-X de $\text{Al-K}\alpha$ foi usada com uma energia de fóton excitante de 1486,6 eV com uma resolução espacial de menos de $5\text{ }\mu\text{m}$, um ângulo de 90° e vácuo máximo de 6×10^{-8} mbar. O software XPSpeak (Versão 4.1, Dr. Raymond Kwok, Hong Kong, China) foi usado para analisar os dados correspondentes ao sinal C1s com uma energia de ligação de aproximadamente 285 eV. Todos os ajustes de espectro XPS usaram o método da curva Gaussiana-Lorentziana (GL) para analisar os dados. Usando a seção transversal de fotoionização junto com a profundidade

de escape de elétrons, as áreas de pico de fotoelétrons que foram usadas para calcular as composições de superfície relativas de todas as amostras foram normalizadas. Finalmente, as composições atômicas foram estimadas através das áreas de pico integradas de C1s, O1s, N1s, Si2p e Si2s. (NASCIMENTO et al., 2020). A verificação da durabilidade da funcionalização foi analisada pela verificação do ângulo de contato aparente e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo em amostras tratadas de 1 a 10 ciclos por dosagem do plasma.

4. Resultados e Discussão

4.1. Efeito por dosagem de plasma DBD

Para análise da eficiência do tratamento com plasma, analisou-se a sequência de amostras por ciclos nos seguintes parâmetros: Amostra 1 (pressão atmosférica em ar), amostra 2 (pressão subatmosférica em ar), amostra 3 (pressão subatmosférica em argônio). Este tópico tem por finalidade observar a evolução da reação causada pela descarga sobre a superfície da PA 6.6 seguindo a sequência de funcionalização a partir de 1 ciclo até 10 ciclos de aplicação do plasma. Estas amostras foram analisadas seguindo a tensão no gerador de sinal de 200 mV de tensão pico a pico, e potência de 6, 30 W (PA) e 1,26 W (PSA), a tensão gerada no gerador de sinais da fonte foi de 200 mVpp no qual se obtiveram os resultados de ângulo de contato aparente e microscopia eletrônica de varredura.

Para análise da cinética do processo de umedecimento do tecido, utilizou-se a medida de ângulo de contato dinâmico, verificando a molhabilidade e absorção. O goniômetro realizou medidas com o software DROPImage Advanced utilizando o método da equação de Young-Laplace no qual o líquido de referência utilizado é a água deionizada. Este estudo a relação líquido-sólido-ar em diferentes regimes de fluxo por meio da vazão do líquido que interage com o material. O ângulo de contato dinâmico é a relação da função da velocidade da linha de contato com as propriedades do material (HONDA et al., 2007), (DIGILOV, 2000).

A análise do ângulo de contato das amostras nos três parâmetros apresentaram os resultados por ciclo de aplicação do plasma (1 a 10 ciclos em velocidade de 0,5 Rpm) e envelhecimento da funcionalização do tecido apresentado nas figuras 4.24-4.26.

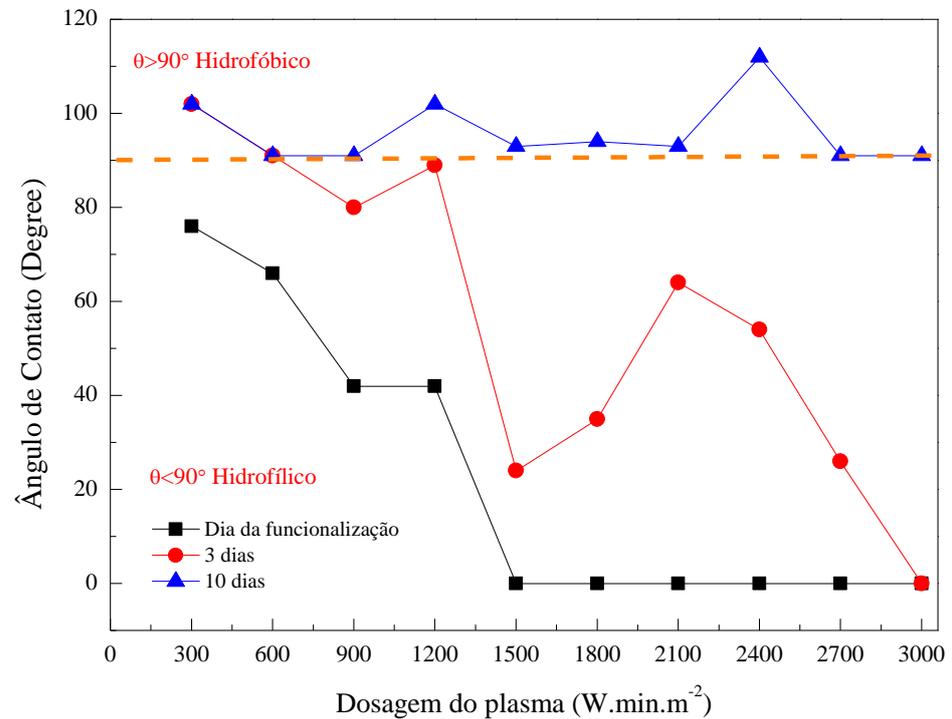


Figura 4.1 – Análise da amostra 1 por dosagem de plasma.

A amostra PA em ar apresenta o seguinte comportamento em relação ao ciclo de rotação por amostra tratada:

- I. Dia do tratamento: as amostras de 1 a 4 ciclos apresentam ângulo de contato $\theta > 0^\circ$, as amostras de 5 a 10 ciclos apresentam ângulo de contato $\theta = 0^\circ$;
- II. A partir do terceiro dia após o tratamento as amostras de 1 a 9 ciclos começam a envelhecer apresentando ângulo de contato entre 102° (1 ciclo) e 26° (9 ciclos), apenas a amostra com 10 ciclos mantém o ângulo de contato $\theta = 0^\circ$;
- III. As amostras levam 10 dias corridos para retornar ao ângulo de contato referente à hidrofobia $\theta \geq 90^\circ$.

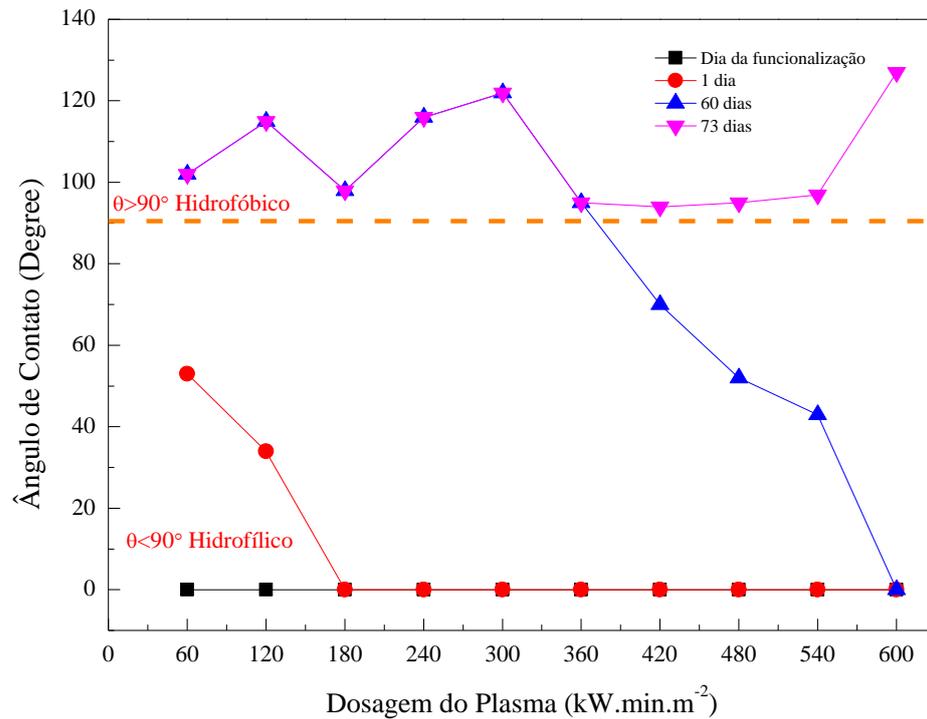


Figura 4.2 – Análise da amostra 2 tratada por ciclos de reação do plasma.

A amostra PSA em ar apresenta os seguintes comportamentos em relação ao ciclo de rotação de aplicação do plasma:

- I. No dia do tratamento todas as amostras (1 á 10 ciclos) apresentam ângulo de contato igual a zero;
- II. 1 dia após o tratamento as amostras com 1 e 2 ciclos começam a apresentar ângulo de contato diferente de zero (θ (1 ciclo)=53°, θ (2 ciclos)= 34°;
- III. Após 5 dias do tratamento a amostra com 3 ciclos de tratamento apresenta ângulo de contato igual a 25°;
- IV. Em 15 dias após o tratamento a amostra com 4 ciclos de tratamento apresenta θ =25°;
- V. Em 18 dias após o tratamento a amostra com 5 ciclos apresenta θ =34°;
- VI. Após 19 dias do tratamento a amostra com 6 ciclos começa a diminuir a absorção com ângulo de contato θ =23°;

- VII. Somente após 52 do tratamento as amostras com 7 ciclos, 8 ciclos e 9 ciclos apresentam ângulo de contato diferente de zero, respectivamente $\theta=70^\circ$, $\theta=52^\circ$, $\theta=43^\circ$;
- VIII. As amostras 9 e 10 apresentam envelhecimento no ângulo de contato aparente após 73 dias do tratamento da PA 6.6.

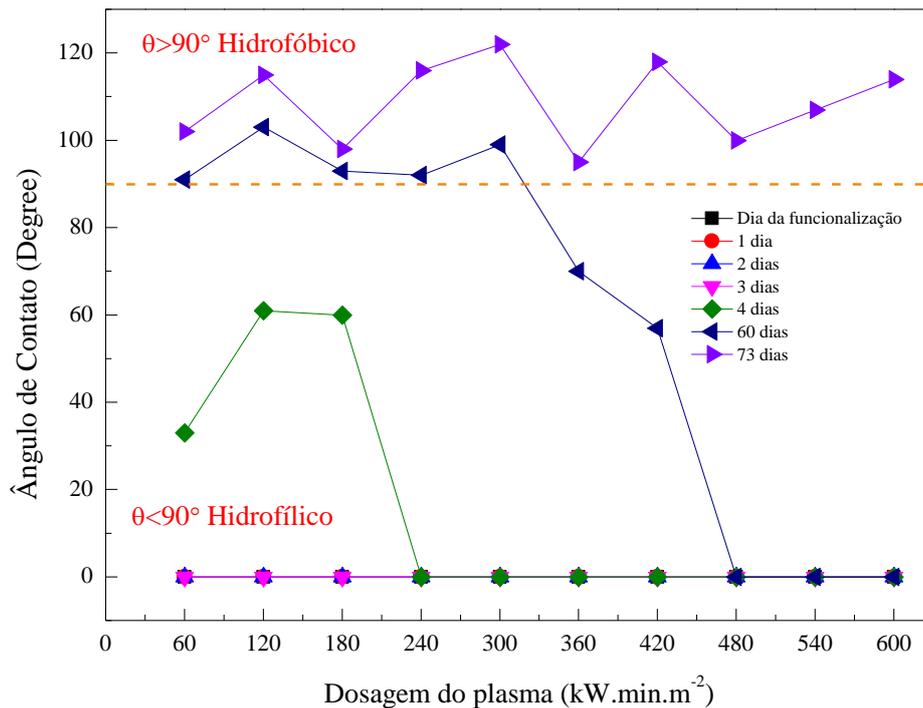


Figura 4.3 – Análise da amostra 3 tratada por dosagem do plasma.

A amostra PSA em argônio apresenta as seguintes características de evolução no processo de molhabilidade por ciclo de aplicação do plasma:

- I. No dia do tratamento todas as amostras (1 a 10 ciclos) apresentam ângulo de contato igual a zero;
- II. 4 dias após o tratamento as amostras com 1 ciclo, 2 ciclos e 3 ciclos de aplicação do plasma apresentam ângulo de contato diferente de zero (θ (1 ciclo)= 37° , θ (2 ciclos)= 61° , θ (3 ciclos)= 60°);
- III. No quinto dia após o tratamento a amostra com 4 ciclos apresenta ângulo de contato diferente de zero, com $\theta=35^\circ$;

- IV. 9 dias após o tratamento as amostras de 1 a 4 ciclos apresentam ângulo de contato hidrofóbico $\theta > 90^\circ$;
- V. A amostra com 5 ciclos de tratamento apresenta ângulo de contato diferente de zero a partir de 13 dias após o tratamento com $\theta = 34^\circ$ e após 18 dias de tratamento $\theta = 99^\circ$;
- VI. Somente após 61 dia da aplicação do plasma as amostras 6 e 7 começam a diminuir sua molhabilidade com ângulo de contato respectivamente $\theta = 70^\circ$ e $\theta = 57^\circ$;
- VII. A amostra tratada por 10 ciclos apresenta envelhecimento no ângulo de contato aparente após 73 dias do tratamento da PA 6.6.

A Figura 4.4 mostra a gota sobre as três amostras tratadas a plasma. A amostra 1 teve durabilidade do tratamento de 10 dias até retornar as condições de hidrofobicidade. As amostras 2 e 3 levaram 73 dias para retornar as condições de hidrofobicidade.

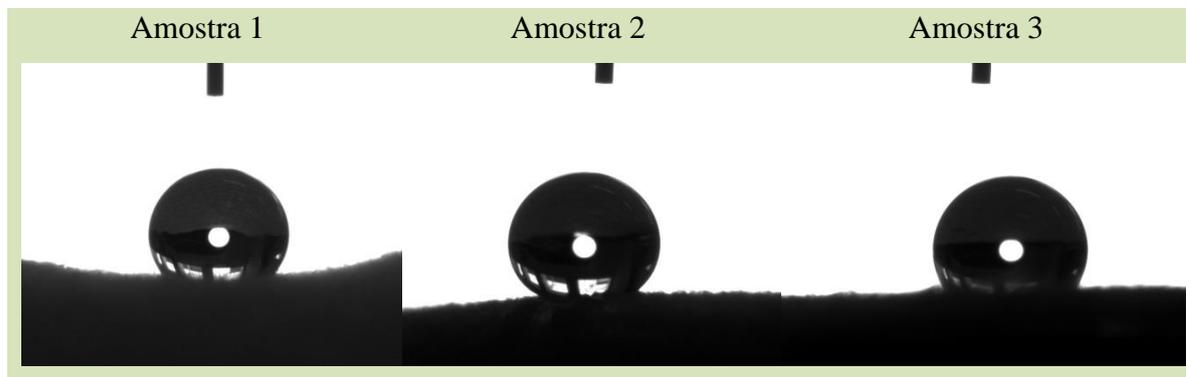


Figura 4.4 – Amostra 10 dias após o tratamento, amostra 2 e 3 após 73 dias do tratamento.

Com relação à morfologia das amostras PA em ar a Figura 4.4 mostra a microscopia eletrônica de varredura da ação do plasma em cada ciclo de tratamento:

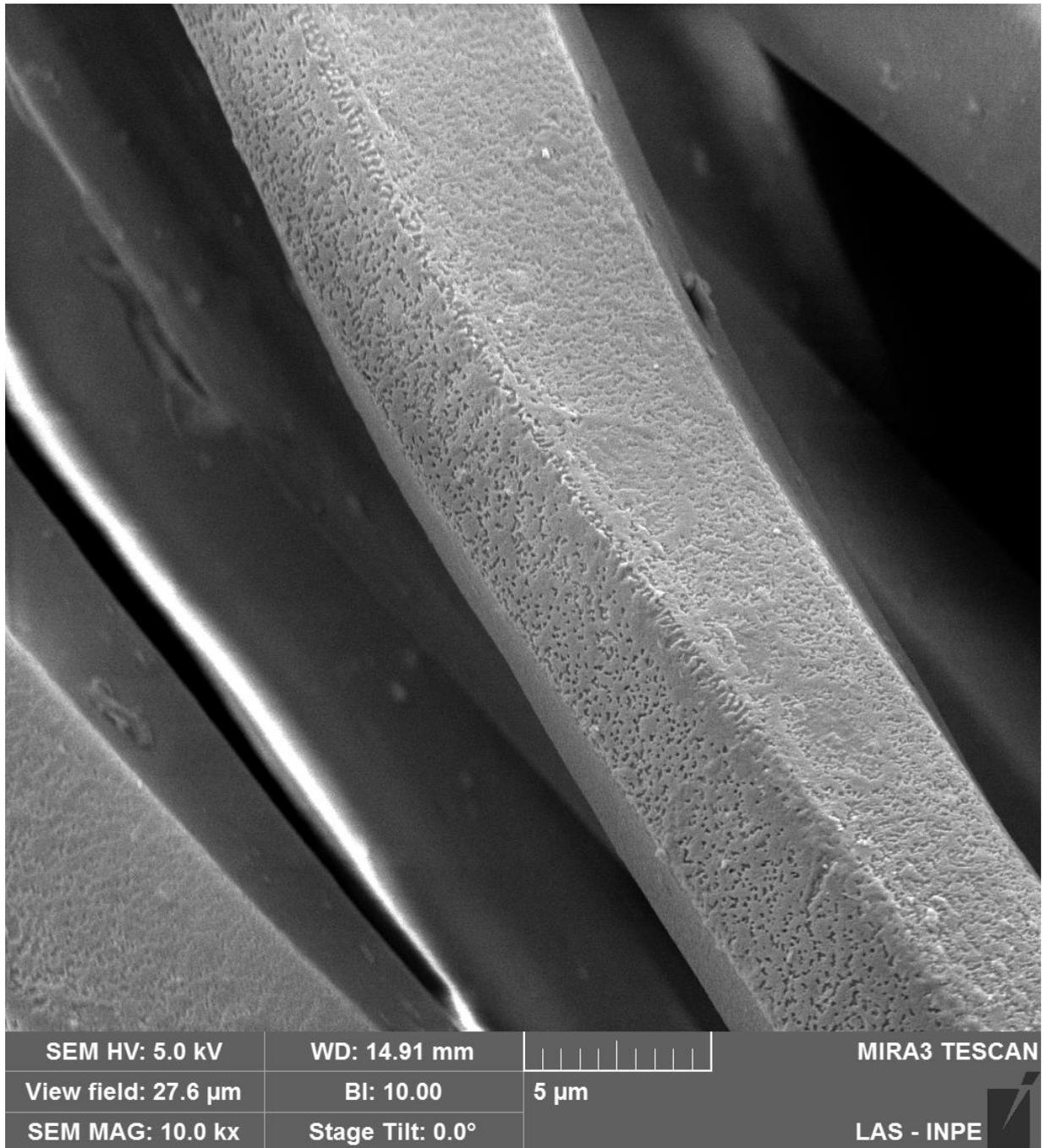


Figura 4.5 – Amostra PA em ar na dosagem de $300 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$.

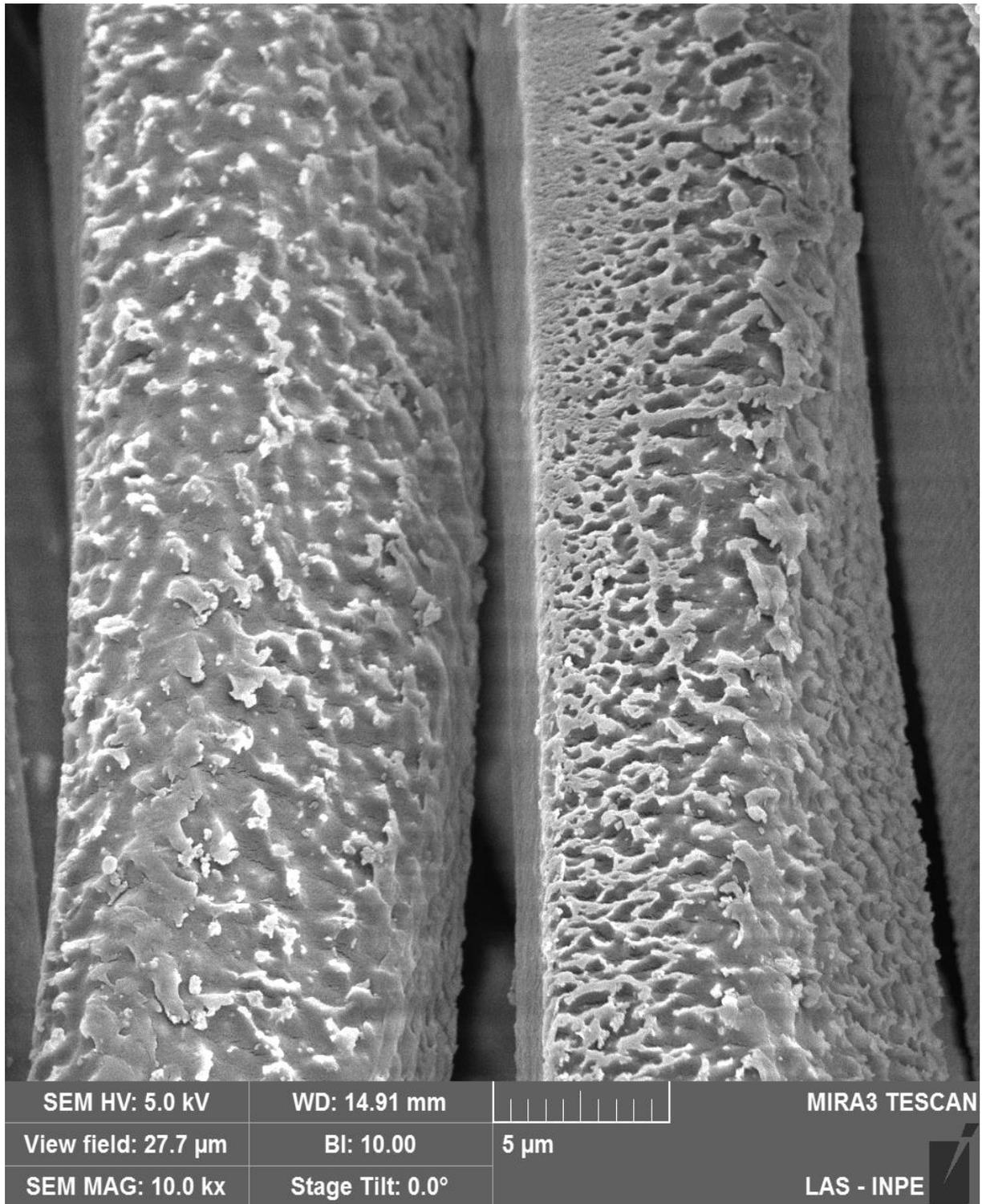


Figura 4.6 – Amostra PA em ar na dosagem de $600 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$.

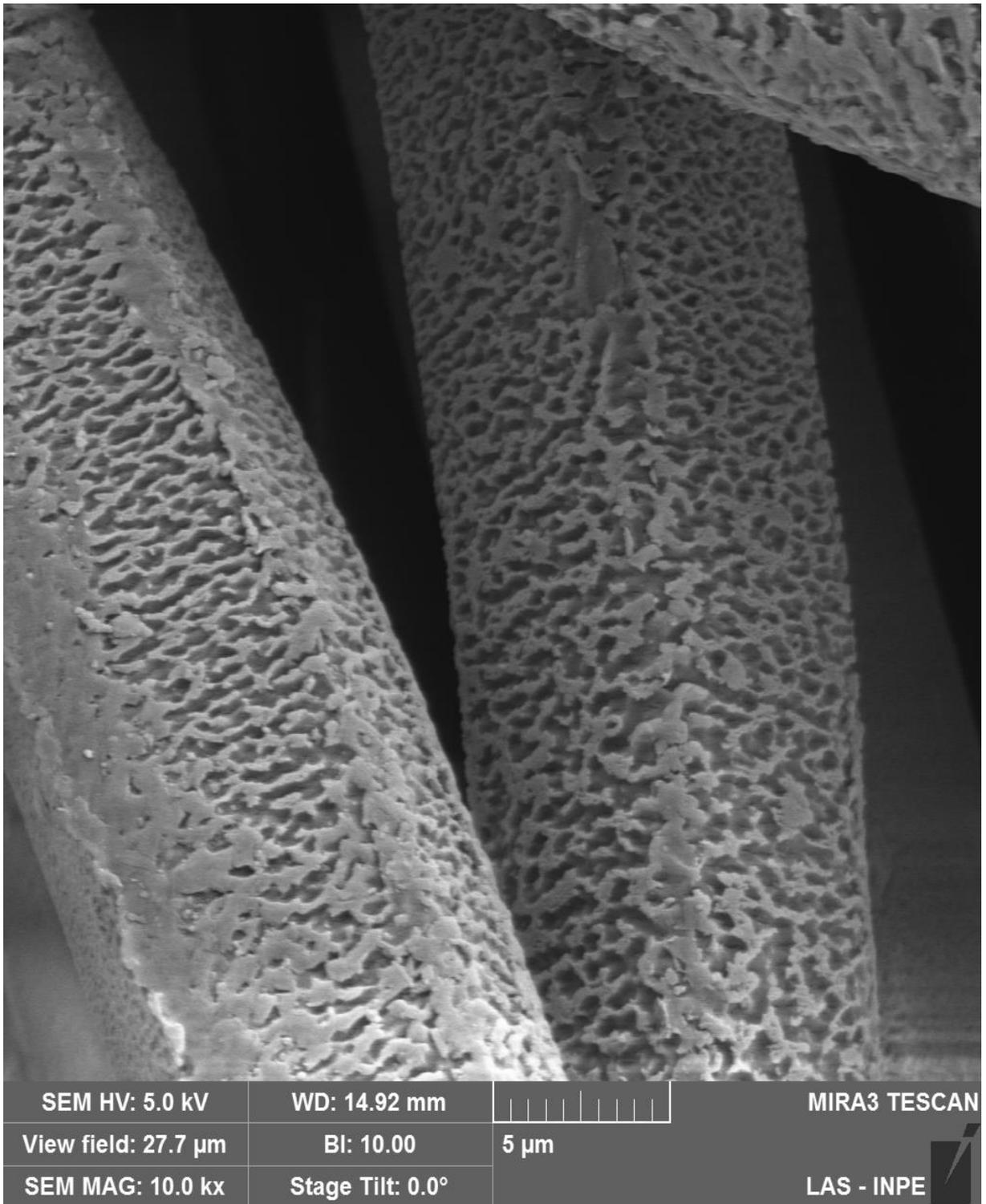


Figura 4.7 – Amostra PA em ar na dosagem de $900 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$.

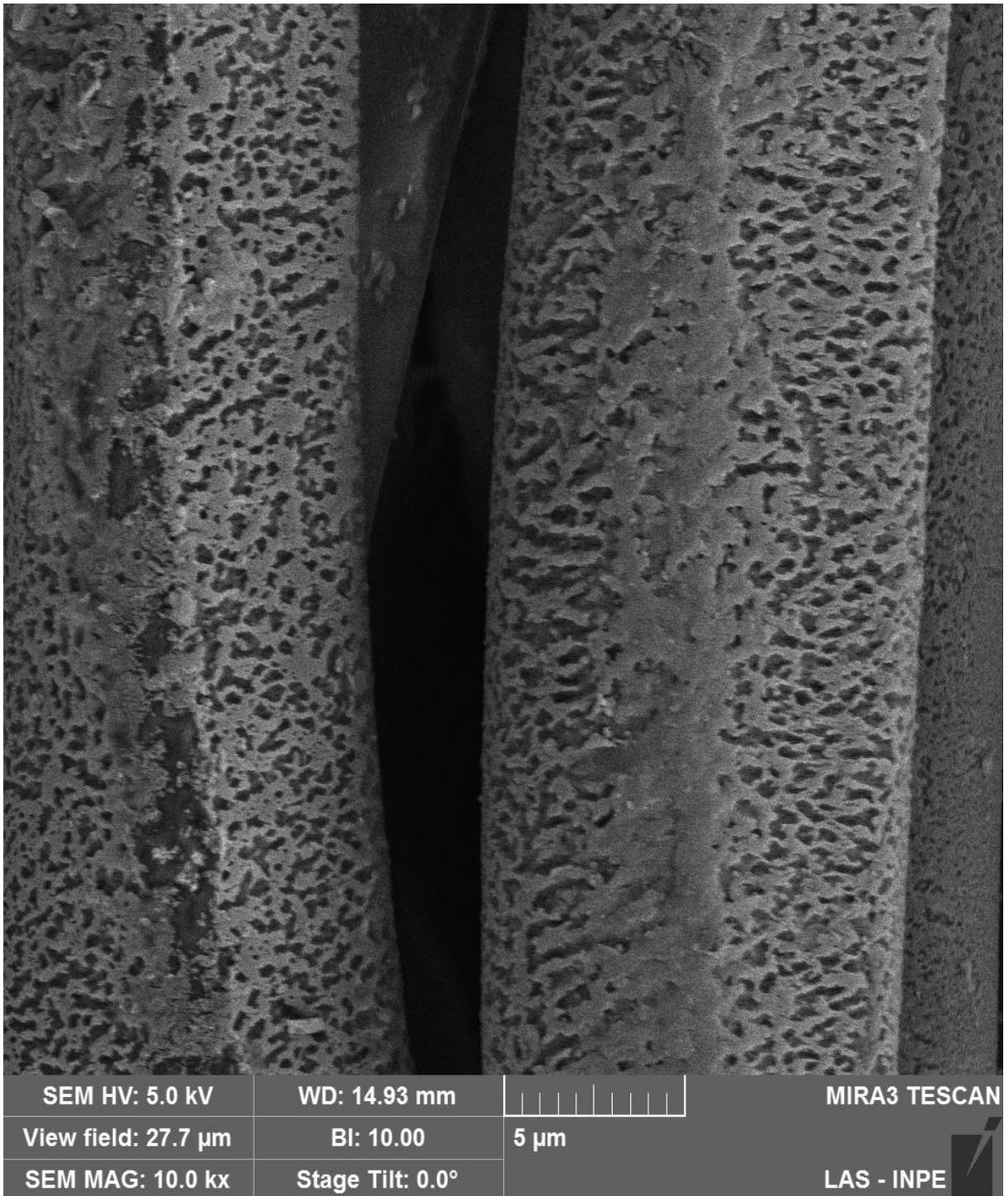


Figura 4.8 – Amostra PA em ar na dosagem de $1200 \text{ W}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$.

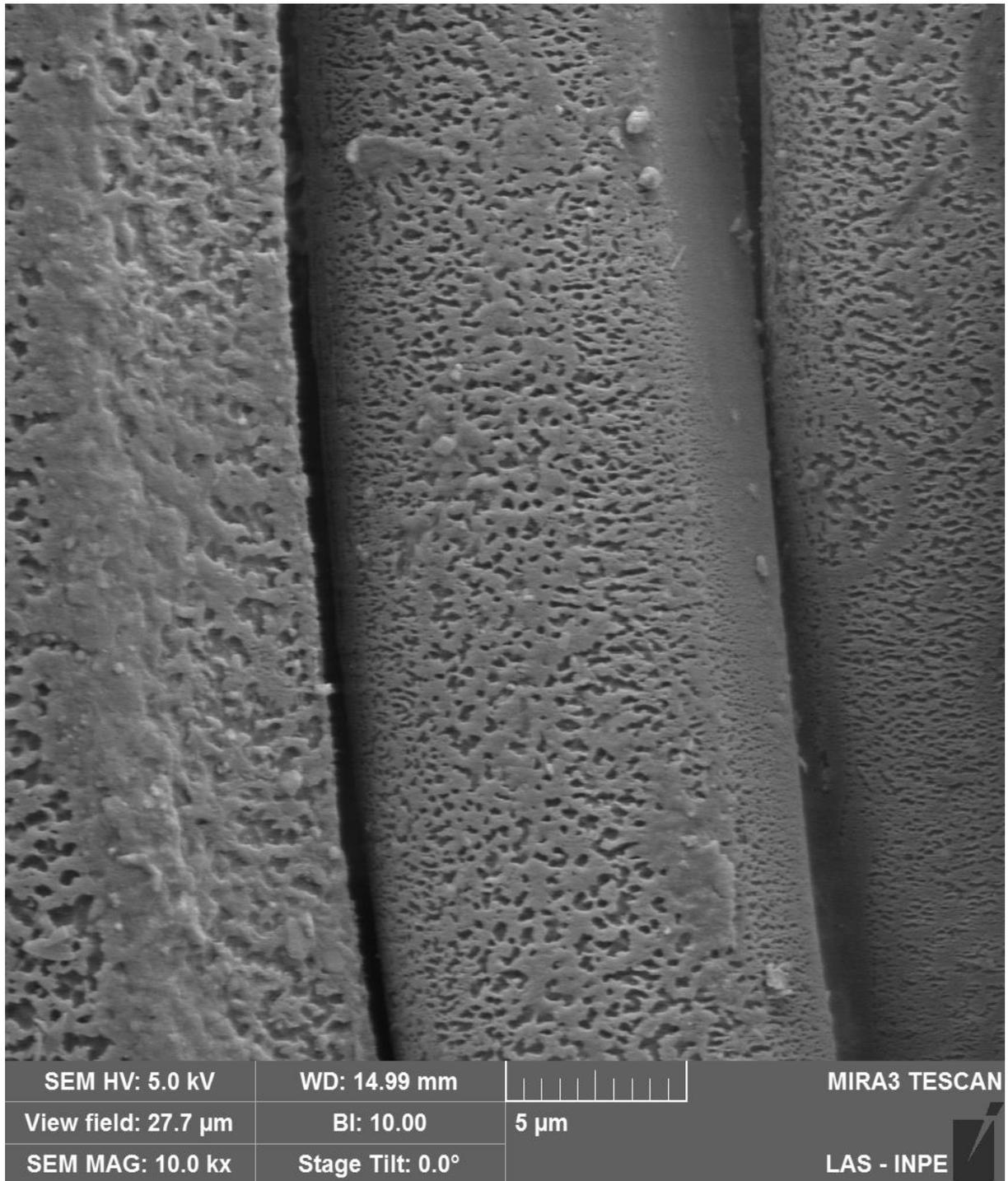


Figura 4.9 – Amostra PA em ar na dosagem de $1500 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$.

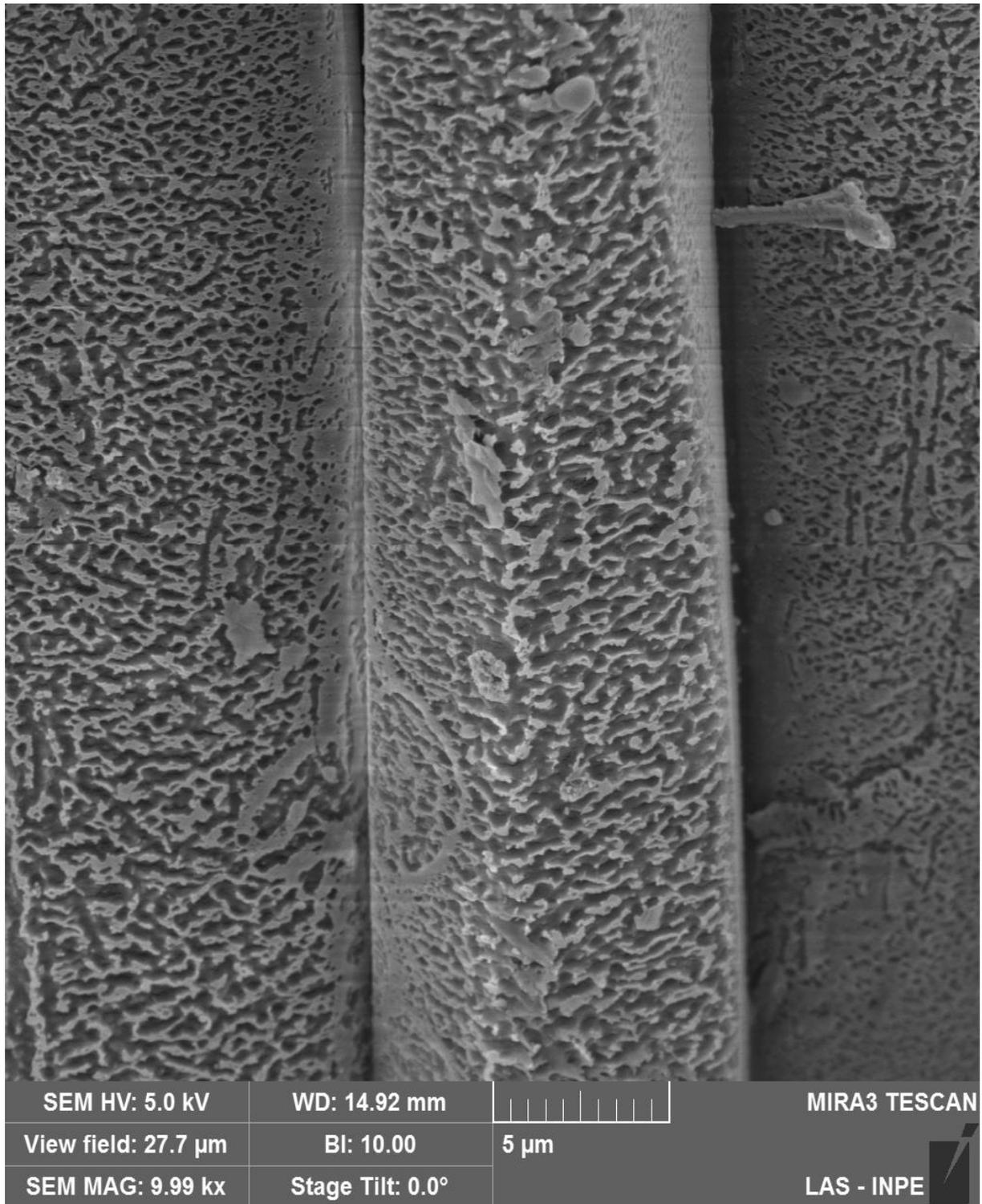


Figura 4.10 – Amostra PA em ar na dosagem de $1800 \text{ W}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$.

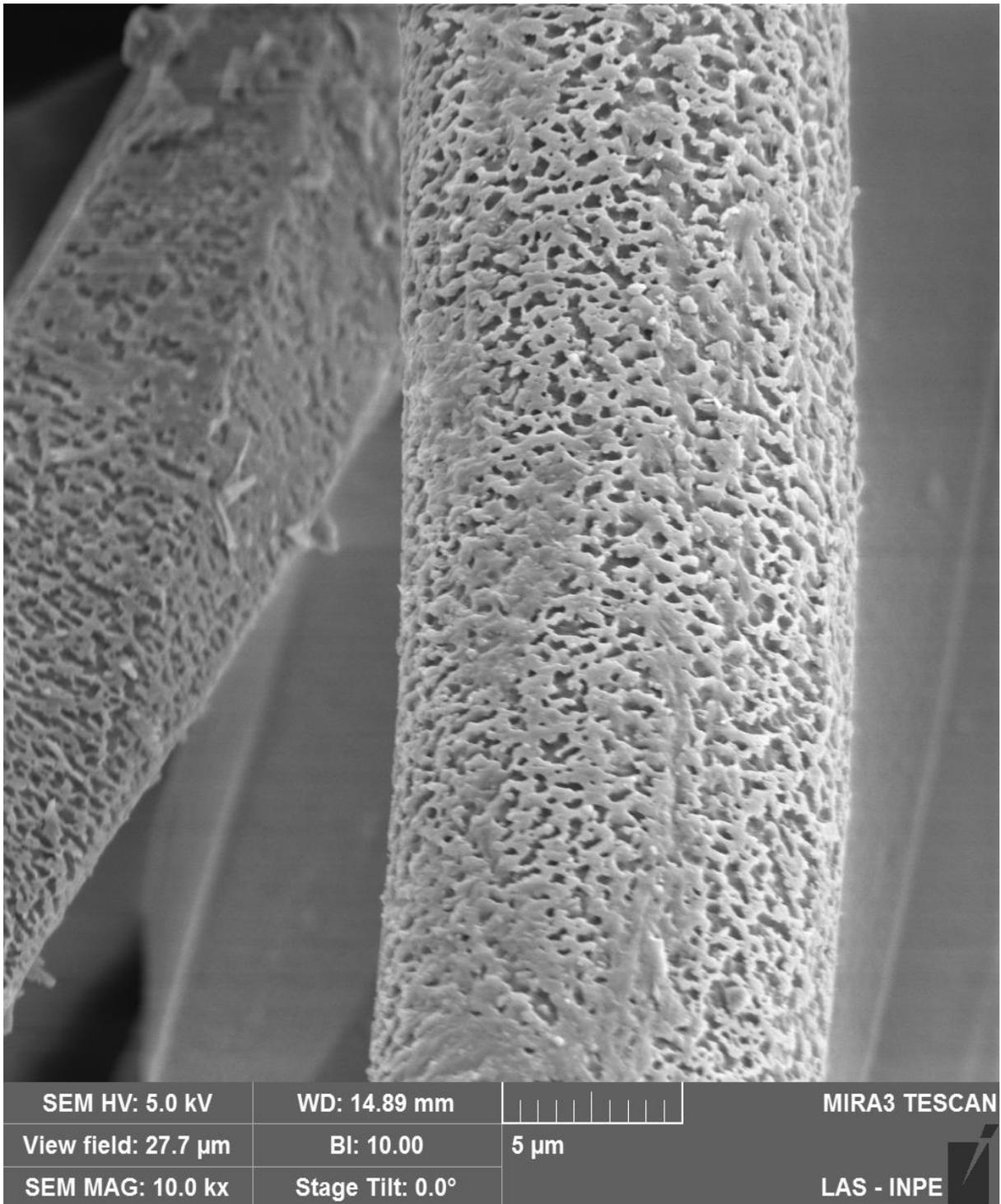


Figura 4.11– Amostra PA em ar na dosagem de $2100 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$.

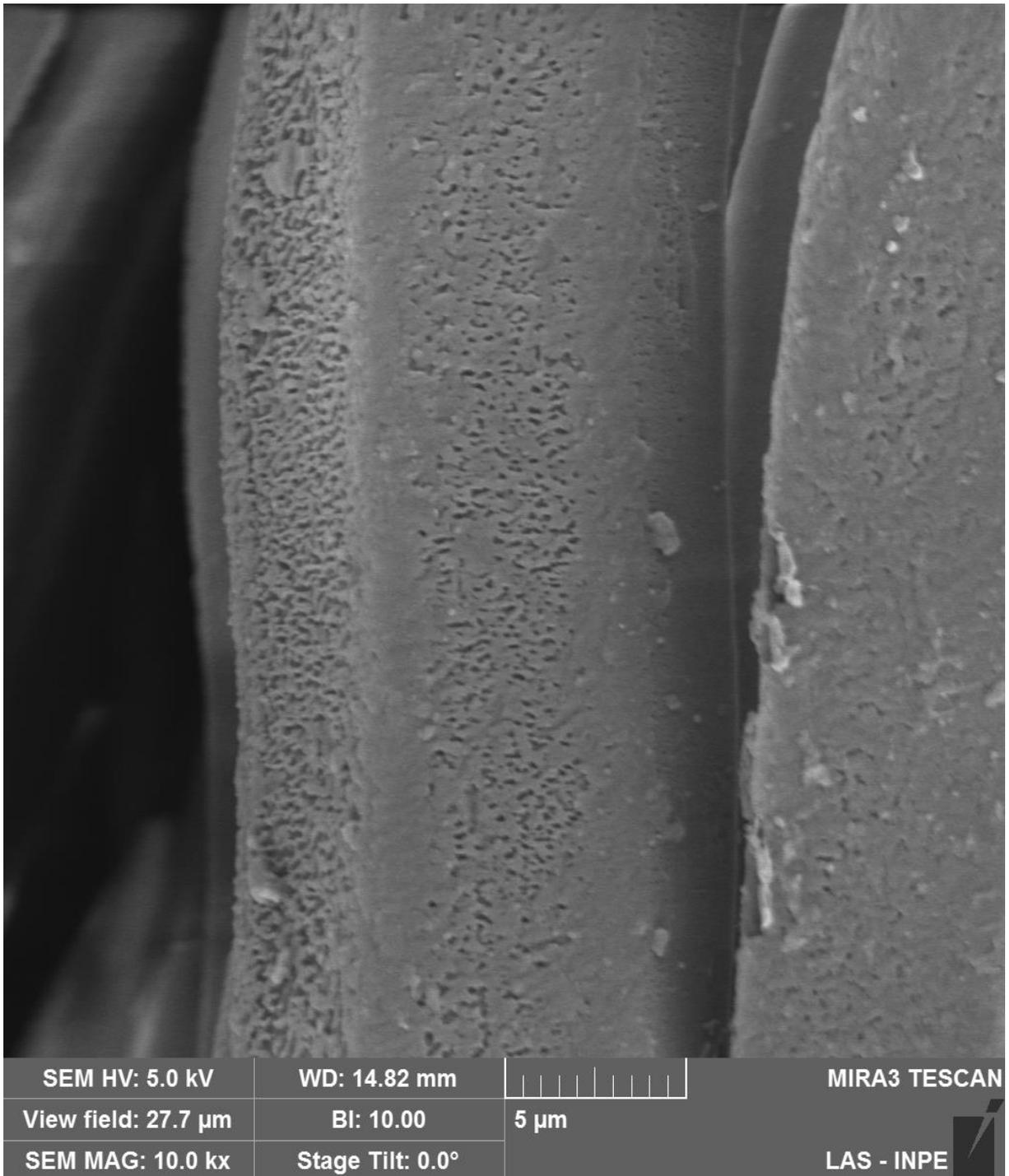


Figura 4.12 – Amostra PA em ar na dosagem de $2400 \text{ W}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$.

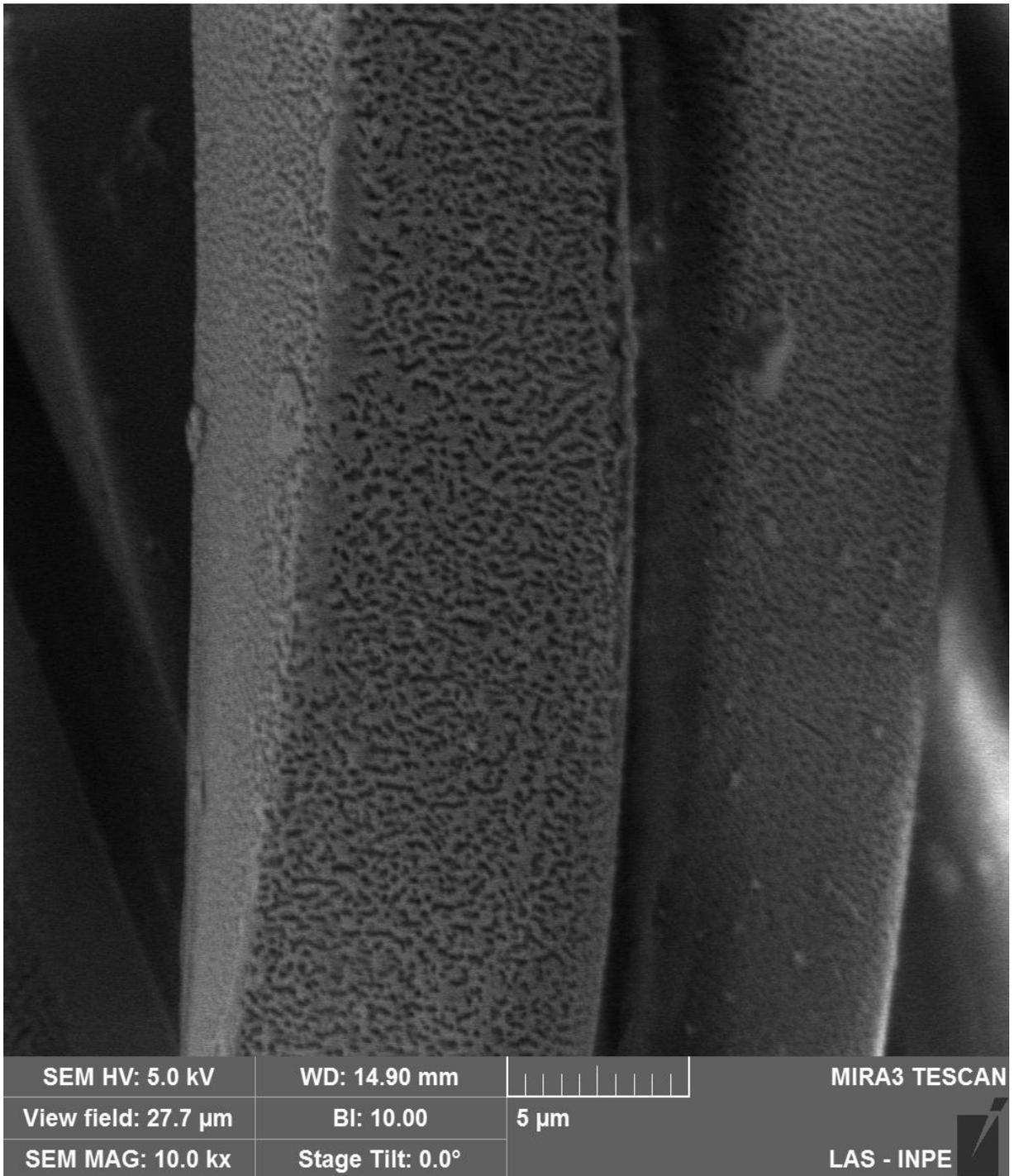


Figura 4.13 – Amostra PA em ar na dosagem de $2700 \text{ W}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$.

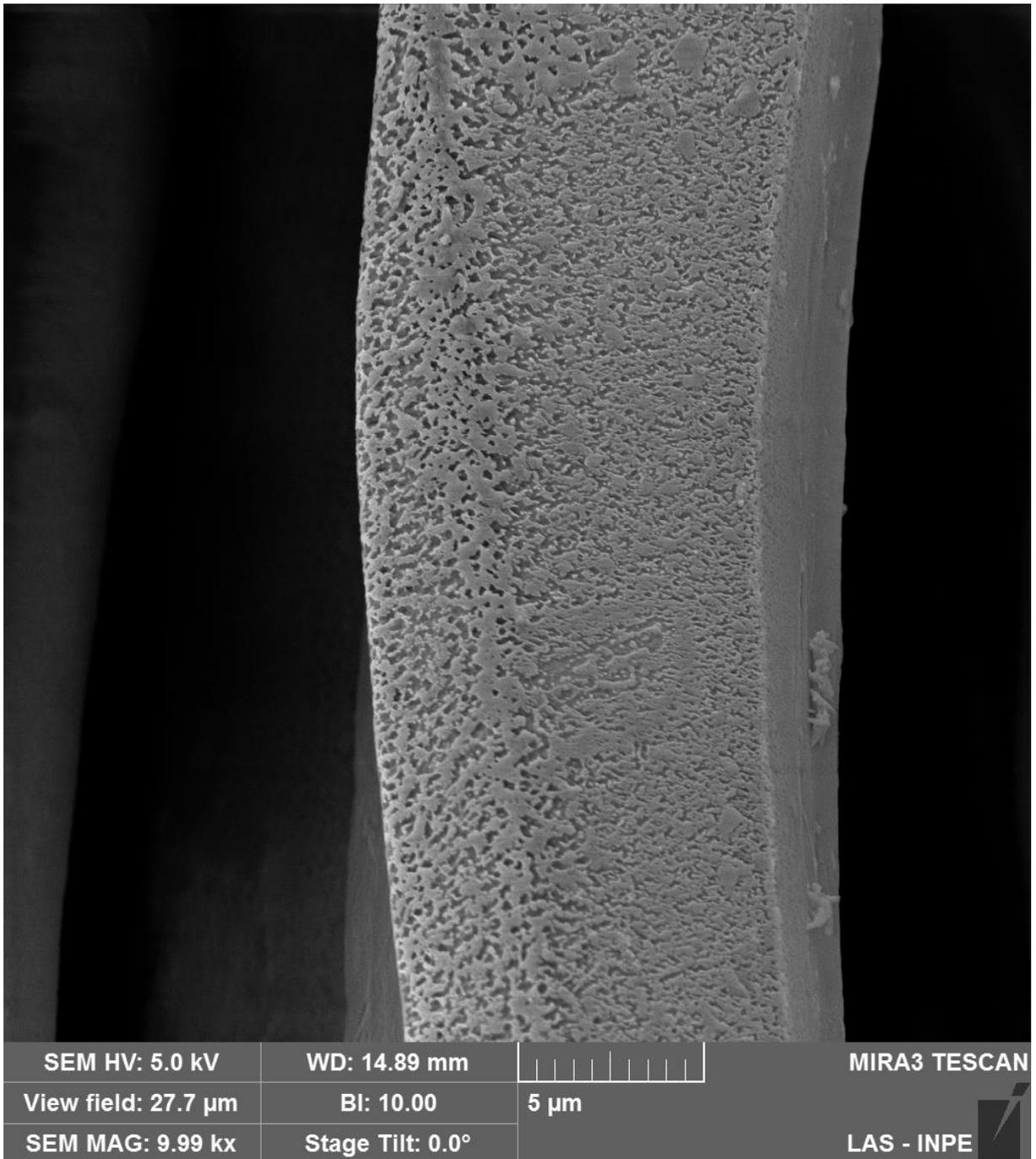


Figura 4.14 – Amostra PA em ar na dosagem de $3000 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$.

A amostra apresenta modificação com relação à morfologia e topografia mais evidente a partir do quinto ciclo de tratamento corroborando com o resultado do envelhecimento do ângulo de contato aparente. A Figura 4.15 mostra a diferença de rugosidade entre a amostra de 5 ciclos e 10 ciclos.

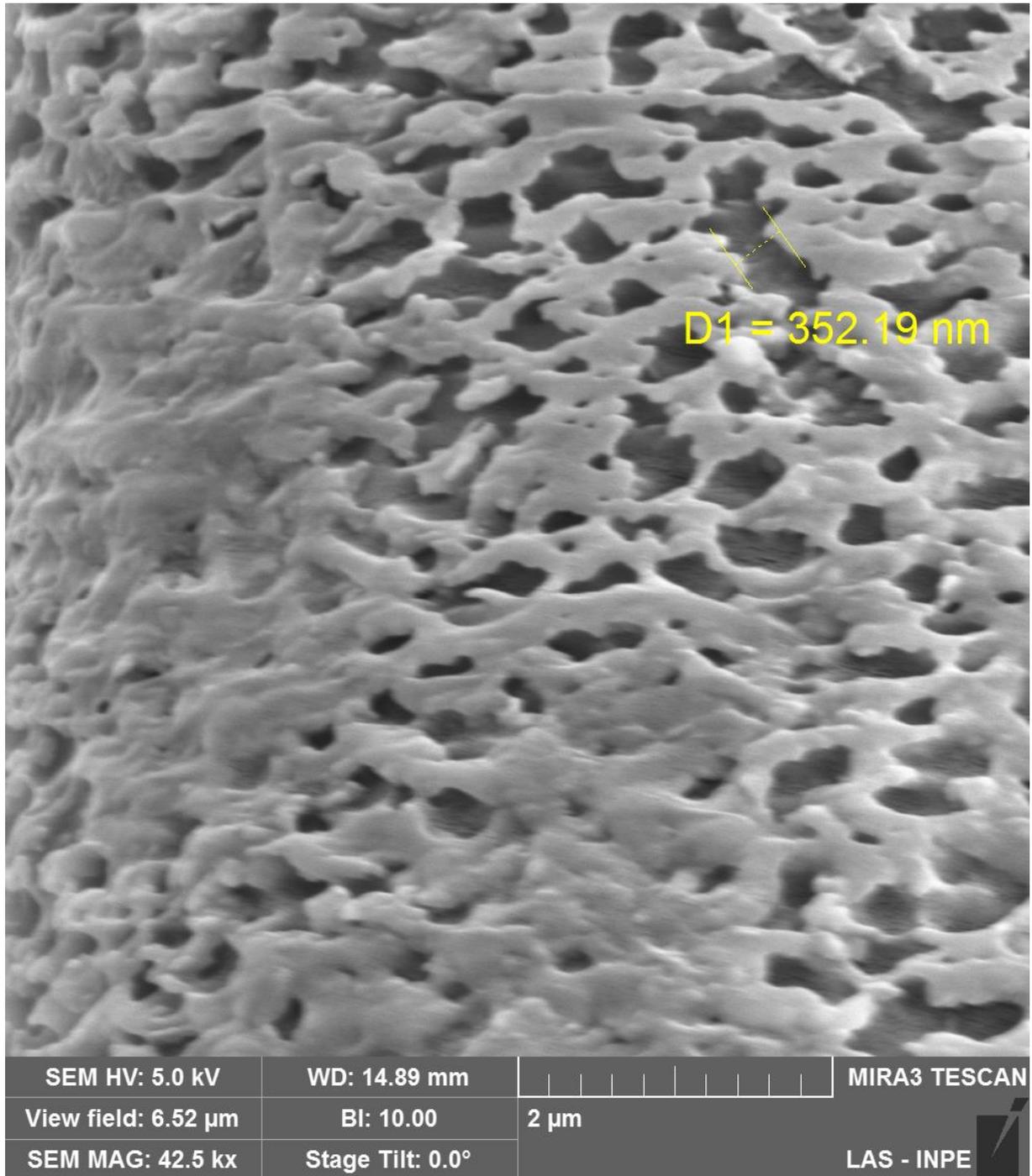


Figura 4.15 – Medida do diâmetro da rugosidade amostra 1 PA em ar da amostra com dosagem do plasma de $1500 \text{ W}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em cinco ciclos de funcionalização.

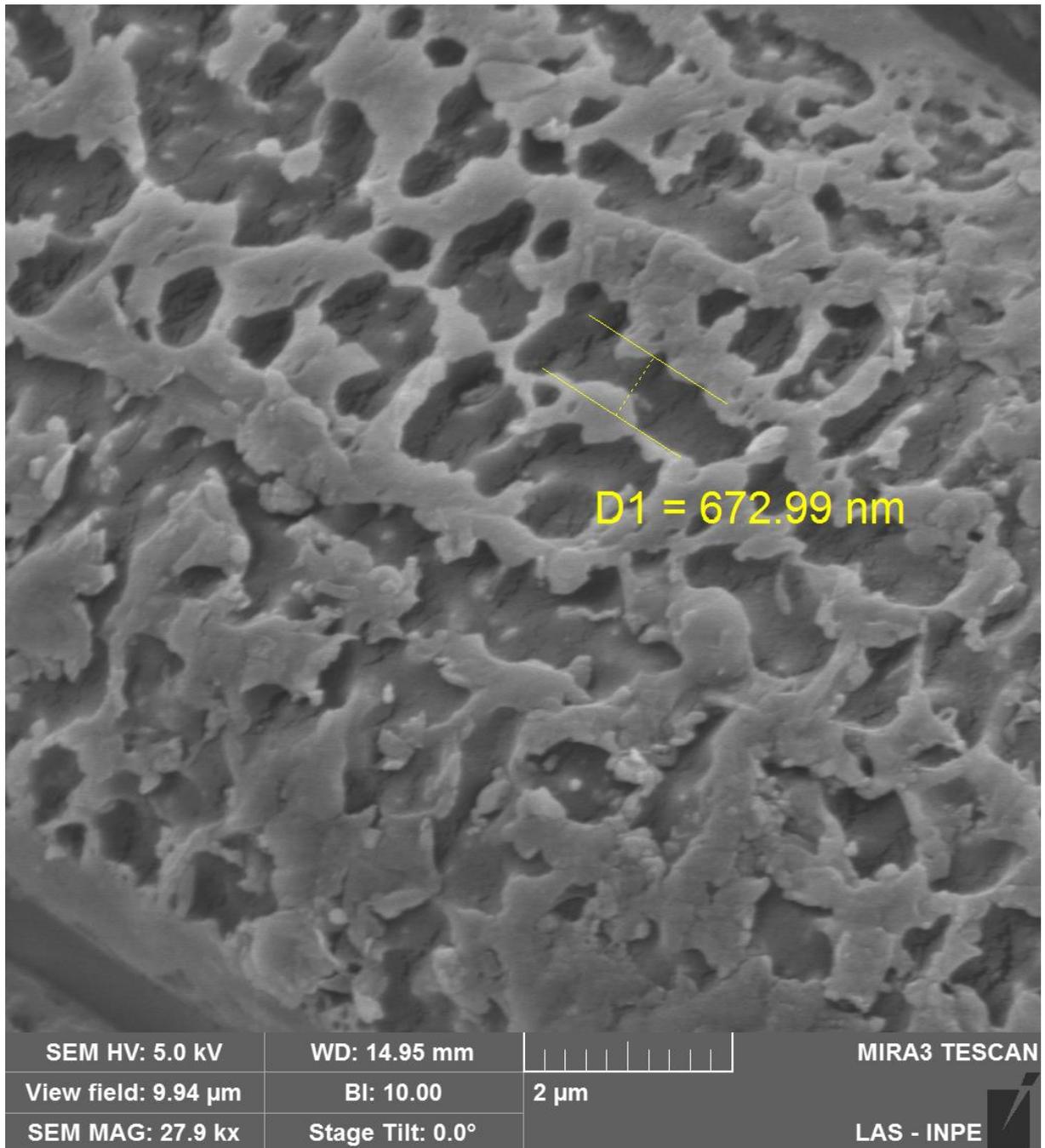


Figura 4.16 – Medida do diâmetro da rugosidade amostra 1 PA em ar da amostra com dosagem do plasma de $3000 \text{ W}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em dez ciclos de funcionalização.

As amostras funcionalizadas em PSA em ar com dosagem de plasma variada são apresentadas nas figuras 4.18 - 4.27.

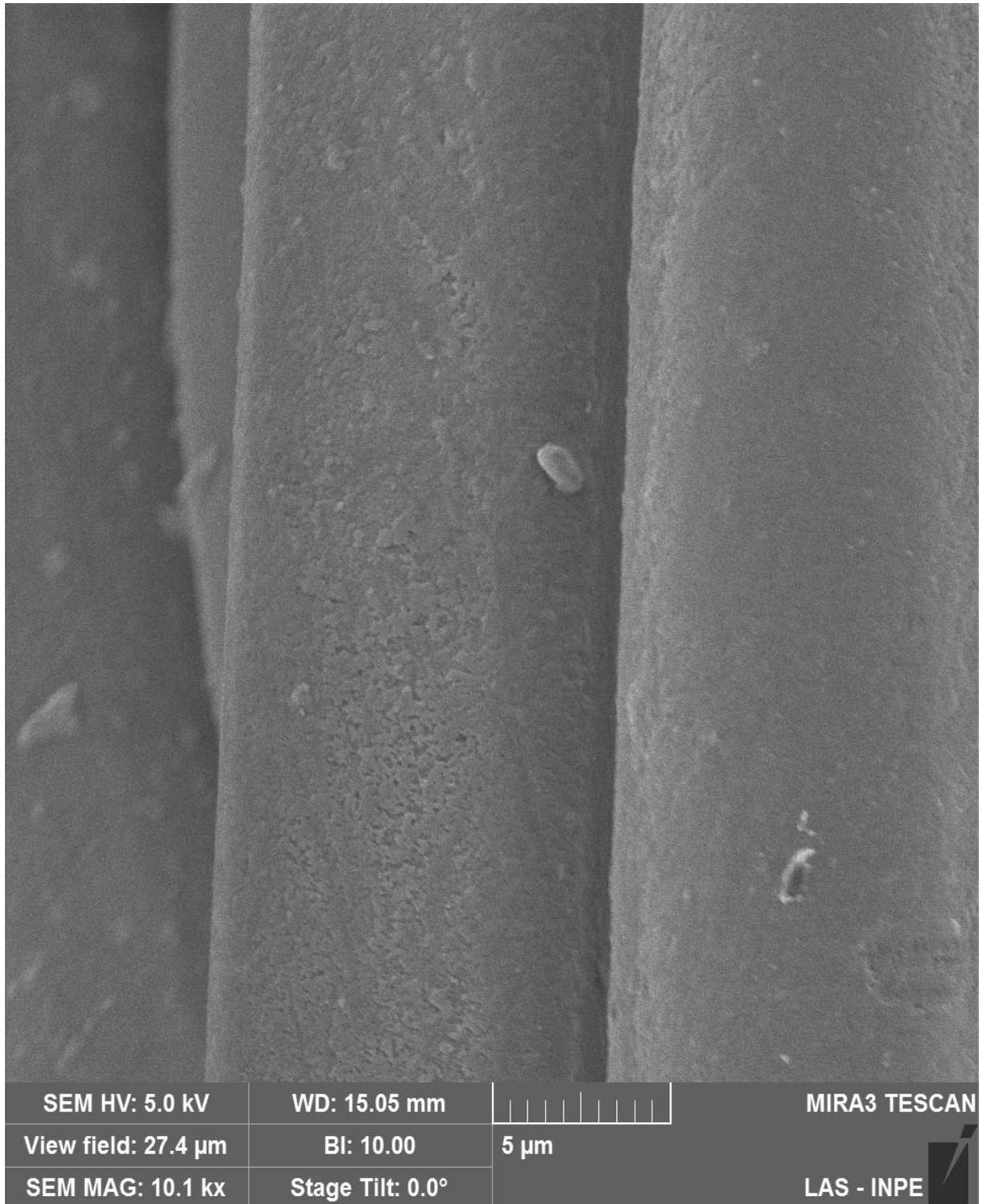


Figura 4.17 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $60 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 1 ciclo de funcionalização.

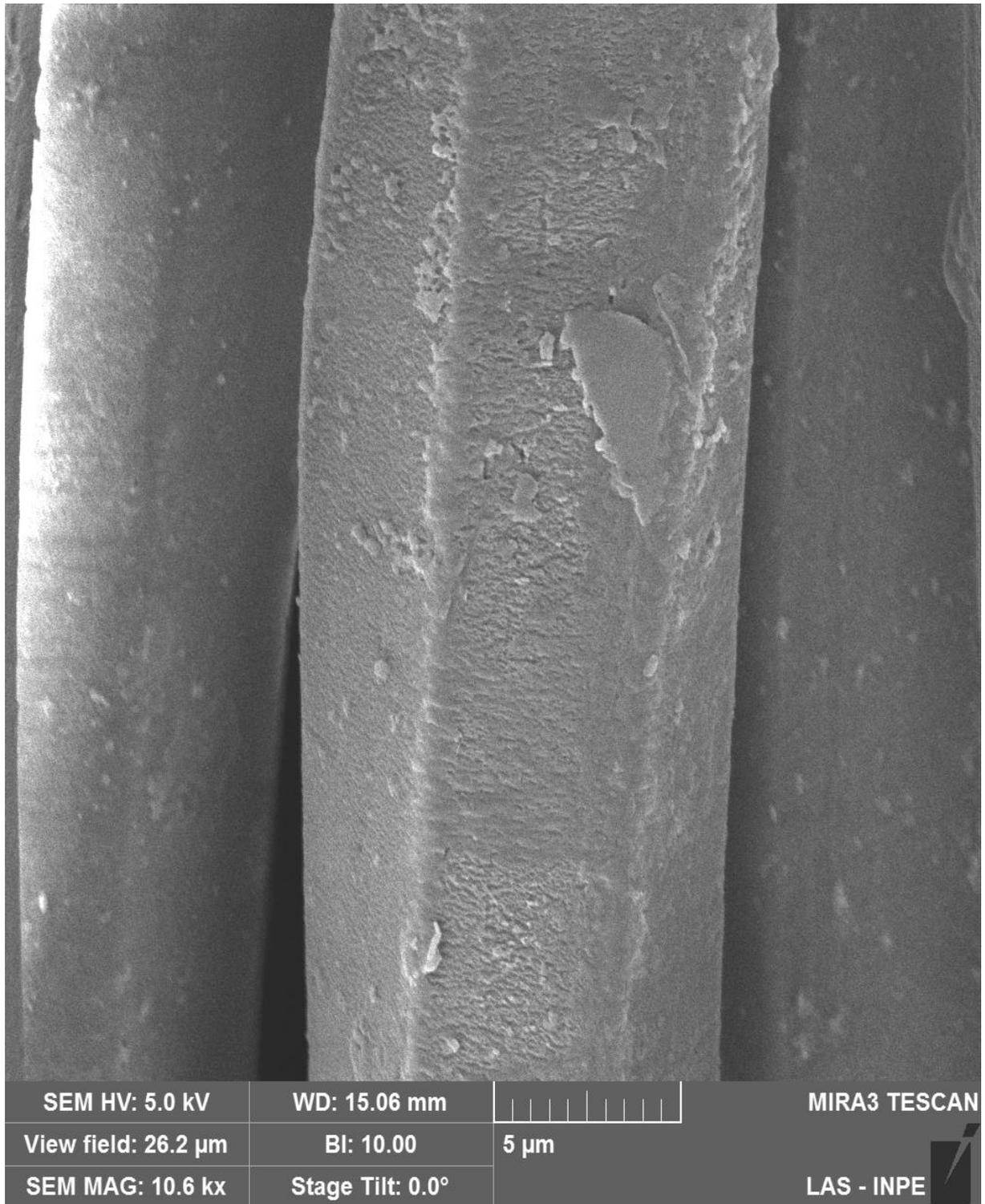


Figura 4.18 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $120 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 2 ciclo de funcionalização.

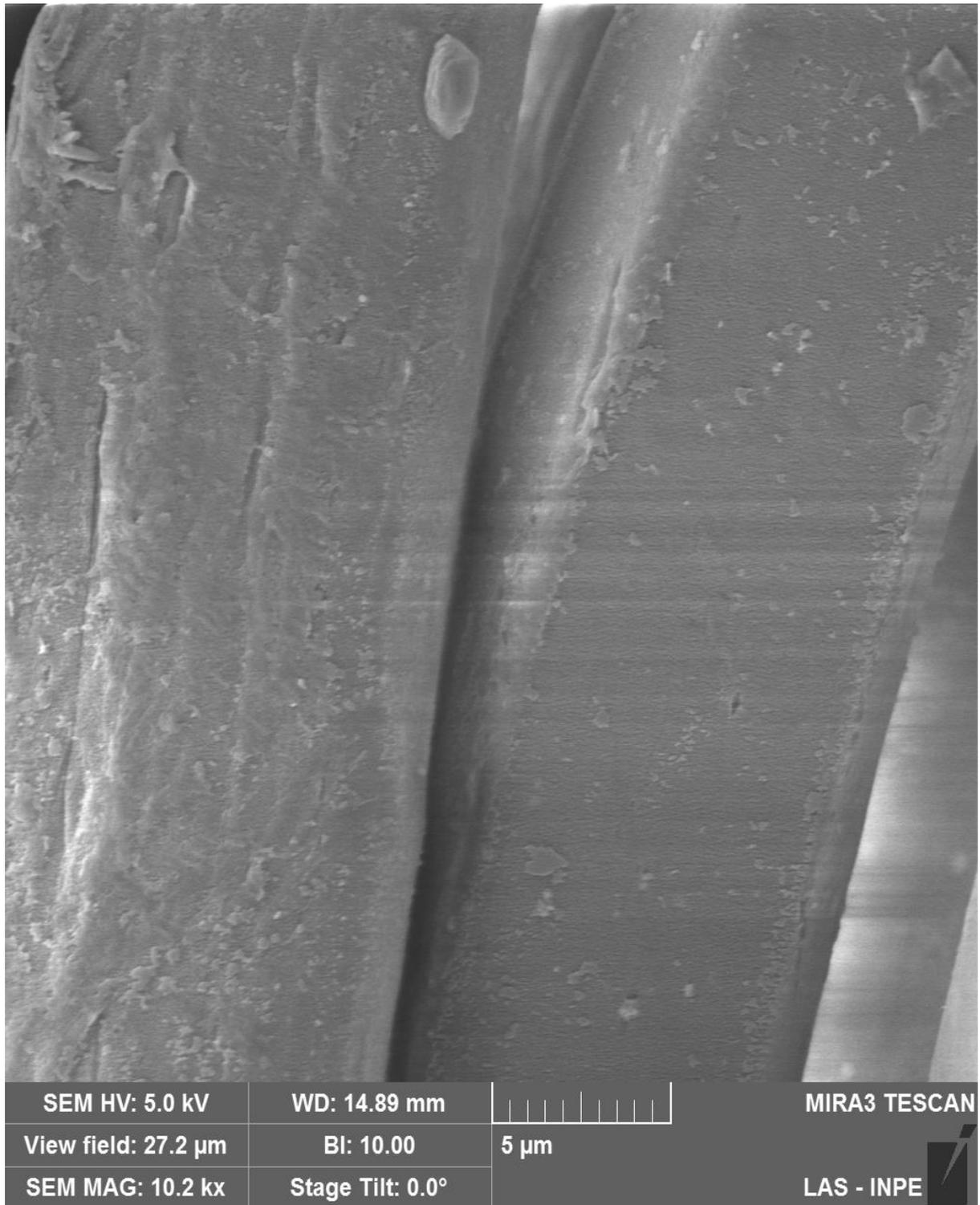


Figura 4.19 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $180 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 3 ciclo de funcionalização.

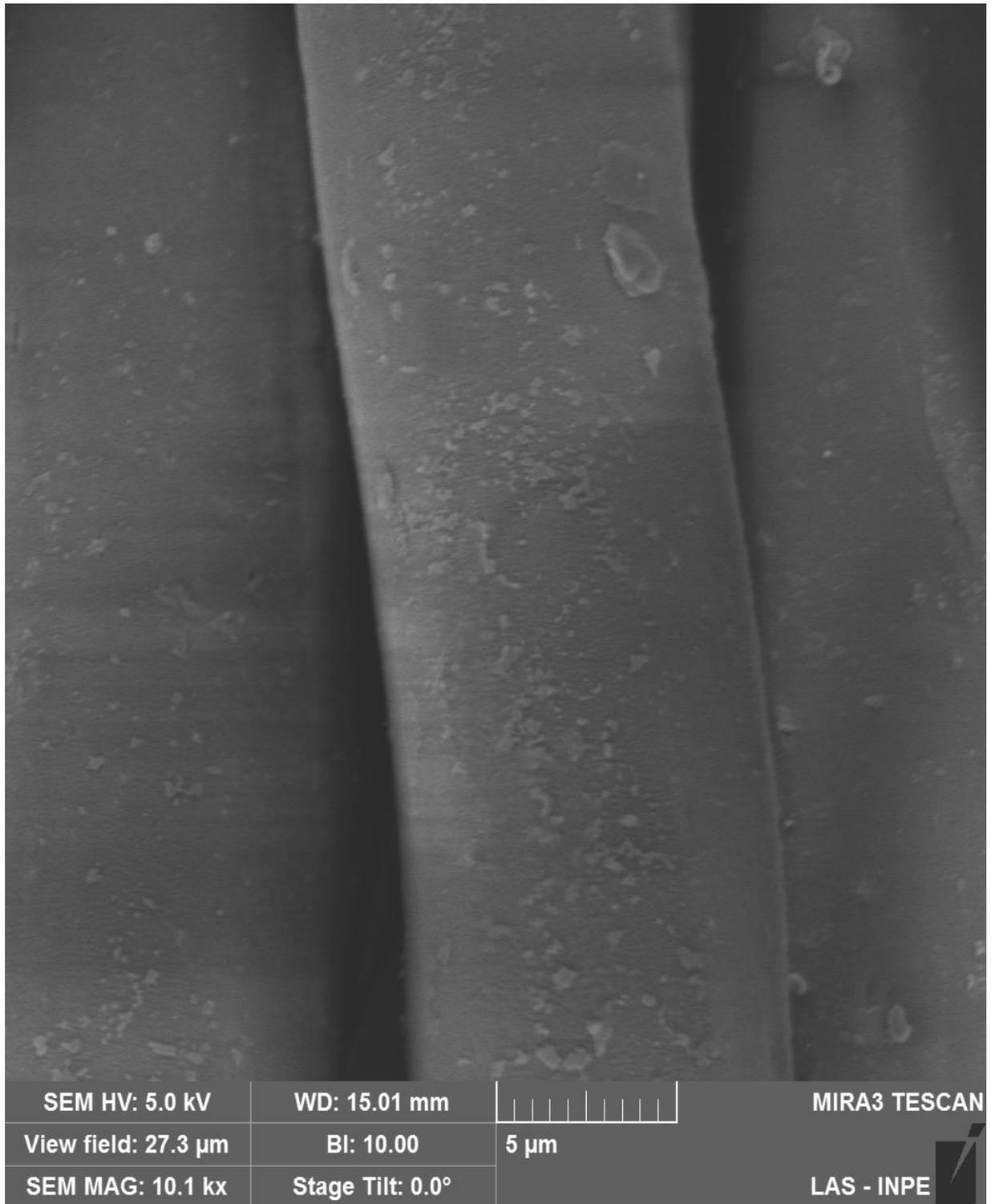


Figura 4.20 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $240 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 4 ciclo de funcionalização.

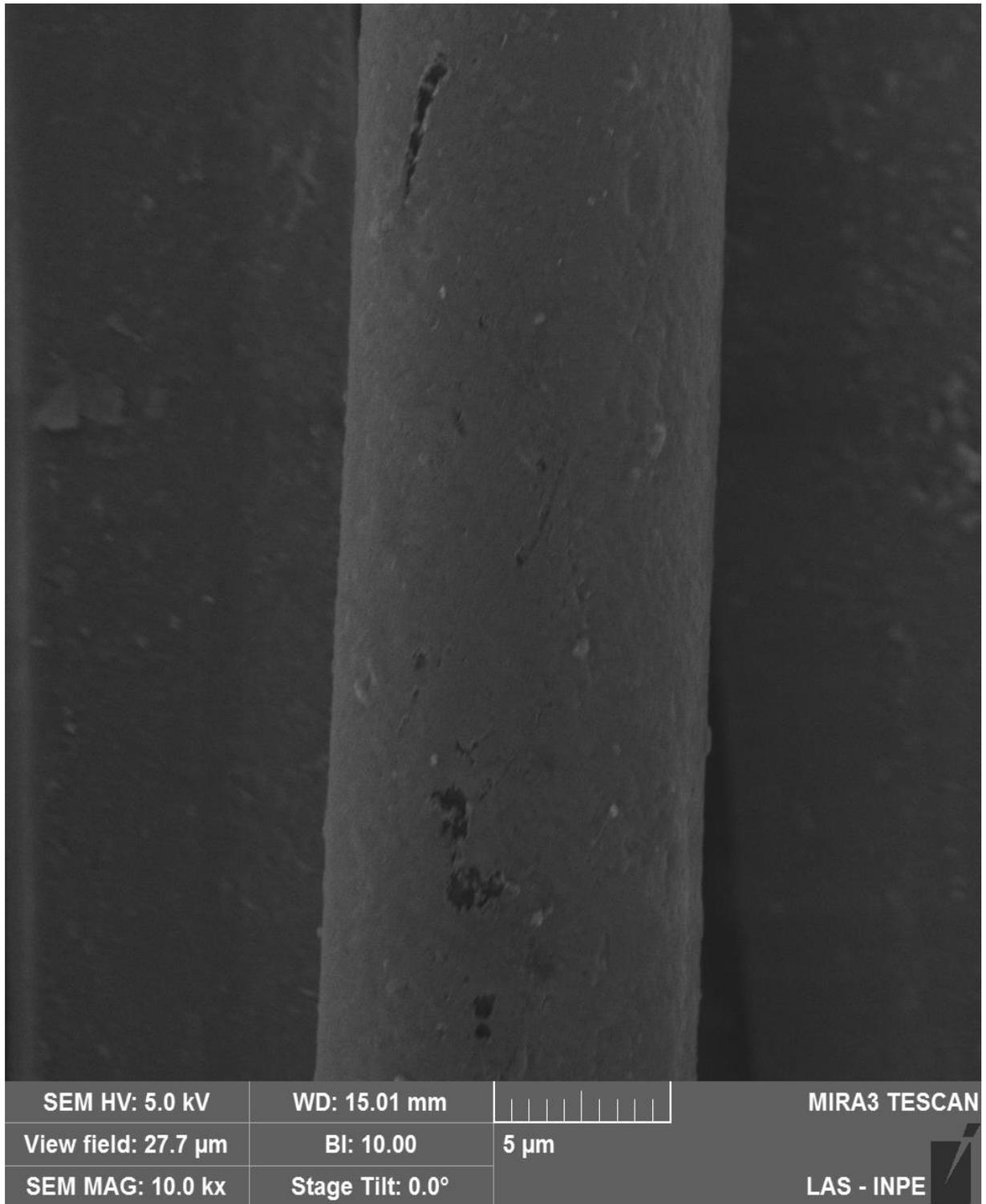


Figura 4.21 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $300 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 5 ciclo de funcionalização.

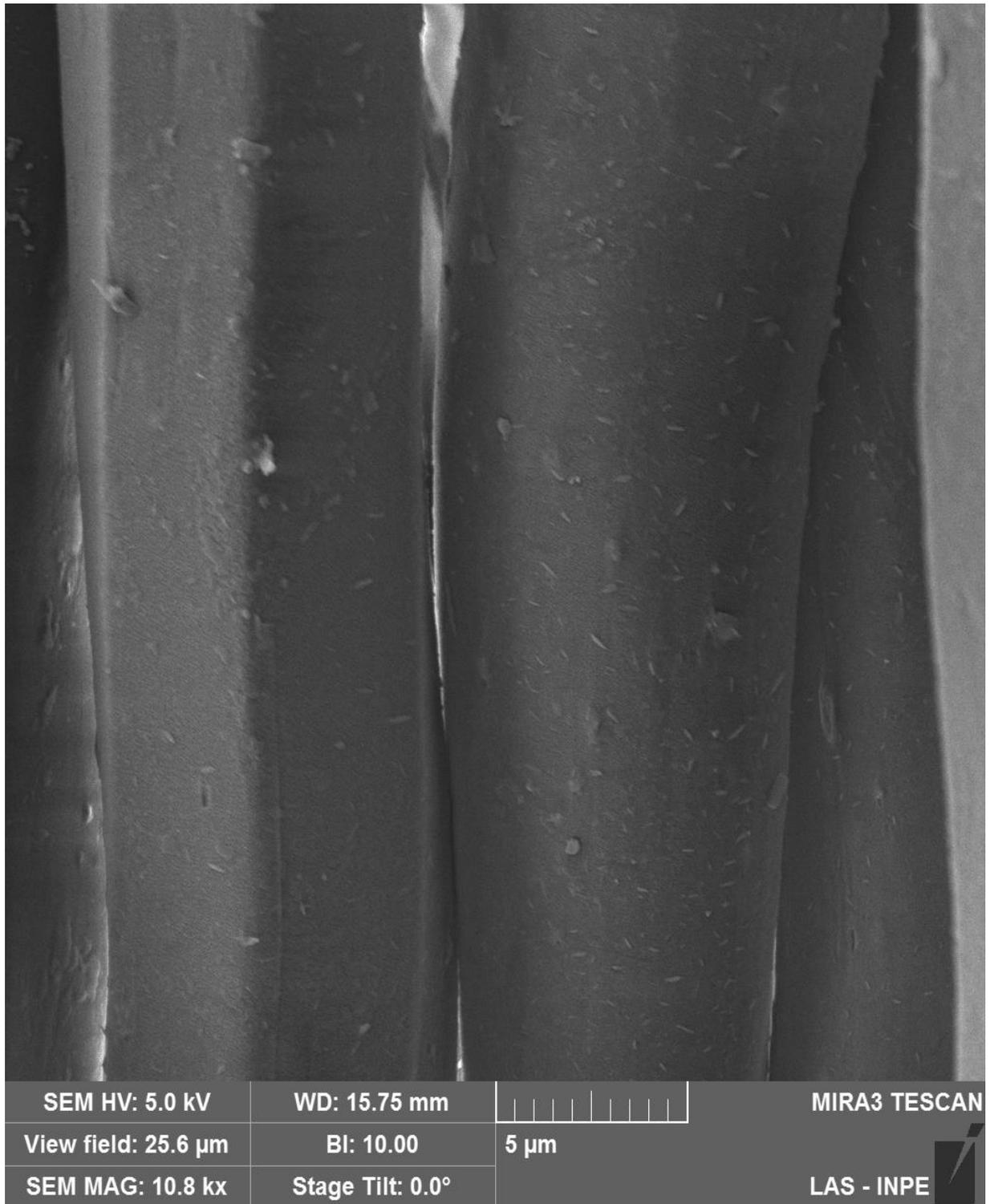


Figura 4.22 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $360 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 6 ciclo de funcionalização.

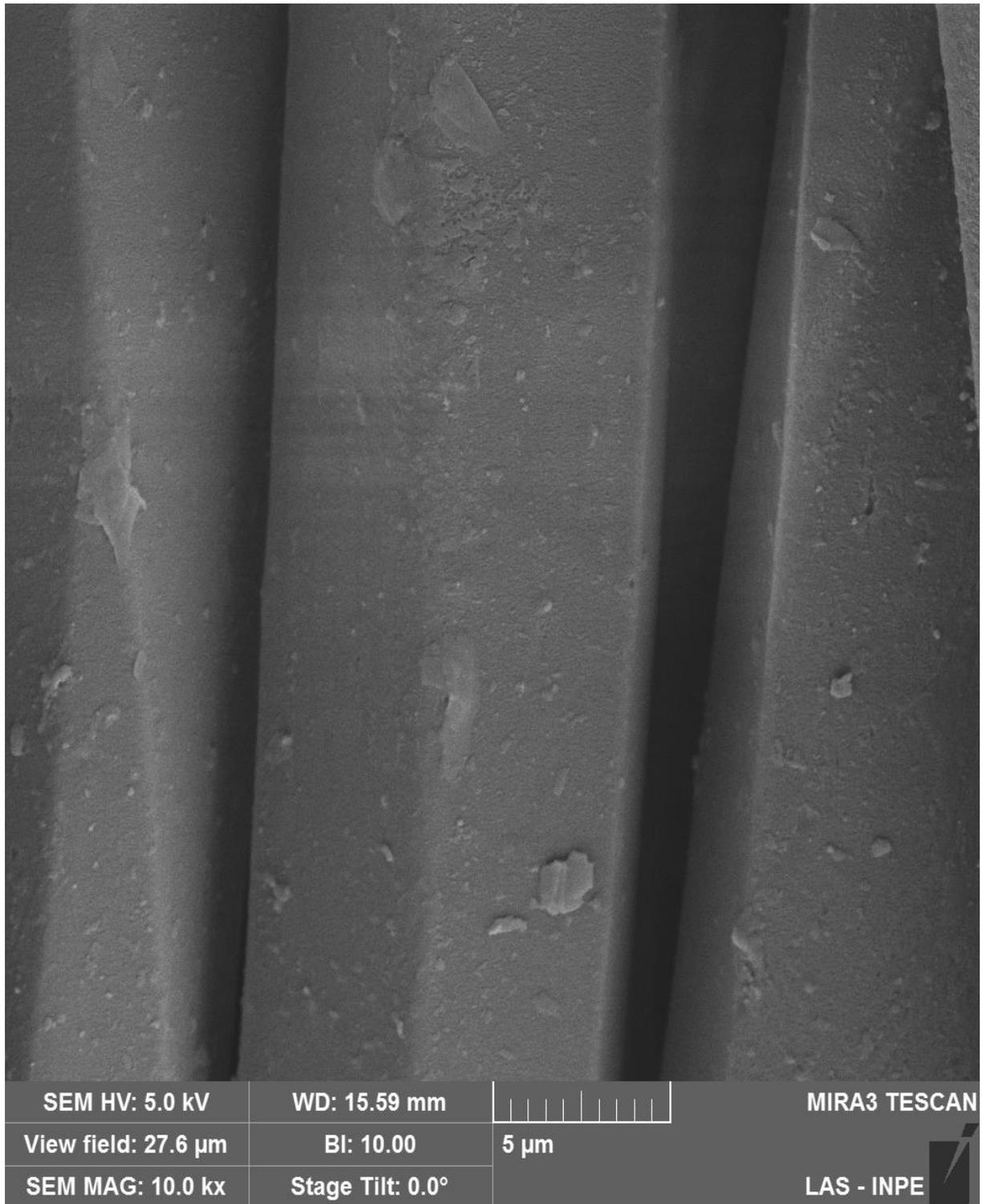


Figura 4.23 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $420 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 7 ciclo de funcionalização.

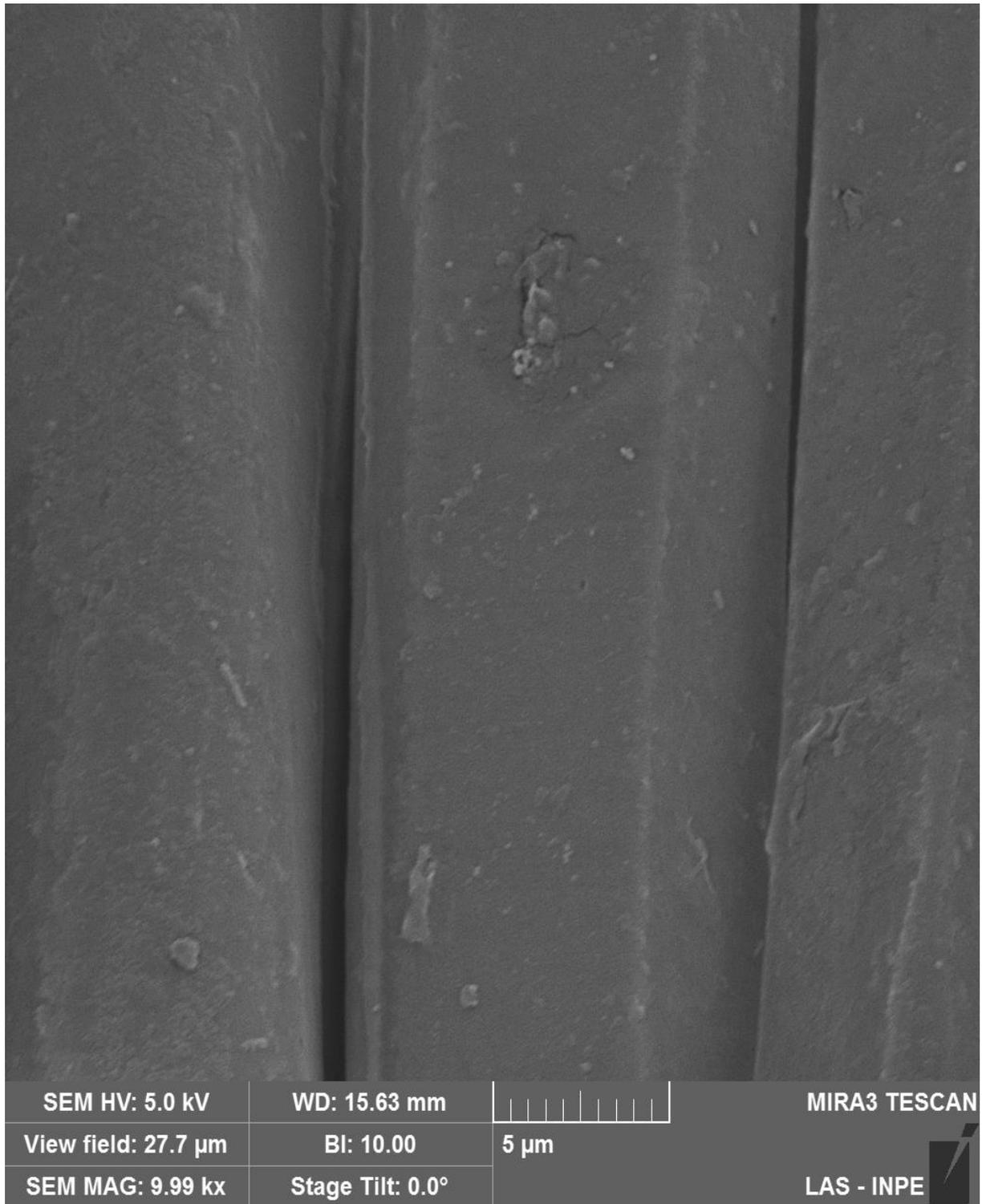


Figura 4.24 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $480 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 8 ciclo de funcionalização.

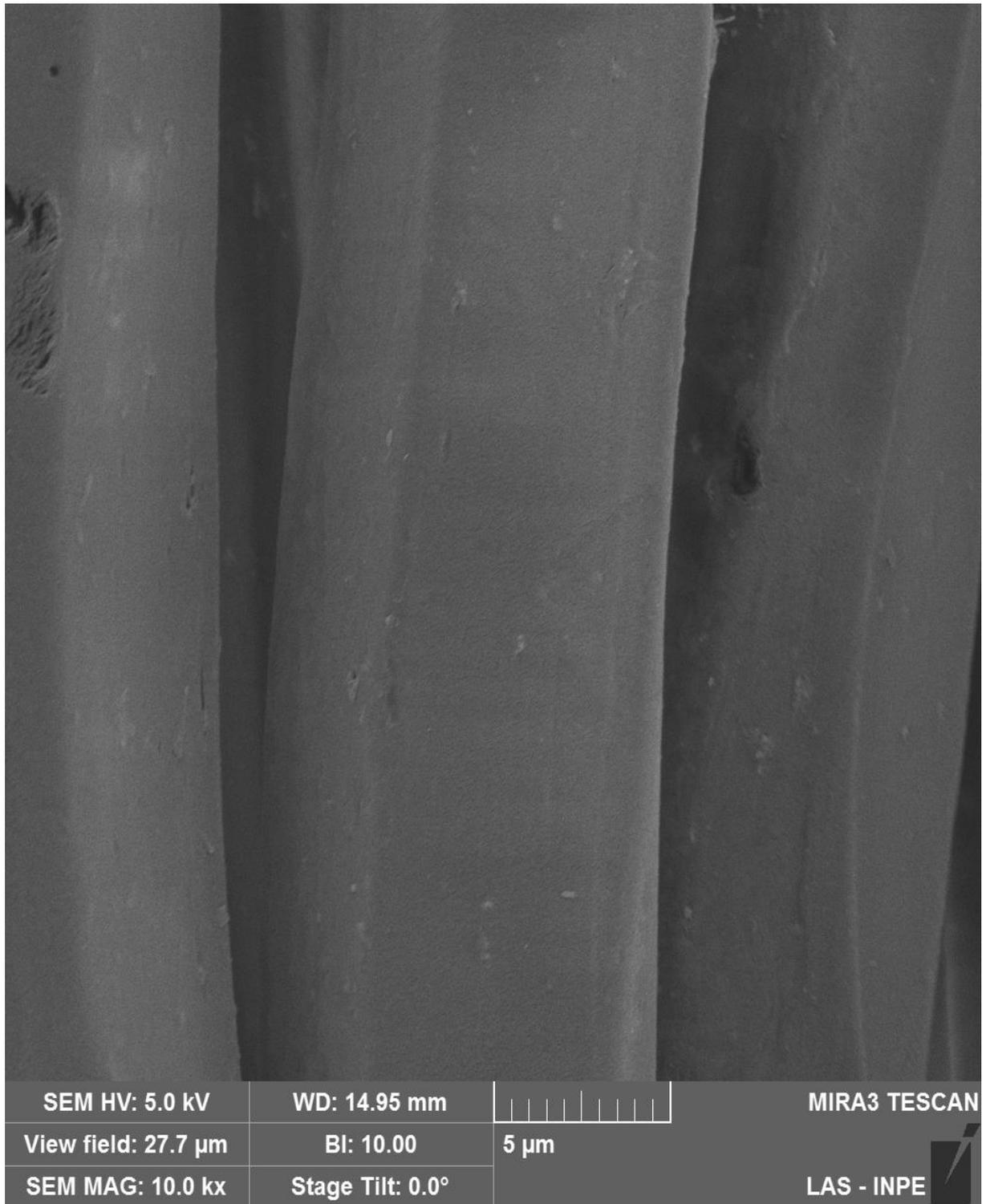


Figura 4.25 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $540 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 9 ciclo de funcionalização.

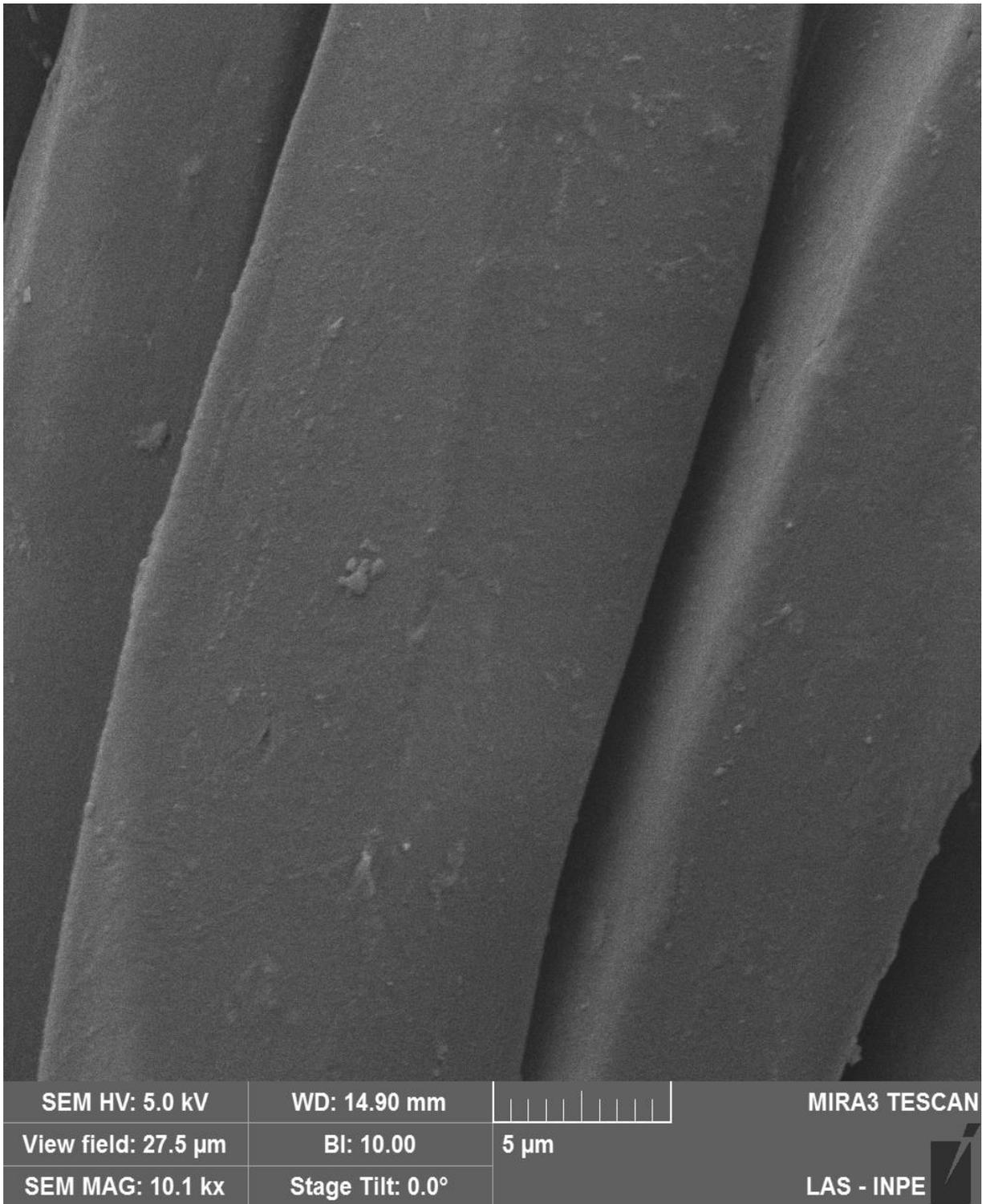


Figura 4.26 – Amostra PSA em ar com dosagem do plasma de $600 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 10 ciclo de funcionalização.

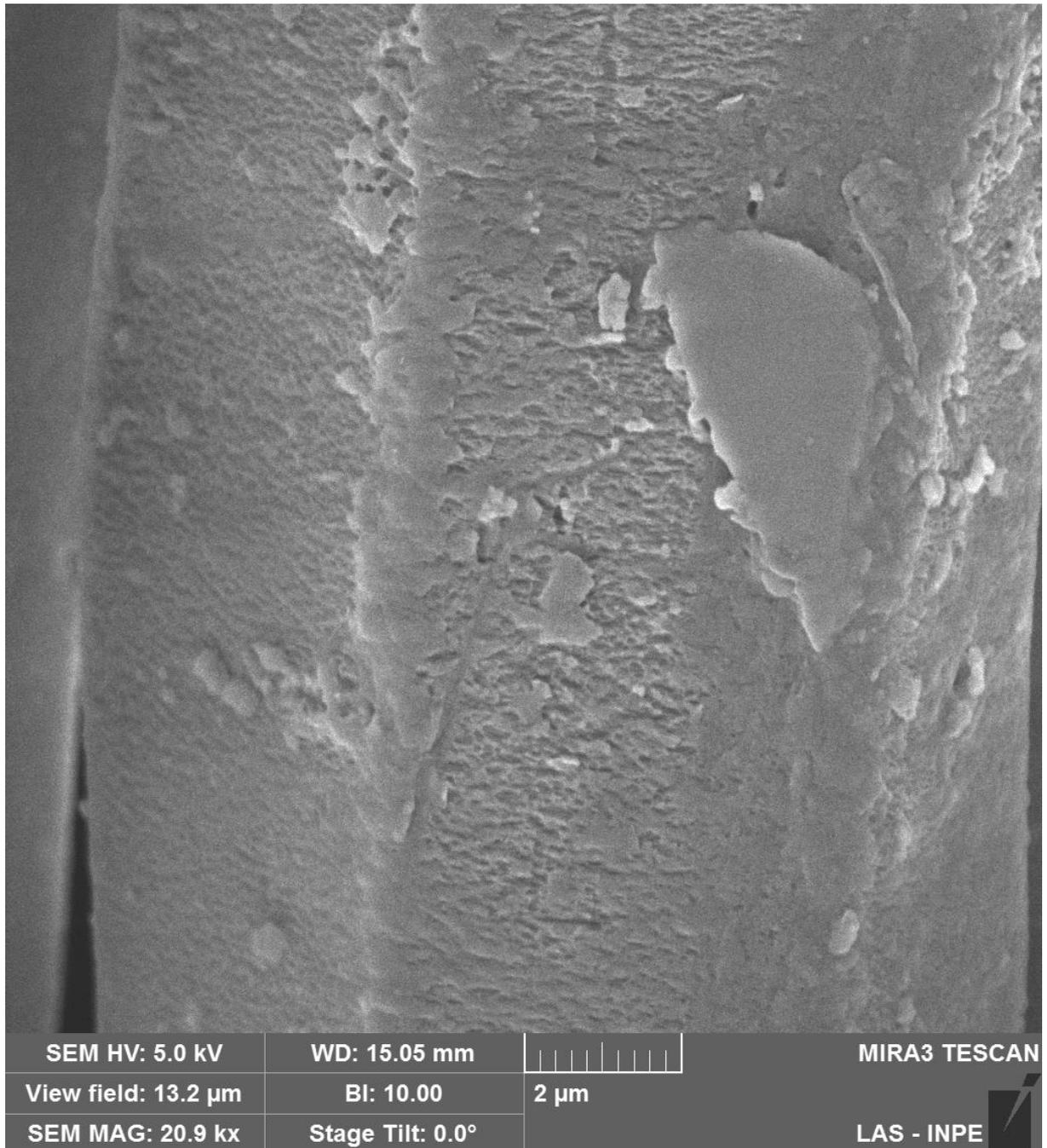


Figura 4.27– Medida do diâmetro da amostra PSA em ar em 2 μ m amplificação com dosagem de 600 kW.min.m⁻² correspondente a 10 ciclos.

As amostras funcionalizada em PSA em argônio por dosagem do plasma variada são apresentadas nas figuras abaixo:

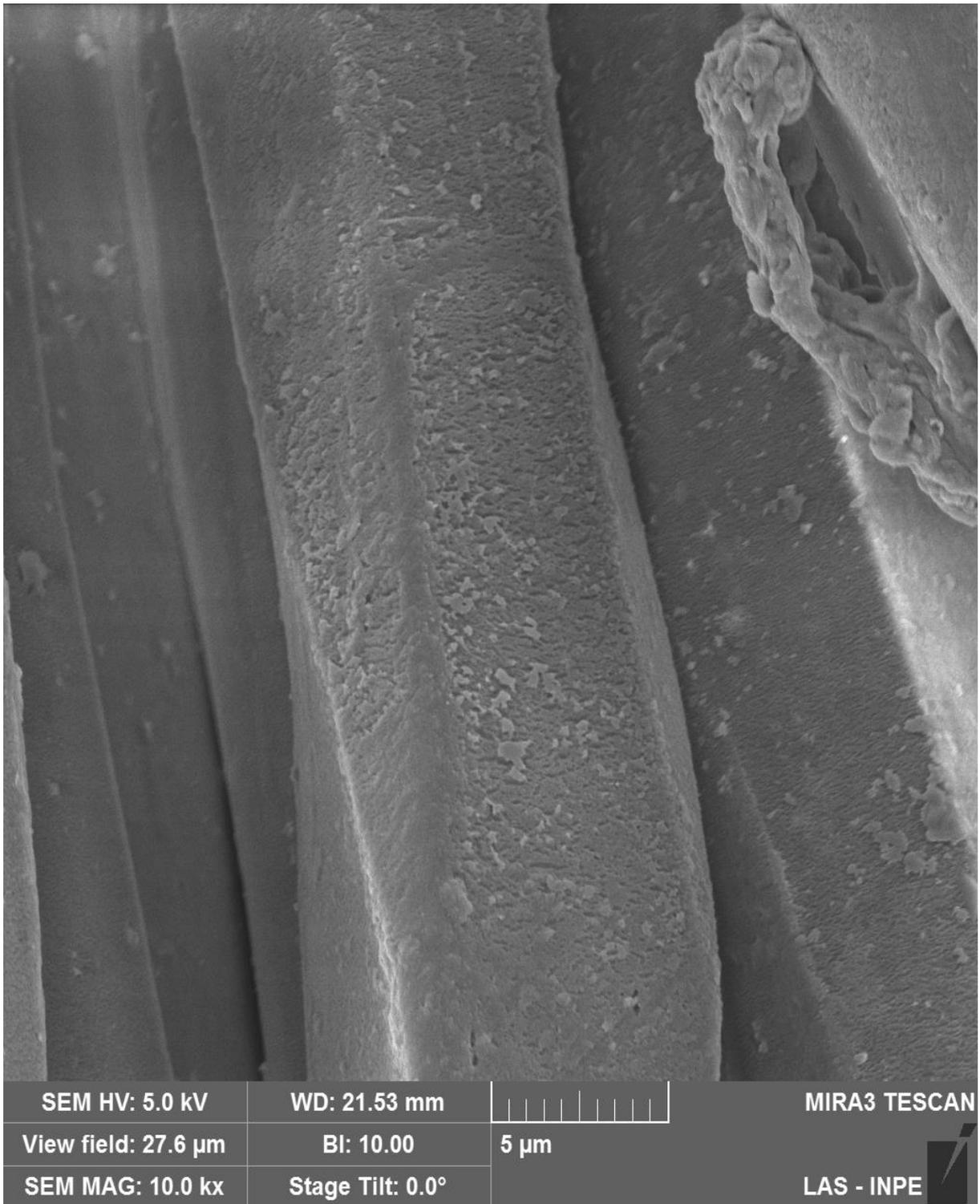


Figura 4.28 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $60 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ com 1 ciclo de funcionalização com amplificação de $5\mu\text{m}$.

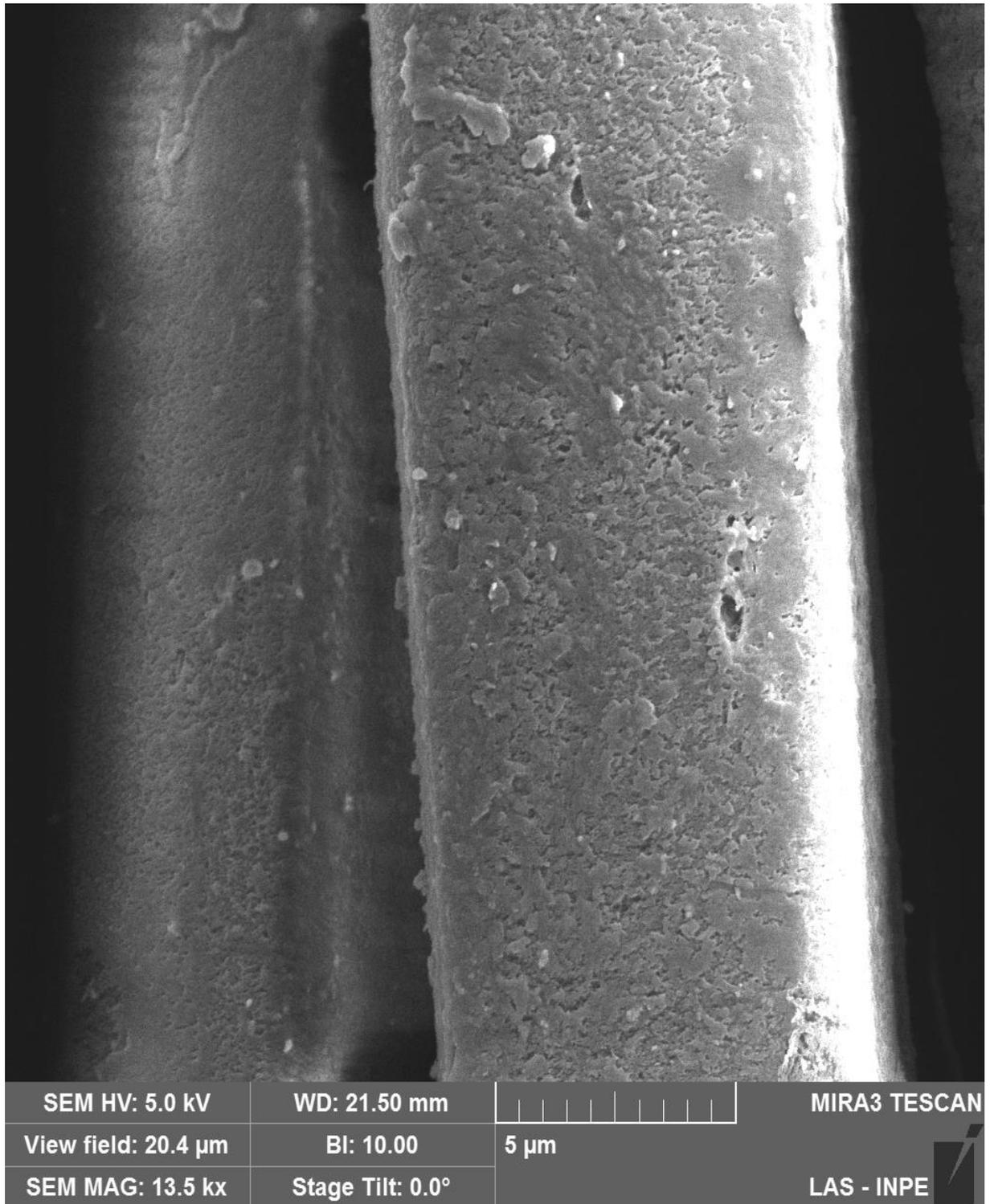


Figura 4.29 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $120 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 2 ciclos de funcionalização com amplificação de $5 \mu\text{m}$.

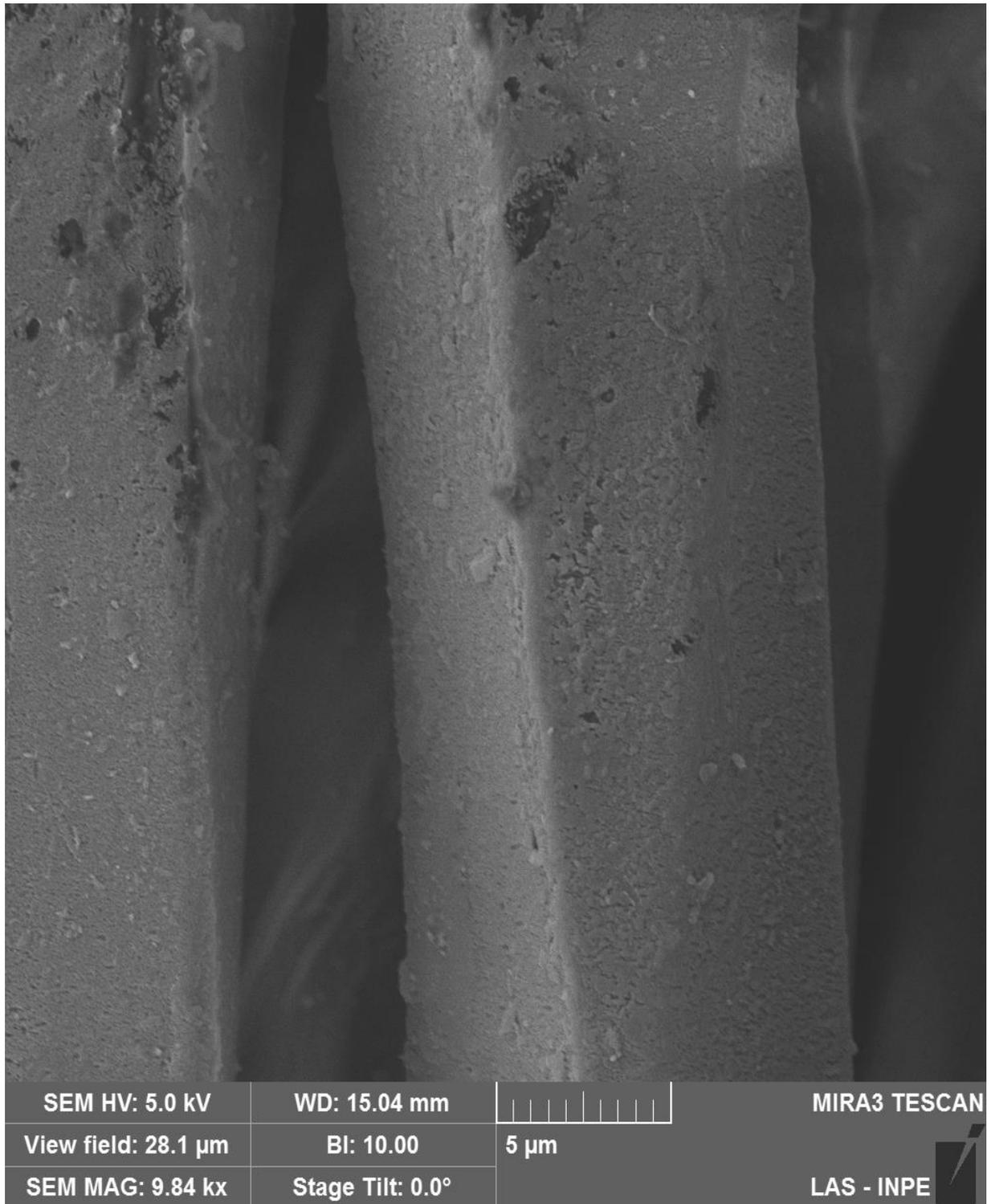


Figura 4.30 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $180 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 3 ciclos de funcionalização com amplificação de $5 \mu\text{m}$.

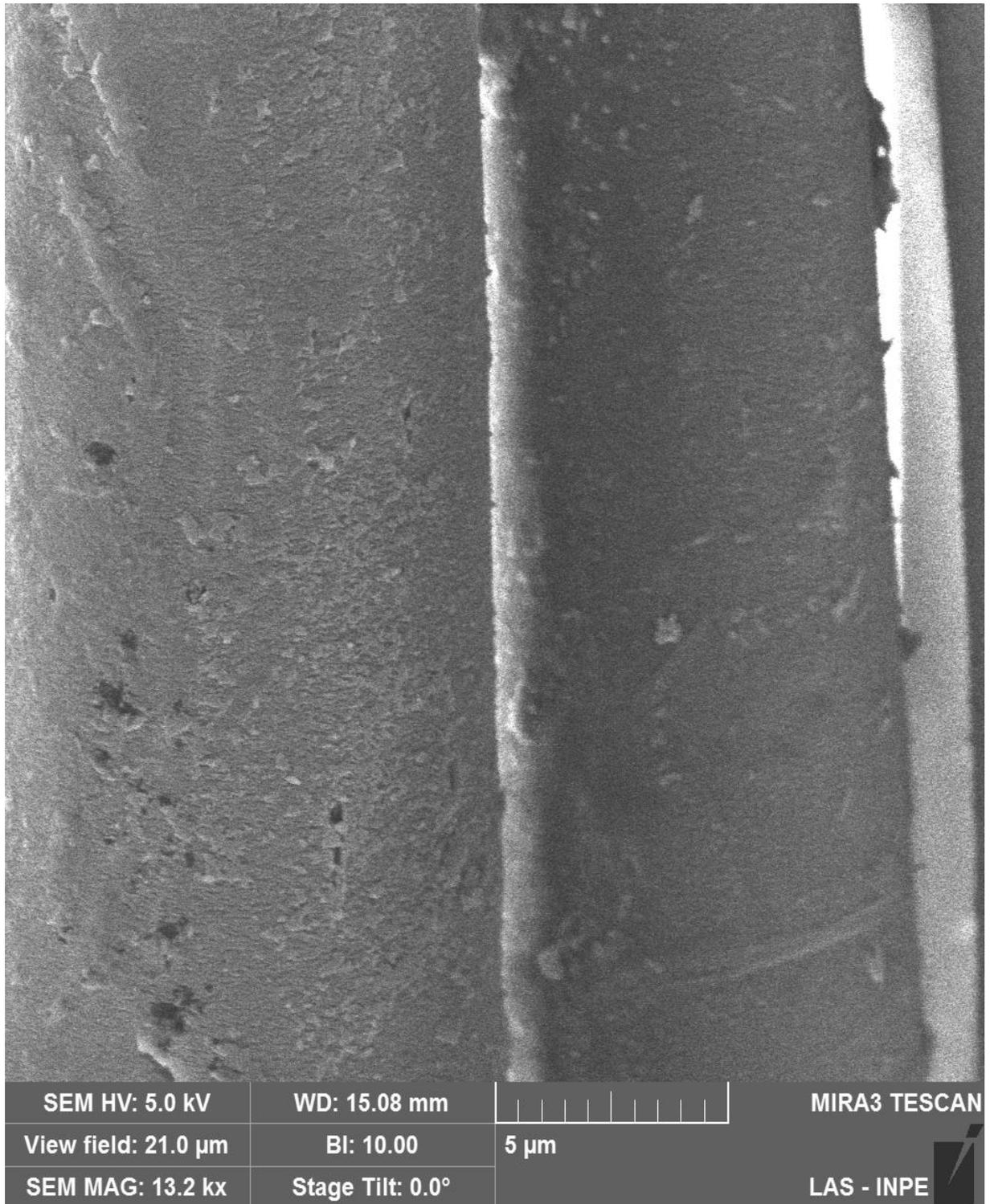


Figura 4.31 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $240 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 4 ciclos de funcionalização com amplificação de $5\mu\text{m}$.

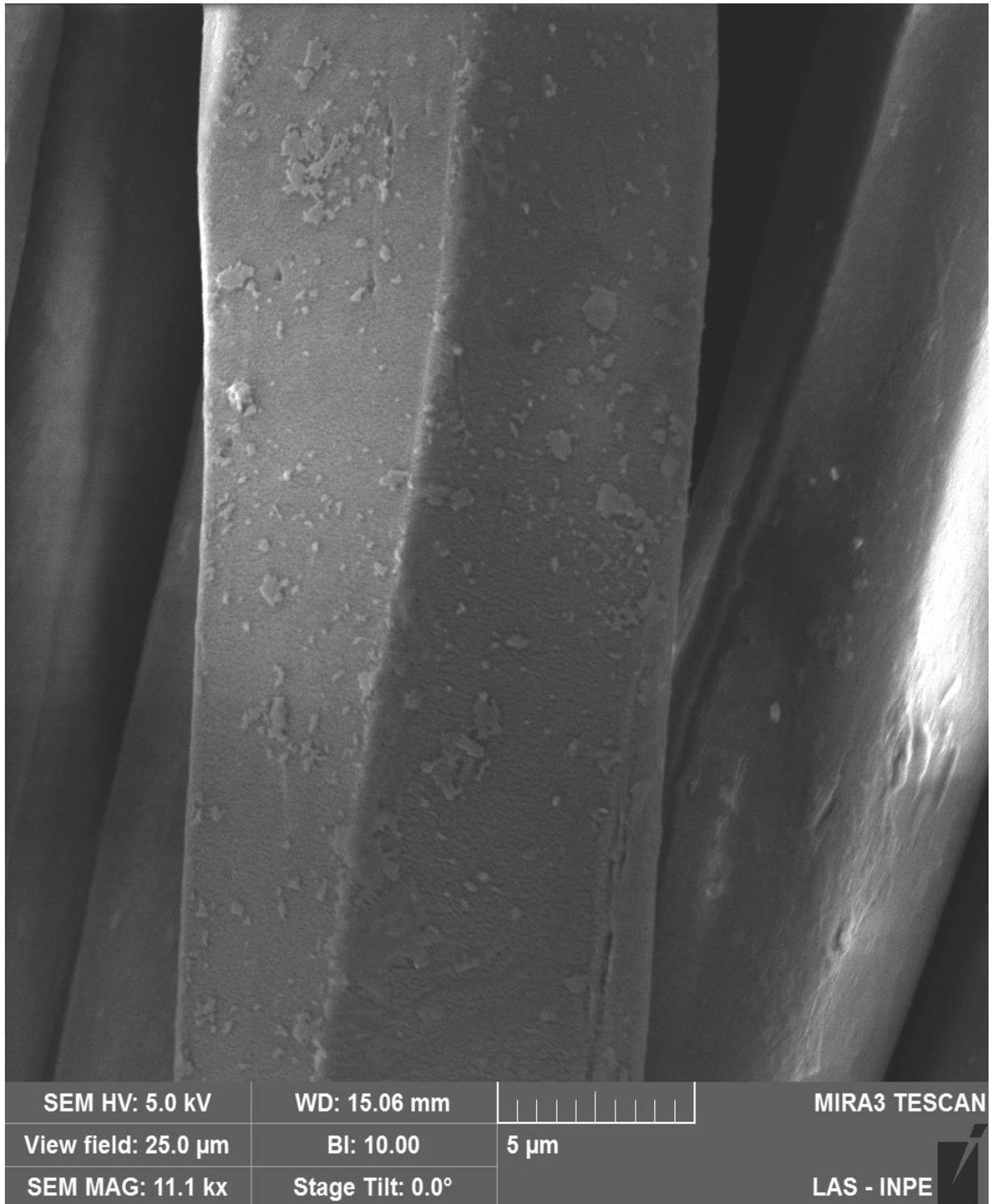


Figura 4.32- Amostra PSA em argônio com dosagem de $300 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 5 ciclos de funcionalização com amplificação de $5\mu\text{m}$.

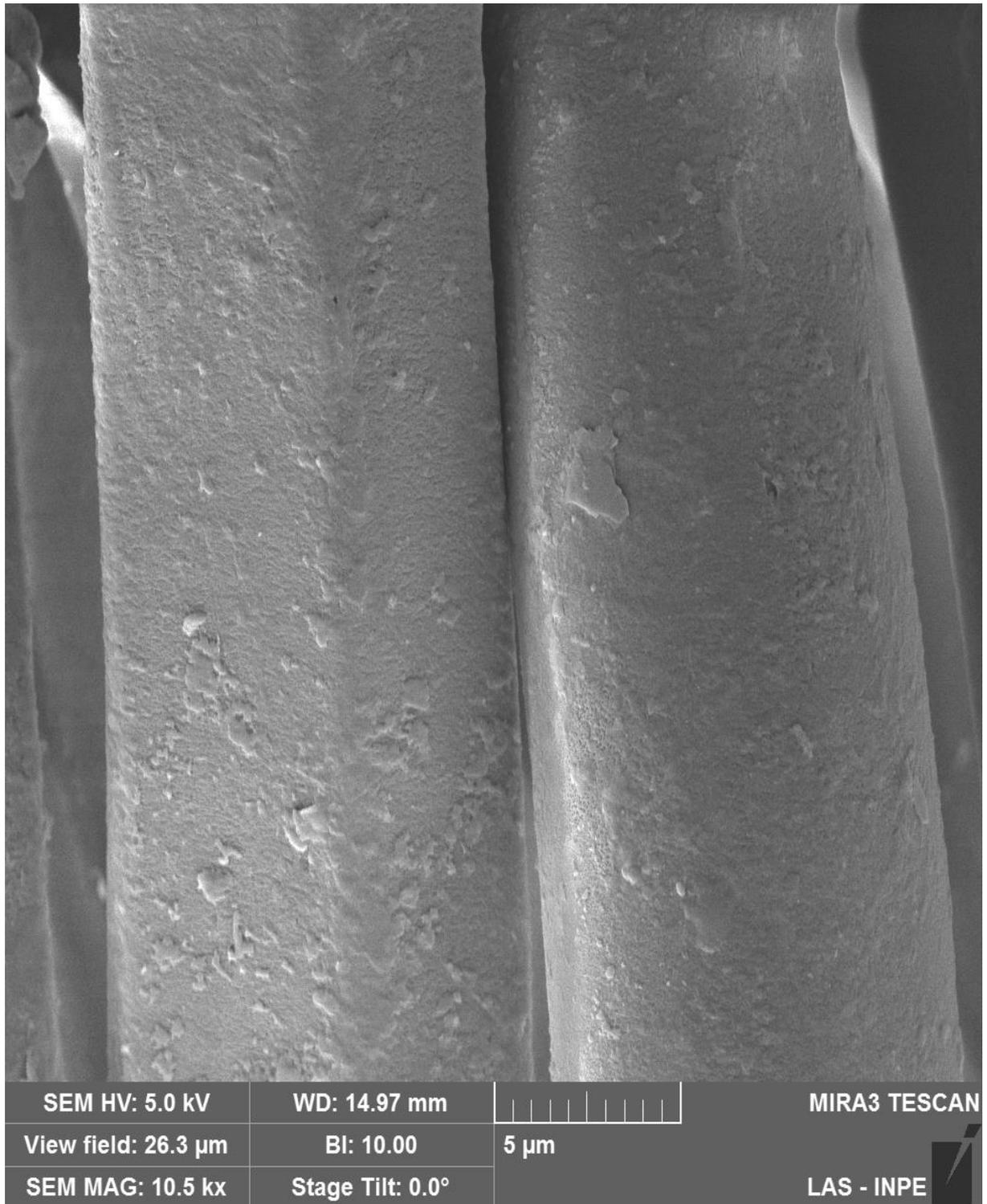


Figura 4.33 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $360 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 6 ciclos de funcionalização com amplificação de $5\mu\text{m}$.

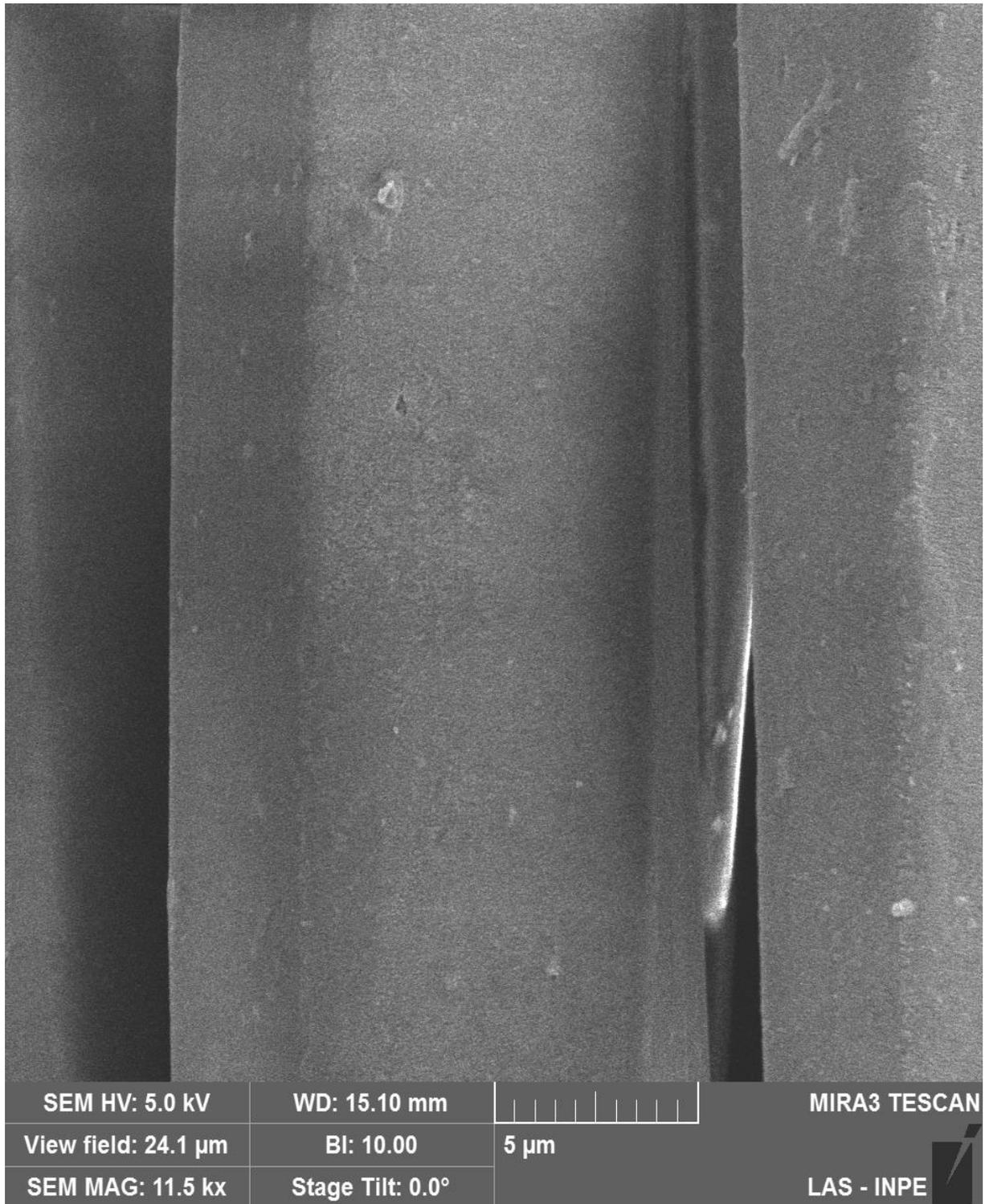


Figura 4.34 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $420 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 7 ciclos de funcionalização com amplificação de $5 \mu\text{m}$.

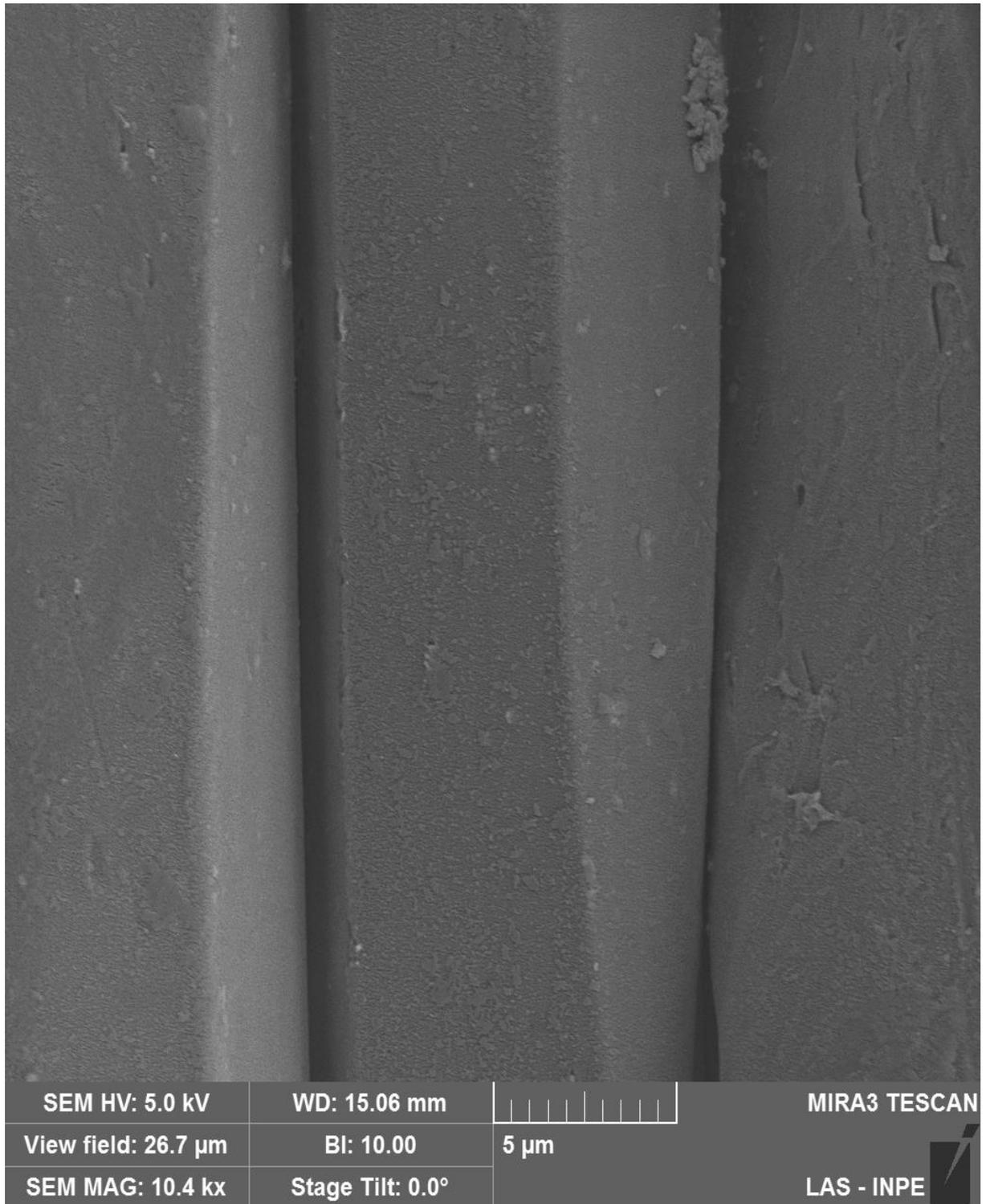


Figura 4.35 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $480 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 8 ciclos de funcionalização com amplificação de $5 \mu\text{m}$.

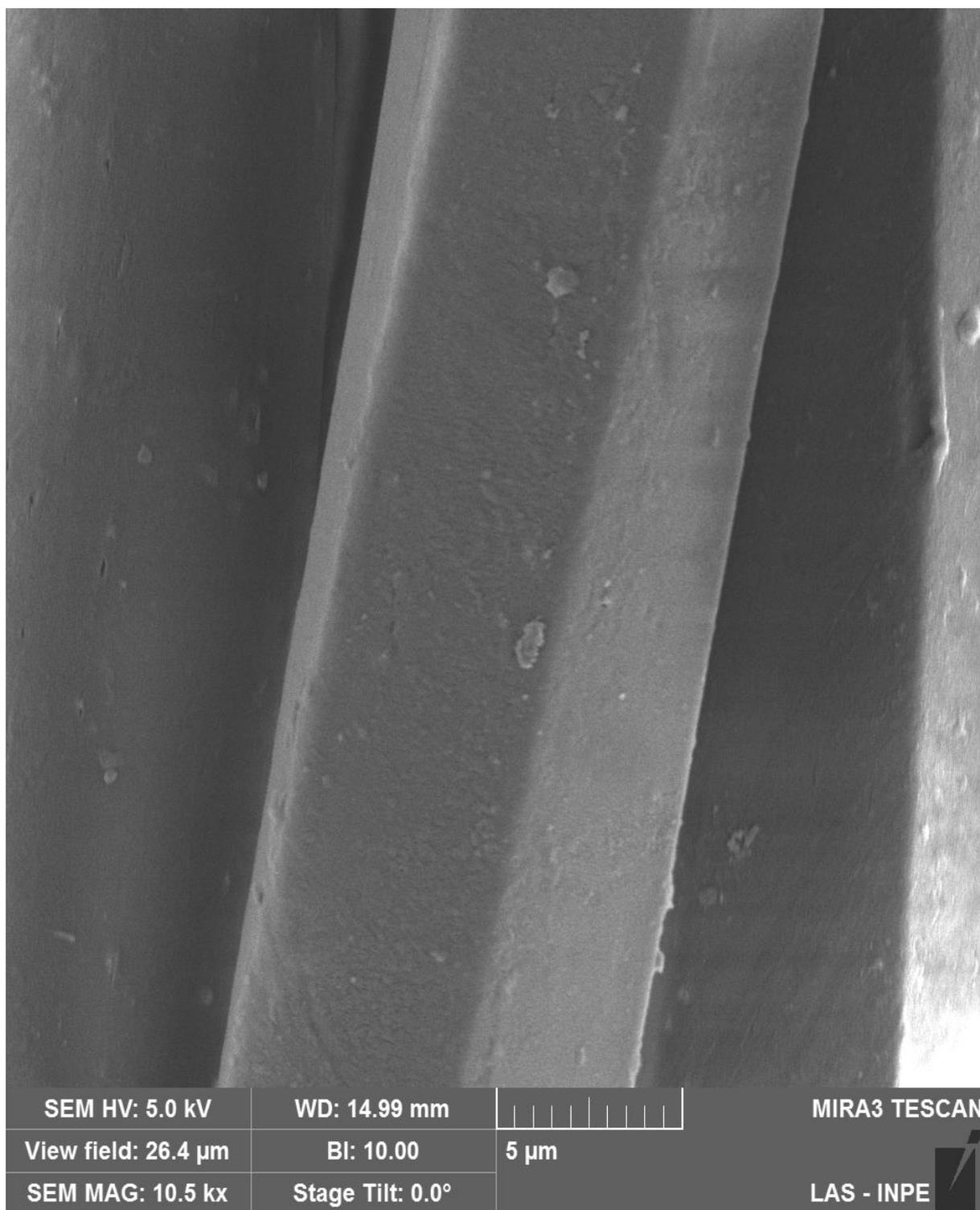


Figura 4.36 – Amostra PSA em argônio com dosagem de $540 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 9 ciclos de funcionalização com amplificação de $5\mu\text{m}$.

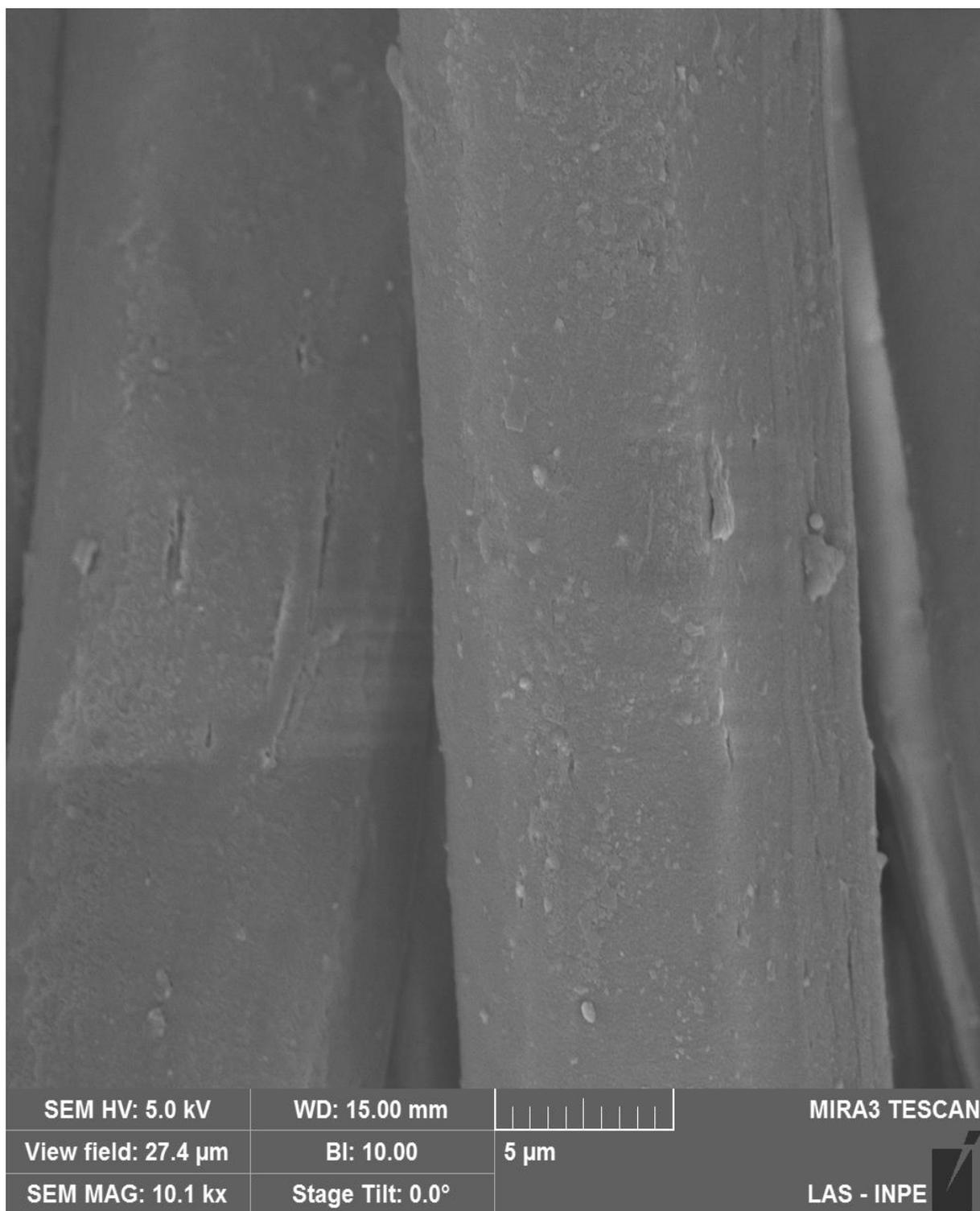


Figura 4.37 - Amostra PSA em argônio com dosagem de $600 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em 10 ciclos de funcionalização com amplificação de $5\mu\text{m}$.

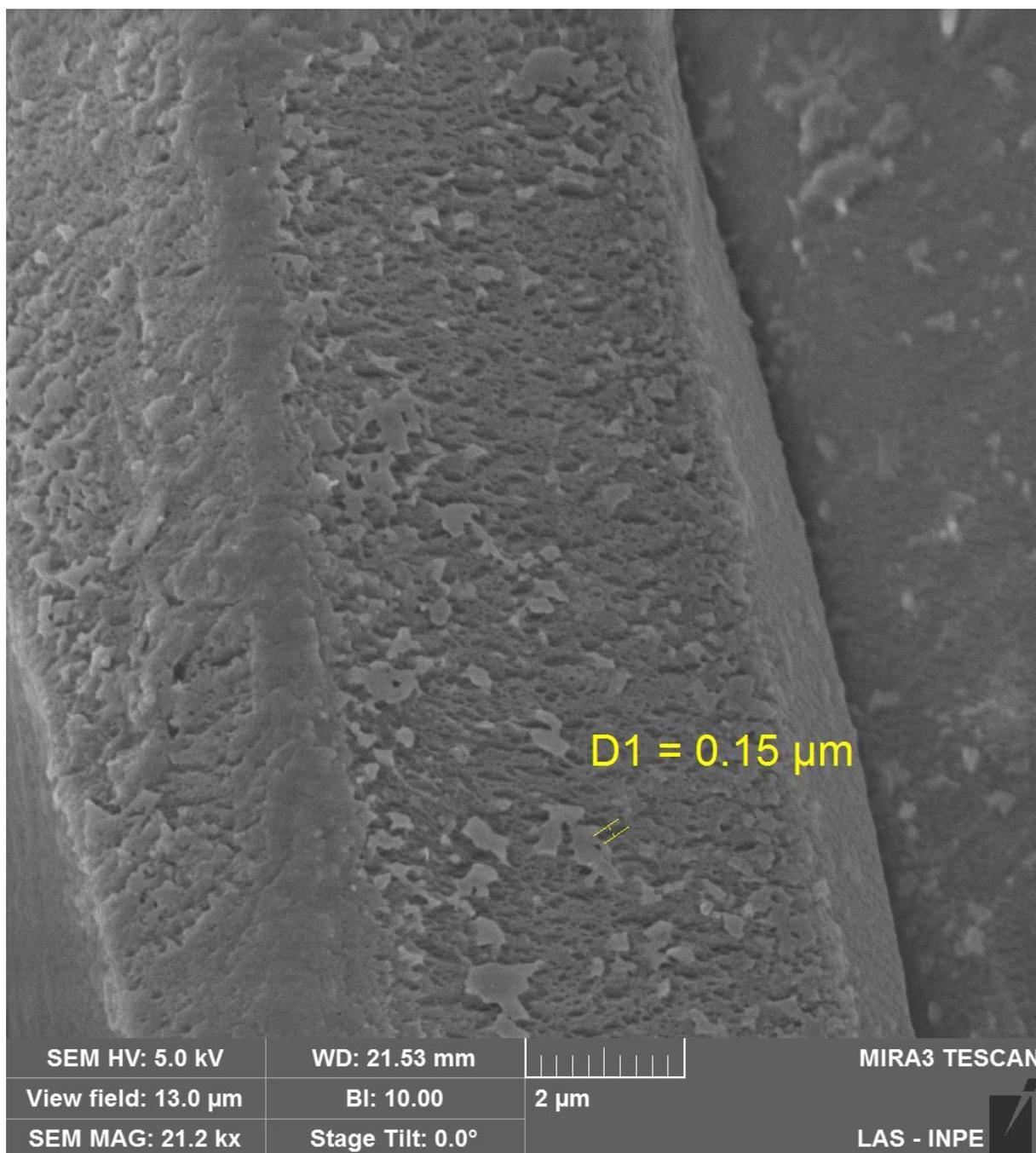


Figura 4.38– Diâmetro da lacuna causada pela mudança morfológica da amostras em PSA argônio com dosagem de $600 \text{ kW} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ em 10 ciclos de funcionalização

Com relação à morfologia das amostras por ciclo de tratamento, a amostra 1 em pressão atmosférica em ar apresenta modificação superficial a partir do segundo ciclo de tratamento, sendo os efeitos da molhabilidade com baixa durabilidade apresentado nos resultados do ângulo de contato aparente. A amostra 2 apresenta modificação superficial em menor magnitude sendo percebida apenas a partir de 8 a 10 ciclos do tratamento. A amostra três por apresentar o mesmo parâmetro de tensão, apresenta modificação quanto à morfologia na amostra tratada por 10 ciclos.

4.2. Análise Química de Superfície dos Tecidos

4.2.1. Espectroscopia de fotoelétrons Excitados por Raios-x e Espectroscopia por Energia Dispersiva

Para o estudo do grau de modificações químicas na superfície dos substratos com uma faixa de profundidade entre 5 e 10 nm, foi utilizada a análise XPS. Com essa técnica, é possível avaliar a oxidação superficial, a porcentagem atômica e o número de nanopartículas na superfície dos tecidos (LI et al., 2016), (OLIVEIRA et al., 2017). A análise EDS foi usada como uma técnica comparativa com uma tensão de aceleração de 5 kV (profundidade atingindo até 0,5 μm) para analisar a oxidação e a porcentagem atômica da superfície para o interior das fibras (GAJDZICKI, 2010), (JOSHI; BHATTACHARYYA; ALI, 2008), (OLIVEIRA et al., 2012). A Figura 4.39 mostra os espectros de XPS das amostras não tratadas e tratadas, e pode ser visto que as amostras PA 6.6 tratadas com plasma DBD usando ar ou argônio têm a maior intensidade de pico de O1s em comparação com a amostra de controle. Foi observada a presença de C, O, N e Si na composição dos tecidos não tratados e tratados com DBD. Consideramos a soma de C, O, N e Si em 100%, ou seja, desprezamos a razão de H nos cálculos.

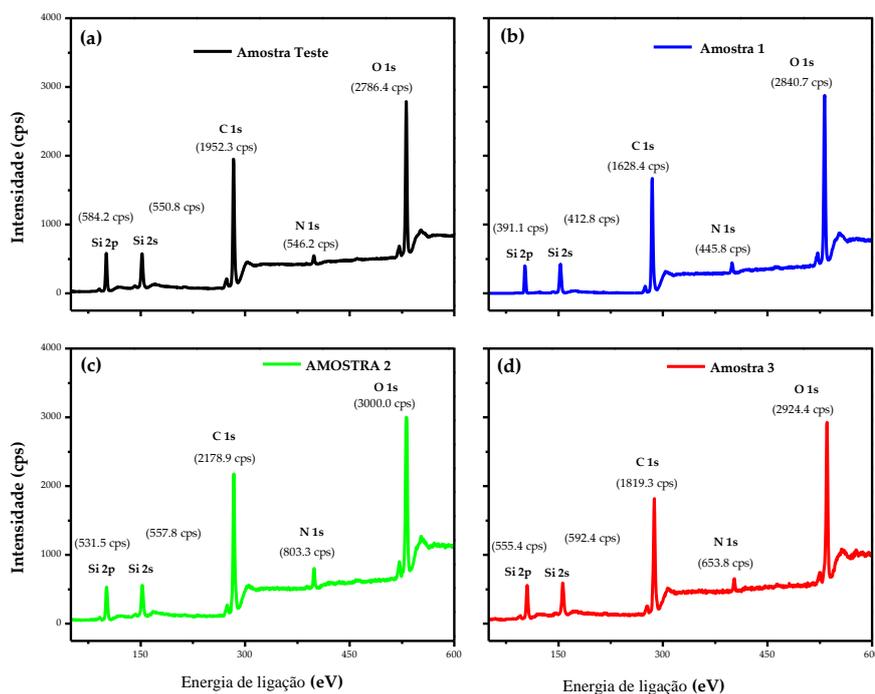


Figura 4.39 – Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) de tecido PA 6.6 puro (a); Tratado com DBD em AP (b); DBD-tratado em SAP usando ar (c); e DBD-tratado em SAP usando argônio (d).

Conforme mostrado na Tabela 4.1, há uma diminuição na porcentagem de carbono após o tratamento com plasma, com a ablação / condicionamento do substrato responsável pela quebra das cadeias poliméricas dos grupos C – H, C – O, C – N e N– H e a subsequente formação de grupos funcionais de oxigênio, aumentando a razão O/C atômica (OLIVEIRA et al., 2017), (FU et al., 2005), (FU et al., 2004). Em todas as amostras após o tratamento com plasma, N(%) diminuiu e Si(%) permaneceu aproximadamente constante.

A análise é feita por um survey scan que mede uma região larga (1100 a 0 eV), chamados de sectro LS (long scan). Então se verifica quais elementos estão presentes e se faz um espectro de melhor resolução em torno dos picos de interesse. Os espectros XPS foram obtidos com um analisador esférico VSW HA-100 e radiação AlK α ($h\nu = 1486,6$ eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com energia de passagem do analisador constante de 44 eV, (que produz uma largura total na metade do máximo (FWHM) largura de linha de 1,6 eV para a linha Au (4f7/2)). A pressão durante as medições foi sempre inferior a 6×10^{-8} mbar. A amostra foi fixada à porta amostra de aço inoxidável com fita condutora de dupla

face e analisada sem preparação adicional. O carregamento de superfície foi corrigido mudando todos os espectros de modo que a linha C1s devido ao carbono adventício esta em 284,6 eV. O ajuste da curva foi realizado usando formas de linha gaussiana e um fundo de Shirley foi subtraído dos dados.

As amostras foram conservadas em placa de petri imediatamente antes da montagem sem nenhuma limpeza ou interferência. Um pedaço do material foi cortado com uma tesoura limpa e foi fixado sobre um suporte de aço inox com fita dupla face de carbono de tal maneira que o suporte não era visível para o analisador. O XPS ilumina 0,5 cm² da amostra, que foi analisada 10 dias após a funcionalização com plasma DBD.

Não se utilizou um canhão de neutralização o sistema deu-se pela geração de raios-X no anodo de Al, isolada da região da amostra por uma janela de Al muito fina, normalmente esta janela fica a alguns milímetros da amostra. Os fótons de raios-X ao passar pelo material da janela geram fotoelétrons de varias energias (lembrando que além da radiação característica temos o Bremsstrahlung). Se a amostra carregar positivamente estes elétrons será atraído para as regiões carregadas assim criando um regime estável de carregamento, que vai deslocar o espectro XPS para energias mais altas. Escolhe-se um pico de referencia para ajustar a intensidade do feixe de elétrons para que o pico fique na energia correta.

Usou-se pass energy de 44 eV em todos os espectros, o passo de energia nos espectros detalhados dependia um pouco do espectro, para isso, usou-se uma largura de varredura de 20 eV com 256 pontos,(0.078 eV de passo), mantendo o passo na faixa de 0.1 a 0.15 eV no máximo. Os espectros têm entre 256 e 512 pontos. No Survey scans 2048 pontos para 1000 eV. O Tempo de acumulação de dados é medido convertendo o sinal analógico que sai do rate meter com um conversor AD e em cada ponto do espectro mede-se 100 conversões. Cada espectro é repetido ate que uma relação sinal ruído especifica seja obtido. O background de cada espectro teve um BG tipo Shirley clássico subtraído (SHIRLEY, 1972).

A forma de linha do XPS é composta por várias contribuições, primeiramente a forma de linha devido a transição eletrônica sendo uma Lorenziana, convoluída com a forma de linha da fonte de raio-X em duas Lorenzianas devido aos decaimentos Kalfa₁ e Kalfa₂ do Al que ficam bem próximos uma da outra e em seguida o conjunto terá que ser convoluído com a função de transferência do analisador que é uma gaussiana. Quando a amostra carrega, temos micro regiões com carregamento ligeiramente diferente, que vão alargar a linha, provavelmente dando um caráter mais gaussiano. Em elementos com linhas bem simétricas aonde o carregamento é relativamente grande, e as larguras de linha acabam sendo relativamente grandes parece que a contribuição gaussiana predomina. O ajuste de

picos multipletos tipo 2p_{3/2} 2p_{1/2} ou 3d_{5/2} 3d_{3/2} a distância entre eles é tabelada e a relação das intensidades só depende do tipo p, d, f. Então ao fazer o fitting se inclui os vínculos garantindo que o resultado tenha sentido físico. O fator de correlação das amostras é igual a 1. Os dados apresentados na Tabela 4.1 mostram concordância entre os valores apresentados pela análise EDS (500 nm) e XPS (5–10 nm), apesar da faixa de profundidade diferente entre as duas técnicas. Os valores de XPS foram estimados através das áreas de pico integradas de C1s, O1s, N1s, Si2p e Si2s. Os espectros de O1s, N1s, Si2p e Si2s não são mostrados neste trabalho.

Tabela 4.1 – Composição atômica e razão obtida por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e análise de XPS.

		Composição Química e Razão Atômica							
Análise	Amostra	C (%)	O (%)	O/C	N (%)	N/C	Si (%)	Si/C	(O+N)/C
EDS	Teste	46.40	39.40	0.85	6.62	0.14	7.58	0.16	0.99
	Amostra 1	33.40	52.80	1.58	3.80	0.13	10.00	0.30	1.69
	Amostra 2	35.05	51.60	1.47	4.06	0.12	9.29	0.27	1.58
	Amostra 3	37.90	48.80	1.29	3.93	0.10	9.37	0.25	1.39
XPS	Teste	52.20	33.13	0.63	5.56	0.11	8.09	0.15	0.74
	Amostra1	31.04	55.95	1.80	3.54	0.11	8.05	0.26	1.92
	Amostra2	32.33	54.37	1.68	3.85	0.12	9.06	0.28	1.80
	Amostra3	34.55	51.93	1.50	3.64	0.11	9.88	0.29	1.61

Vale ressaltar que esse aumento na razão (O + N)/C pode estar relacionado ao aumento da molhabilidade, conforme demonstrado pela análise do ângulo de contato (Figura 4.42). Outro parâmetro relacionado ao maior valor da razão (O + N)/C é o amarelecimento da amostra 1, que, além da rugosidade, pode ser responsável por este comportamento.

A fim de investigar os estados de ligação química na superfície do PA 6.6 original, bem como nas superfícies tratadas com plasma, os espectros XPS de nível central de C1s foram usados e os dados de XPS foram analisados pela divisão de pico, usando Gauss-Equações de Lorentzian (GL) para descrever as energias de pico relacionadas a grupos de ligações químicas (Figura 4.40). Este método consiste em ajustar uma linha de base que foi usada em todos os espectros. Com a ajuda das equações GL, o espectro é dividido em curvas GL que descrevem os diferentes diagramas de energia de grupos específicos. Finalmente,

ajustamos os dados experimentais com um envelope, ou seja, uma soma de todos os diagramas do espectro de energia.

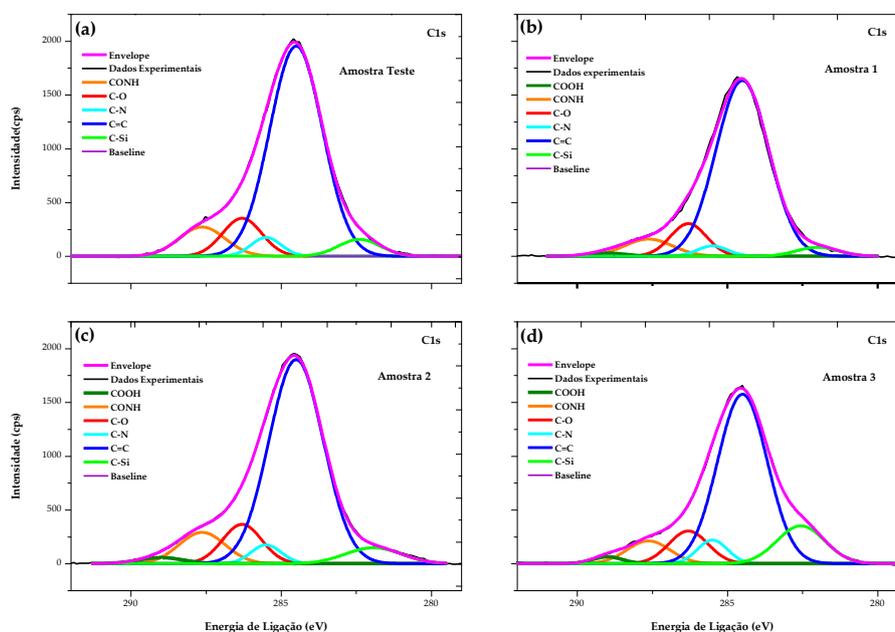


Figura 4.40 – Curvas deconvoluídas de XPS de espectros C1s para as fibras PA 6.6 de controle e tratadas com DBD em AP e SAP: (a) amostra de controle com cinco diagramas de espectro de energia em 287,9, 286,3, 285,5, 284,5 e 282,6 eV, respectivamente, Ligações C = O, C – O, C – N, C = C e C – Si; As amostras (b) 1, (c) 2 e (d) 3 mostram os mesmos cinco espectros de energia com intensidades relativas diferentes, com um novo pico em 288,8 eV relacionado à ligação COOH.

A Figura 4.40 a mostra o espectro C1s do tecido PA 6.6 original, onde o pico proeminente em 284,5 eV está relacionado às ligações C=C e o pico em 285,5 eV corresponde às ligações C–N. Os outros três picos em 282,6 eV, 286,3 eV e 287,9 eV são atribuídos a C–Si, C–O (grupo éter) e C=O (grupo carbonil), respectivamente (LI et al., 2016), (INAGAKI; TASAKA; KAWAI, 1995), (OH; KIM; KIM, 2001), (DONG et al., 2018), (EKTESSABI; HAKAMATA, 2000), (PEZZOTTI et al., 2019). Após o tratamento com plasma, as posições dos picos dos espectros de C1s não mudaram. Apenas as intensidades relativas dos picos foram modificadas. A quantidade relativa específica de

grupos de ligação de carbono é mostrada na Tabela 4.2. No caso da amostra 1 (Figura 4.40b), foi observada uma diminuição nas intensidades relativas de C = O, C – N e C – Si com um consequente aumento nas ligações C = C. Ainda assim, uma nova ligação química aparece com ligeira intensidade em 288,8 eV, correspondendo a ligações COOH. Este novo grupo funcional reflete as alterações em C, N e O conforme mostrado na Tabela 4.2. Esta oxidação está relacionada à hidrofiliabilidade da amostra 1 (LI et al., 2016), (PERAN; ERCEGOVIĆ RAŽIĆ, 2020), (REN et al., 2008), (MASAELI; MORSHED; TAVANAI, 2007), (MEINERS et al., 1998), (WANG; REN; QIU, 2007), (OLIVEIRA et al., 2017).

Tabela 4.2 – A quantidade relativa de grupos de ligações de carbono mostrados nos espectros XPS (o erro dos resultados foi estimado em $\pm 5\%$).

Amostra	Grupos da banda de carbono (%)					
	COOH	C=O	C-O	C-N	C=C	C-Si
Teste	0	8.87	9.80	3.72	73.00	4.61
Amostra1	1.06	6.80	9.69	2.55	76.80	3.10
Amostra 2	1.71	9.13	9.76	3.56	70.21	5.63
Amostra 3	1.54	7.30	9.55	5.30	62.90	13.41

Por outro lado, quando DBD em baixa pressão com ar foi usado (amostra 2, Figura 4.39), foi observada uma diminuição nas ligações C=C e C–N com um aumento nas ligações COOH e C–Si. O aumento na intensidade relativa da ligação COOH está relacionado à hidrofiliabilidade da amostra 2 (LI et al., 2016). Embora não haja evidências, podemos sugerir que o aumento na intensidade relativa da ligação C–Si está relacionado ao efeito do envelhecimento na molhabilidade, ou seja, em comparação com a amostra 1, a amostra 2 retardou o envelhecimento por um dia.

A Figura 4.40d mostra o espectro C1s da amostra 3, e um aumento na intensidade integrada para o espectro de energia C–Si foi observado ao usar plasma de argônio em baixa pressão. A Tabela 4.2 mostra que a quantidade relativa de ligações C–Si aumentou mais de três vezes em relação à amostra controle e, conseqüentemente, há uma diminuição drástica na quantidade relativa de ligações C=C. Como mencionado anteriormente, este comportamento das ligações superficiais pode estar relacionado ao efeito do envelhecimento na molhabilidade, então podemos assumir que a amostra 3 atingiu o tempo mais longo no estado hidrofílico devido ao aumento na quantidade relativa das ligações C–Si causado pelo tratamento com plasma de argônio. Embora o plasma de argônio tenha uma química inerte,

ele promoveu a oxidação no tecido PA 6.6 da mesma forma que o plasma de ar, conforme mostrado na Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

Portanto, ambas as químicas do plasma quebram as ligações de carbono da superfície original e promovem a formação de ligações duplas de hidroxila, carboxila e carbono que melhoram a hidrofiliabilidade dos tecidos (LI et al., 2016), (OLIVEIRA et al., 2017), (PEZZOTTI et al., 2019). É importante ressaltar que a remoção de impurezas na superfície promovida pelo tratamento com plasma é responsável pelo aumento da energia superficial e, conseqüentemente, pelo aumento da hidrofiliabilidade (ABD JELIL, 2015).

4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A amostra teste e as amostras tratadas 1, 2, 3 foram caracterizadas pela técnica de FTIR a fim de explicar esta fenomenologia observada. Conforme mostrado na Figura 4.41, os espectros de FTIR das amostras tratadas nos três parâmetros do processo em comparação com a amostra teste são comparativamente semelhantes, com ligeira variação nos picos relacionados às características do PA 6.6.

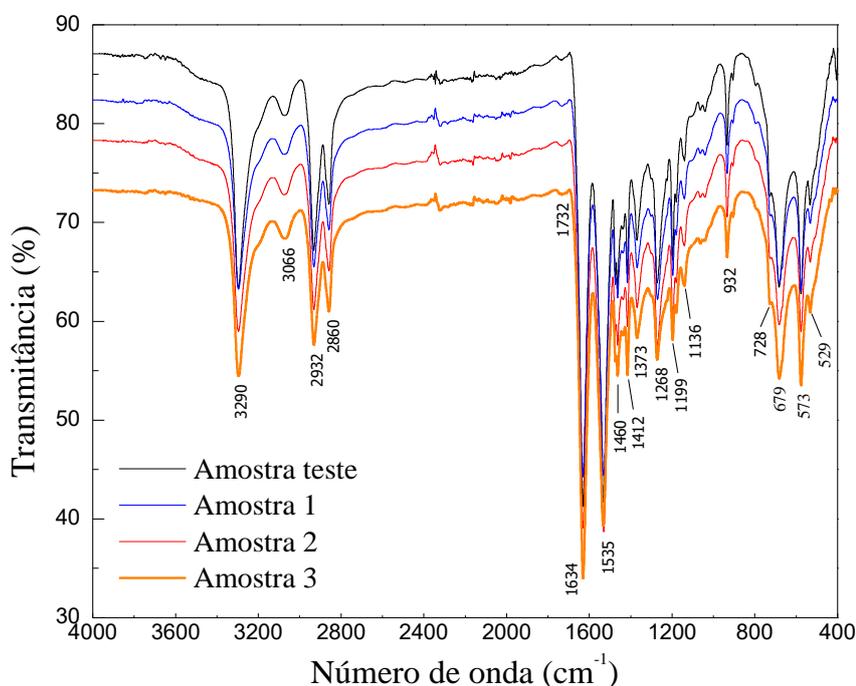


Figura 4.41 – Espectros de FTIR das amostras não tratadas e tratadas com DBD.

Como a profundidade de alcance varia entre 0,5 μm (4000 cm^{-1}) e 5,0 μm (400 cm^{-1}), a técnica FTIR torna-se uma excelente ferramenta para entender e verificar possíveis alterações químicas nas camadas internas das fibras PA 6.6. A Figura 4.41 mostra as bandas relacionadas às ligações internas da PA 6.6 teste, um comportamento que se repete para todas as amostras tratadas com DBD. As primeiras bandas associadas a PA 6.6 são as ligações N–H em 3290 , 1460 e 750 cm^{-1} atribuídas às vibrações de alongamento, deformação e flexão (MAILLO et al., 2005). Bandas relacionadas às ligações CH do CH_2 (vibrações de alongamento) e CH_3 grupos (vibração de flexão) em grupos terminais das cadeias PA 6.6 aparecem em 2860 e 2932 cm^{-1} (VASANTHAN; SALEM, 2001). As vibrações de alongamento relacionadas às ligações C=O podem ser observadas em torno de 1732 cm^{-1} (PANDEY; THEAGARAJAN, 1997). Em 1634 , 1535 e 1373 cm^{-1} , há alongamento, deformação assimétrica e flexão em relação aos grupos amida NH, respectivamente (TUŠEK et al., 2001). Entre 1000 – 1300 cm^{-1} , foram observadas bandas correspondentes ao grupo amida N-mono-substituída da cadeia PA 6.6 das ligações CN da amida (LEVCHIK; COSTA; CAMINO, 1992). As bandas localizadas em torno de 1140 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração simétrica de curvatura de CO-CH combinada com a torção de CH_2 (AHLBLAD et al., 1997). Bandas em 932 e 679 cm^{-1} foram associadas às vibrações de alongamento e flexão das conexões C-C, e o grupo a 573 cm^{-1} podem ser atribuídos à flexão O = C-N (REN et al., 2008). As bandas em 936 e 1140 cm^{-1} foram associadas às estruturas cristalina e amorfa de PA 6.6, respectivamente (VASANTHAN, 2003).

Portanto, conforme observado nos espectros de FTIR, há uma ligeira mudança na intensidade de transmitância dos picos mencionados acima. Esse comportamento mostra que o encolhimento da fibra está relacionado à modificação da superfície e não a mudanças nas ligações químicas da parte interna da fibra. Essa afirmação está em ressonância com a literatura, que demonstra que a influência dos fótons nos têxteis de poliamida pode atingir uma profundidade de várias dezenas de nanômetros. Para outras partículas, essa interação é limitada abaixo de 10 nm (BUYLE, 2009), (WANG; DU; QIU, 2011), (WANG; REN; QIU, 2007).

O FTIR fornece informações referentes a possíveis modificações relacionadas à estrutura molecular por meio de vibrações moleculares excitadas. Neste sentido as modificações ocasionadas na superfície da PA 6.6 na parte estrutural da molécula são observadas em relação às ligações químicas indicadas em cada pico característico (SHANAK et al., 2014).

4.3. Análise de molhabilidade: Ângulo de Contato Aparente

A molhabilidade/hidrofilicidade dos tecidos PA 6.6 foi analisada medindo o ângulo de contato aparente. Todas as análises foram realizadas em dois pontos secos nas peças de tecido e repetidas nas amostras duplicadas, onde o erro foi de $\pm 0,5^\circ$ para todas as amostras. A Figura 4.42 mostra os dados do ângulo de contato aparente coletados durante os primeiros segundos de contato da gota d'água com a superfície do PA 6.6 e ao longo de oito dias. O valor inicial do ângulo de contato da amostra de controle foi $(115,0 \pm 0,5)^\circ$, o que demonstra a natureza hidrofóbica do tecido PA 6.6. Após a aplicação do DBD plasma em pressão atmosférica, o ângulo de contato obtido foi de 0° , evidenciando a absorção instantânea da gota d'água. De acordo com (OLIVEIRA et al., 2017), esse comportamento ocorreu com os tecidos PA 6.6 expostos a dosagens de plasma de $3000 \text{ W}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ a $600 \text{ kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$. O plasma DBD foi gerado em uma máquina de protótipo semi industrial à pressão atmosférica. Eles sugeriram que as mudanças de superfície do PA 6.6 foram ativadas pelo plasma aplicado, o que aumentou a taxa de adsorção de água para a faixa de dosagens de plasma investigada. Em nosso caso, a dosagem do plasma foi de $3000 \text{ W}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ em condição de pressão atmosférica.

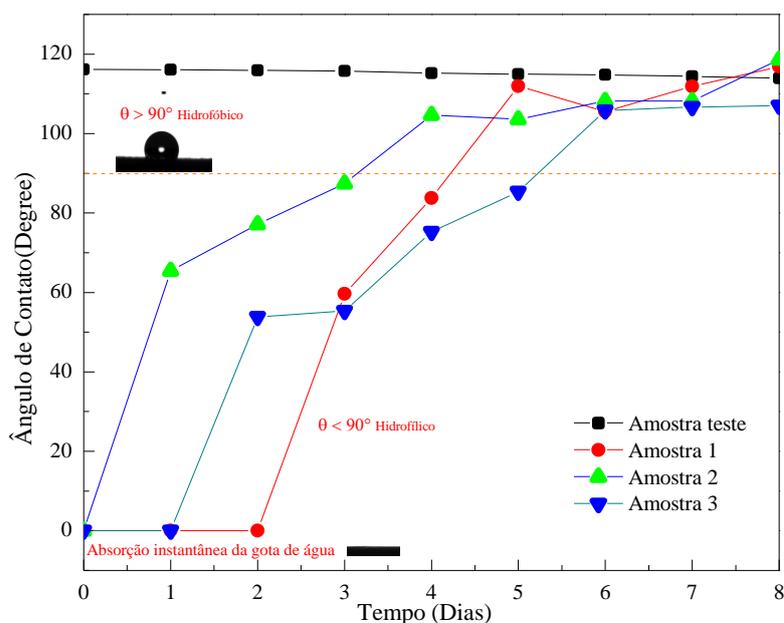


Figura 4.42 – Ângulo de contato aparente da amostra de controle e das amostras 1, 2 e 3 medidos logo após o tratamento com plasma DBD e por oito dias após o tratamento. Todas as

análises foram realizadas em pontos secos das peças e repetidas em amostras duplicadas, onde a barra de erro é de $\pm 0,5$ graus (não mostrado no gráfico).

Investigamos o tratamento com DBD subatmosférica com uma dosagem do plasma de $3000\text{kW}\cdot\text{min}\cdot\text{m}^{-2}$ para plasma em pressão atmosférica em ar, permitindo obter um ângulo de contato aparente de 0° , mostrando assim a adsorção instantânea da gota d'água. Quando o plasma de argônio em pressão subatmosférica foi usado, a adsorção imediata também foi observada. O tempo médio de adsorção da gota d'água para o controle da amostra foi de $(65 \pm 7)\text{s}$, validando a natureza hidrofóbica da fibra PA 6.6. Após ambos os tratamentos com plasma usando fontes de gás ar ou argônio, houve uma diminuição no tempo médio de adsorção para $(3,0 \pm 0,2)\text{s}$ para amostra tratada em pressão atmosférica, $(4,5 \pm 0,3)\text{s}$ para amostra tratada em baixa pressão e $(2,8 \pm 0,2)\text{s}$ para amostra tratada em baixa pressão com argônio. Este comportamento indica uma mudança de superfície funcional em todos os casos após o tratamento com plasma, mudando a natureza do PA 6.6 de hidrofóbico para hidrofílico. Portanto, imediatamente após o tratamento com DBD, independentemente da fonte de gás usada (ar ou argônio) ou pressão do gás, a hidrofiliabilidade é alcançada nas dosagens de plasma investigadas. Resultados de molhabilidade semelhantes foram relatados para materiais naturais e sintéticos (ZHANG; WANG, 2015), (ELABID et al., 2016), (OLIVEIRA; ZILLE; SOUTO, 2014), sendo o plasma DBD essencial para esta alteração, devido ao aumento da energia superficial, limpeza superficial e alteração das ligações químicas superficiais que melhoram a hidrofiliabilidade dos têxteis (MOLINA et al., 2013), (ABD JELIL, 2015), (DE SOUZA et al., 2020), (OLIVEIRA et al., 2017), (OLIVEIRA; ZILLE; SOUTO, 2014), (OLIVEIRA et al., 2013).

Além do ângulo de contato aparente inicial, o efeito do envelhecimento na modificação da superfície ao longo do tempo foi estudado (primeira parte do teste de envelhecimento). O estudo de envelhecimento foi realizado em tecido PA 6.6 antes (amostra controle) e após a exposição ao plasma DBD (amostras 1, 2 e 3) usando medições de ângulo de contato aparente. A molhabilidade de cada amostra foi medida dia a dia durante 8 dias, para validar os efeitos de estabilidade gerados pelo tratamento de plasma não térmico. A Figura 4.42 mostra o impacto das dosagens de plasma PA e PSA no tecido PA 6.6 por meio do estudo temporal do ângulo de contato aparente de uma gota de água deionizada. As amostras originais de PA 6.6 obtiveram um ângulo de contato de 115 a 120° ao longo de oito dias de envelhecimento. A amostra 1, nos primeiros quatro dias após o tratamento, apresentou

hidrofilicidade ($\theta < 90^\circ$), com alteração crítica a partir do quarto dia do ângulo de contato aparente. Nos primeiros dois dias ocorreram adsorção total de água (0°) e a amostra 1 tornou-se hidrofóbica no quarto dia. A amostra 2, nos primeiros três dias após o tratamento, apresentou comportamento de hidrofilicidade ($\theta < 90^\circ$), com mudança crítica no ângulo de contato aparente ($(65 \pm 4)^\circ$, $(77 \pm 5)^\circ$, e $(87 \pm 3)^\circ$). No quarto dia, um ângulo de contato aparente com um valor de $(105 \pm 7)^\circ$ tornou-se hidrofóbico ($\theta > 90^\circ$) e atingiu o valor da amostra não tratada (120°) no oitavo dia. Esses resultados corroboram as imagens FE-SEM, que apresentaram maior ablação/condicionamento na amostra 1 tratada em pressão atmosférica. Consequentemente, o aumento na rugosidade da superfície contribuiu para alterar e manter a hidrofilicidade dos tecidos PA 6.6 por mais tempo (BORCIA; ANDERSON; BROWN, 2006), (PAPPAS et al., 2006a). Em comparação, a amostra 2 teve um aumento maior no efeito do envelhecimento devido à baixa dosagem do plasma (reduzida em cinco vezes). Portanto, para a mesma química de plasma (fonte de ar), houve funcionalização da superfície do tecido com mais eficiência do que em pressão atmosférica.

A amostra 3 foi tratada com plasma de argônio em baixa pressão, e nos primeiros cinco dias após o tratamento apresentou hidrofilicidade e tornou-se hidrofóbica no sexto dia. Este resultado mostra melhor funcionalização usando argônio em comparação às amostras tratadas em pressão atmosférica e em baixa pressão, sugerindo que a química do plasma de argônio é mais eficiente do que o plasma de ar. Karahan e Özdoğan atribuíram a funcionalização melhorada e a rugosidade mais significativa e, subseqüentemente, melhor molhabilidade ao efeito de corrosão significativo do plasma de argônio (KARAHAN; ÖZDOĞAN, 2008).

A perda de hidrofilicidade obtida durante o tratamento com plasma (efeito do envelhecimento) está documentada na literatura, sendo dependente do armazenamento, temperatura e condições ambientais (NAKAMATSU et al., 1999), (VAN DER MEI et al., 1991). O comportamento dinâmico das ligações químicas na superfície do polímero, a contaminação da superfície e a dissociação das moléculas de gás pelo plasma, gerando radicais reativos, são as hipóteses dominantes para o efeito do envelhecimento causado pelo tratamento não térmico de plasma (CANAL et al., 2004), (FEITOR et al., 2015).

Após a aplicação do plasma as amostras apresentaram ângulo de contato igual a zero devido sua alta hidrofilicidade, não sendo medido pelo software, apenas sendo aferido em forma de vídeo instantâneo. As figuras 23-25 ilustram a interação da gota de água deionizada sobre a superfície de PA 6.6 comparando a amostra padrão com as amostras funcionalizadas a plasma.

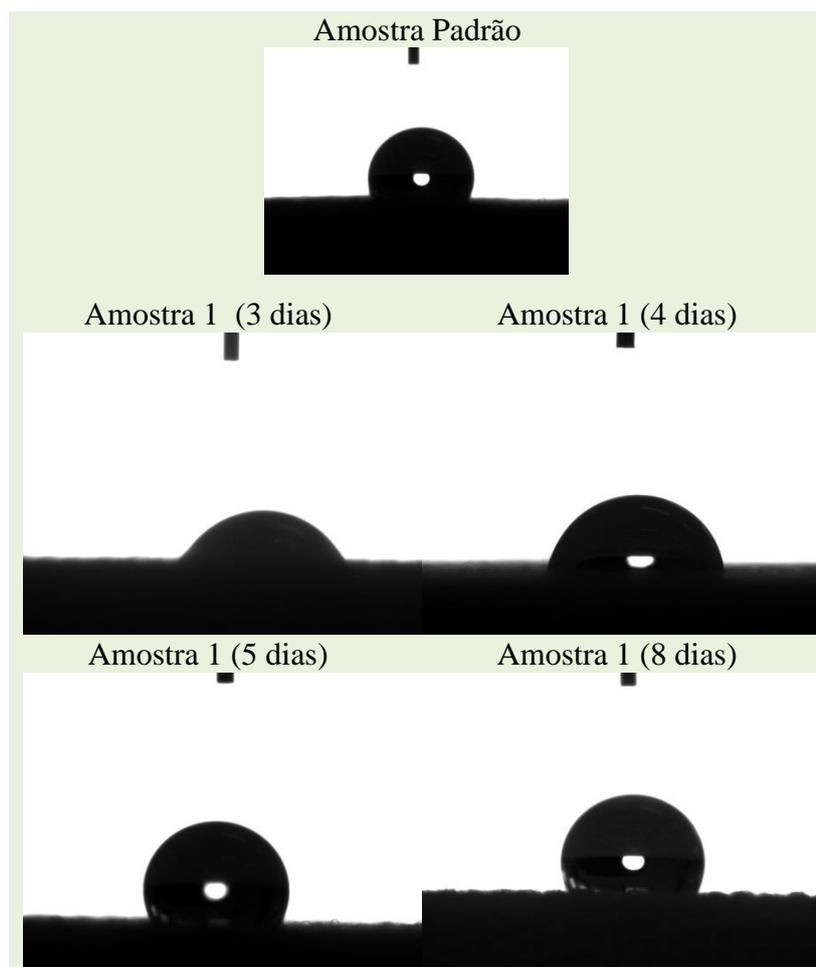
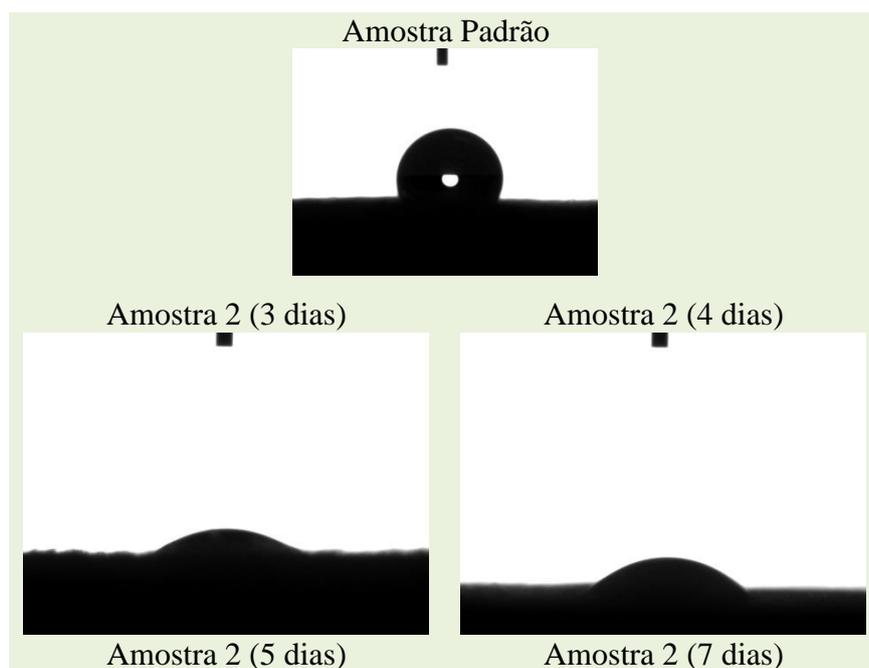


Figura 4.43 – Gota de água deionizada em contato com a superfície de PA 6.6 da amostra 1 até 8 dias após o tratamento.



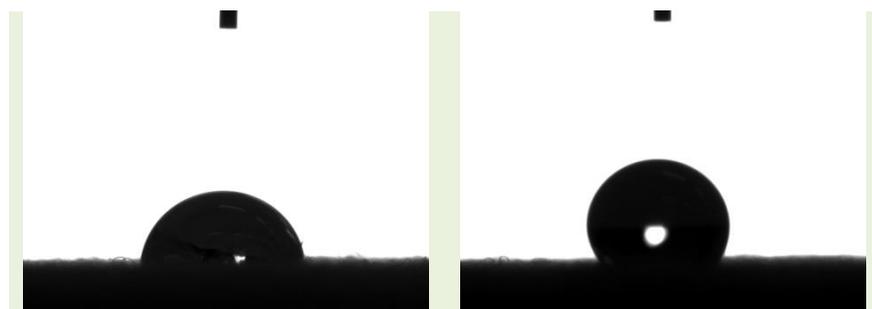


Figura 4.44 – Gota de água deionizada em contato com a superfície de PA 6.6 da amostra 2 até 7 dias após o tratamento.

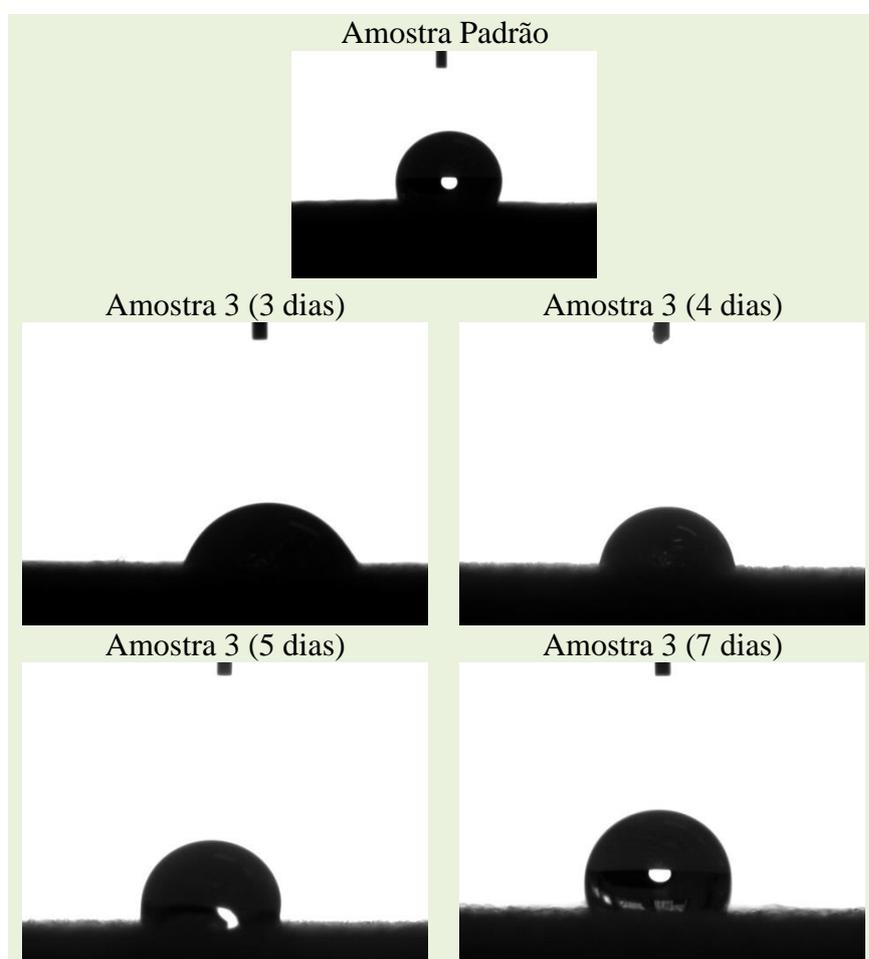


Figura 4.45 – Gota de água deionizada em contato com a superfície de PA 6.6 da amostra 3 até 7 dias após o tratamento.

As amostras apresentam um comportamento super-hidrofílico logo após o tratamento, absorvendo instantaneamente a gota de água deionizada sobre a superfície do material, caracterizando alta molhabilidade. Ao longo da diminuição da dosagem do plasma a amostra começa assumir suas características iniciais voltando ao ângulo de contato aparente análogo

ao da amostra sem tratamento. A Figura 4.46 indica a medida do ângulo de contato aparente logo após a aplicação de plasma sobre a PA 6.6 nos três parâmetros.

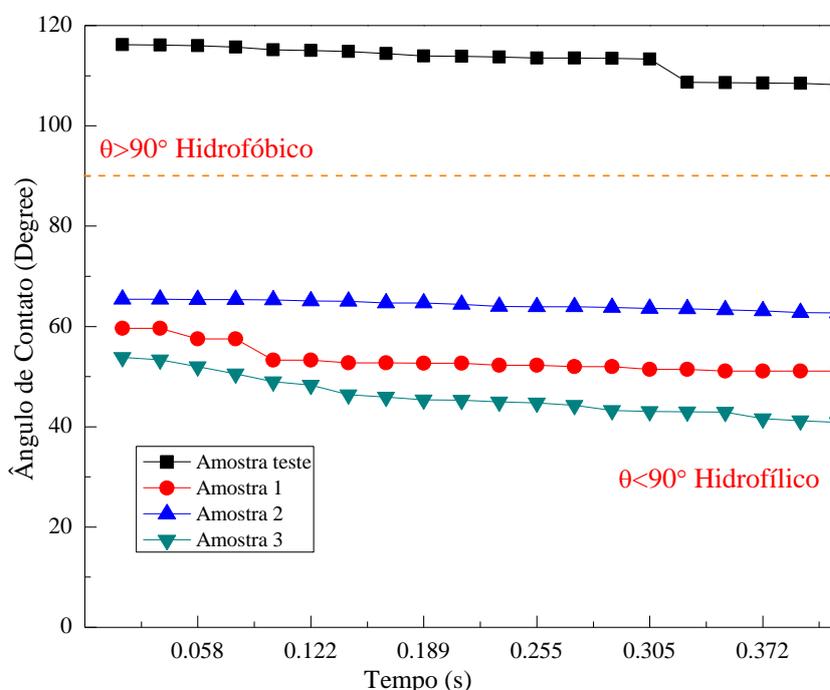


Figura 4.46 – Análise do ângulo de contato aparente, relacionando amostra teste em comparação com as amostras as três amostras funcionalizadas a plasma.

Os parâmetros de tratamento apresentam ângulo de contato aparente igual à zero, imediatamente após o tratamento, não sendo identificado pelo software. A amostra 2 e 3 começam a aumentar seu ângulo de contato a partir de 72 horas e 48 horas respectivamente após o tratamento. A amostra 2 apresenta aumento de ângulo de contato a partir de 24 horas após o tratamento, sendo este aumentado gradativamente ao longo dos dias, no qual a amostra torna-se hidrofóbica com absorção total em até 16 minutos de vazão da gota sobre o tecido. A amostra 3 é considerada a amostra com melhor eficiência, mesmo apresentando modificação de ângulo de contato dinâmico inicial após 48h, esta mantém um aumento e pequena quantidade no processo de absorção, tendo maior durabilidade no tratamento. O tratamento a plasma causou modificações a superfície do material com relação à molhabilidade, a Figura 4.46 indica diminuição do ângulo de contato em todas as amostras tratadas.

A análise do ângulo de contato aparente leva em consideração a velocidade da queda antes do impacto com a superfície, tensão superficial, viscosidade do fluido, rugosidade da

superfície. Verifica-se quando a gota se espalha, dissipando a linha de contato com a superfície durante a propagação. A viscosidade do fluido é modificada pela alteração da tensão superficial que afeta o ângulo de contato de equilíbrio que é a relação das forças que agem sobre a superfície e a tensão de queda da gota, portanto o ângulo de contato dinâmico é influenciado pela viscosidade e molhabilidade da superfície (VADILLO et al., 2009). Neste sentido as amostras após aplicação do plasma sofrem modificações superficiais que modificam as propriedades relacionadas à molhabilidade e absorção das camadas da fibra do tecido.

Os resultados indicam que a maior exposição ao plasma aumenta o tempo de absorção e o efeito da molhabilidade, promovendo maior espalhamento do líquido sobre a superfície do tecido. Esta melhoria de absorção pelo têxtil pode ser indicada pela incorporação de grupos polares e geração de radicais livres à superfície do tecido após a ativação com plasma (DOJČINOVIĆ et al., 2011).

A comparação das amostras tratadas e teste apresentam diminuição progressiva nas medidas do ângulo de contato aparente, que aponta para uma superfície hidrofílica. O tratamento apresenta melhor resultado nas amostras a partir de 5 ciclos de aplicação da descarga.

4.4. Análise Morfológica de Superfície: Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM)

As imagens FE-SEM das amostras 1, 2, 3 foram analisadas em três ampliações de imagem diferentes, que mostram uma mudança na topografia dos tecidos tratados por plasma de ar em pressão atmosférica e em baixa pressão e plasma de argônio em baixa pressão. Essa mudança na morfologia das amostras tratadas com plasma foi comparada com base na amostra controle (mostradas nas Figura 4.47, Figura 4.48 e Figura 4.49). Três magnitudes diferentes foram usadas para verificar o entrelaçamento característico da amostra, o layout da fibra e as mudanças causadas pelo plasma em sua superfície. A amostra em pressão atmosférica analisada em 100 μm de magnitude apresenta uma maior ablação na superfície das fibras e uma gravação não uniforme de tamanho submicron induzida por plasma DBD na estrutura da superfície da fibra PA 6.6 é mostrada. Conforme mostrado na literatura, este ataque é causado por espécies altamente energéticas e reativas do plasma em pressão atmosférica (ABD JELIL, 2015) que aumentam a rugosidade da superfície e mudam a natureza hidrofóbica do PA 6.6 para hidrofílico (XI et al., 2008) (BORCIA; ANDERSON;

BROWN, 2006), (PAPPAS et al., 2006b), (TITOV et al., 2002). Vale ressaltar que, além do efeito de corrosão, pode haver uma quebra nas cadeias das moléculas de PA 6.6 gerando novos grupos funcionais ou reorganizando os grupos poliméricos existentes (SMIRNOV; RYBKIN; KHOLODKOV, 2002). Observaram-se modificações da rugosidade em aspectos superficial da fibra, na qual proporciona um aumento da molhabilidade e a aderência do material em todas as amostras tratadas com plasma nos três parâmetros (BISWAS et al., 2012). A comparação da amostra teste e as amostras tratadas nas seguintes magnificações 500 μ m, 100 μ m e 5 μ m são apresentadas a baixo.



Figura 4.47 Amostra teste em 500 μ m de amplificação.

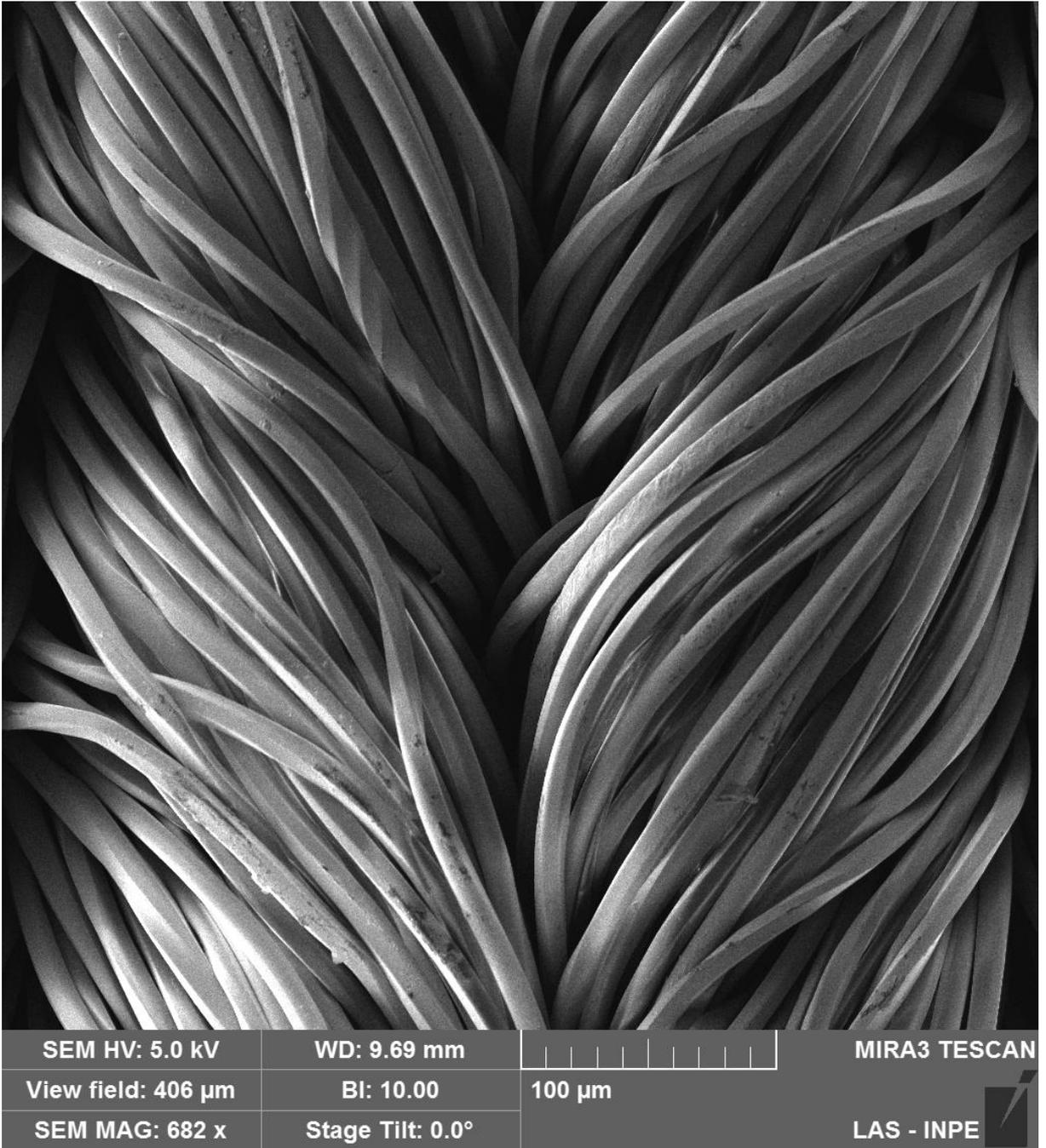


Figura 4.48 Amostra teste em 100 μm de amplificação.

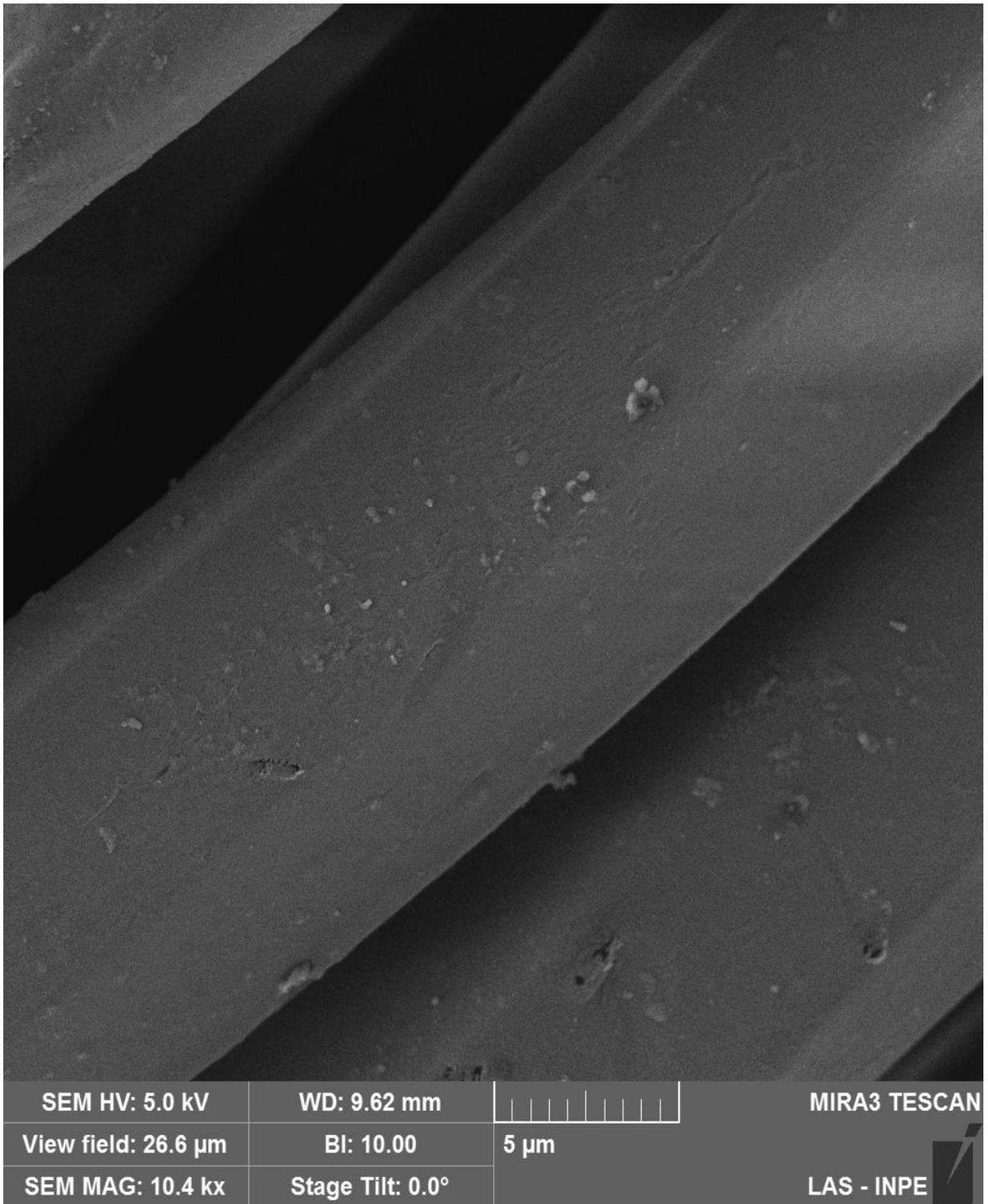


Figura 4.49 - Amostra teste em 5 μm de amplificação.



Figura 4.50 Amostra 1 PA em ar em 500 µm de amplificação.

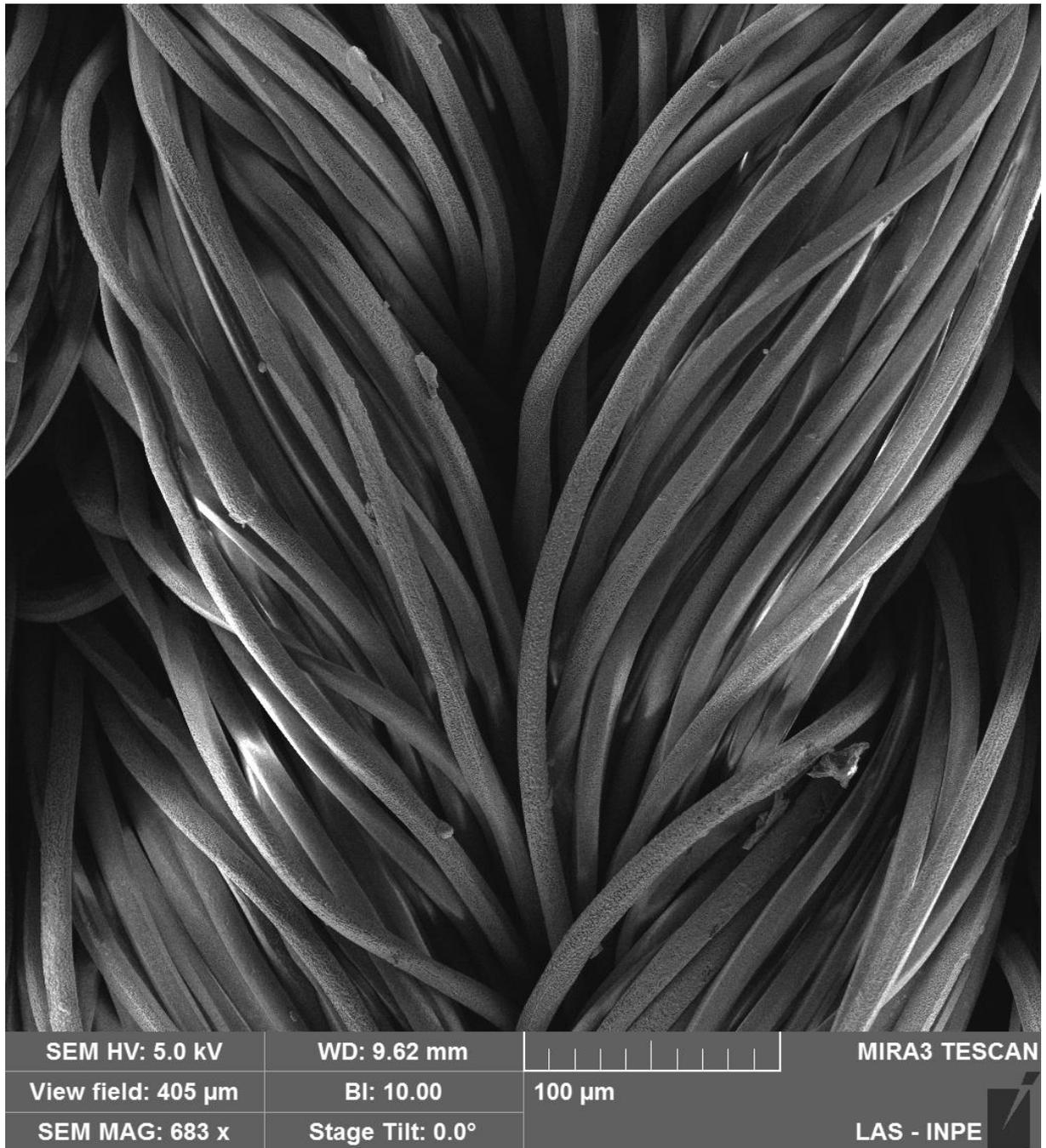


Figura 4.51 Amostra 1 PA em ar em 100 μm de amplificação.

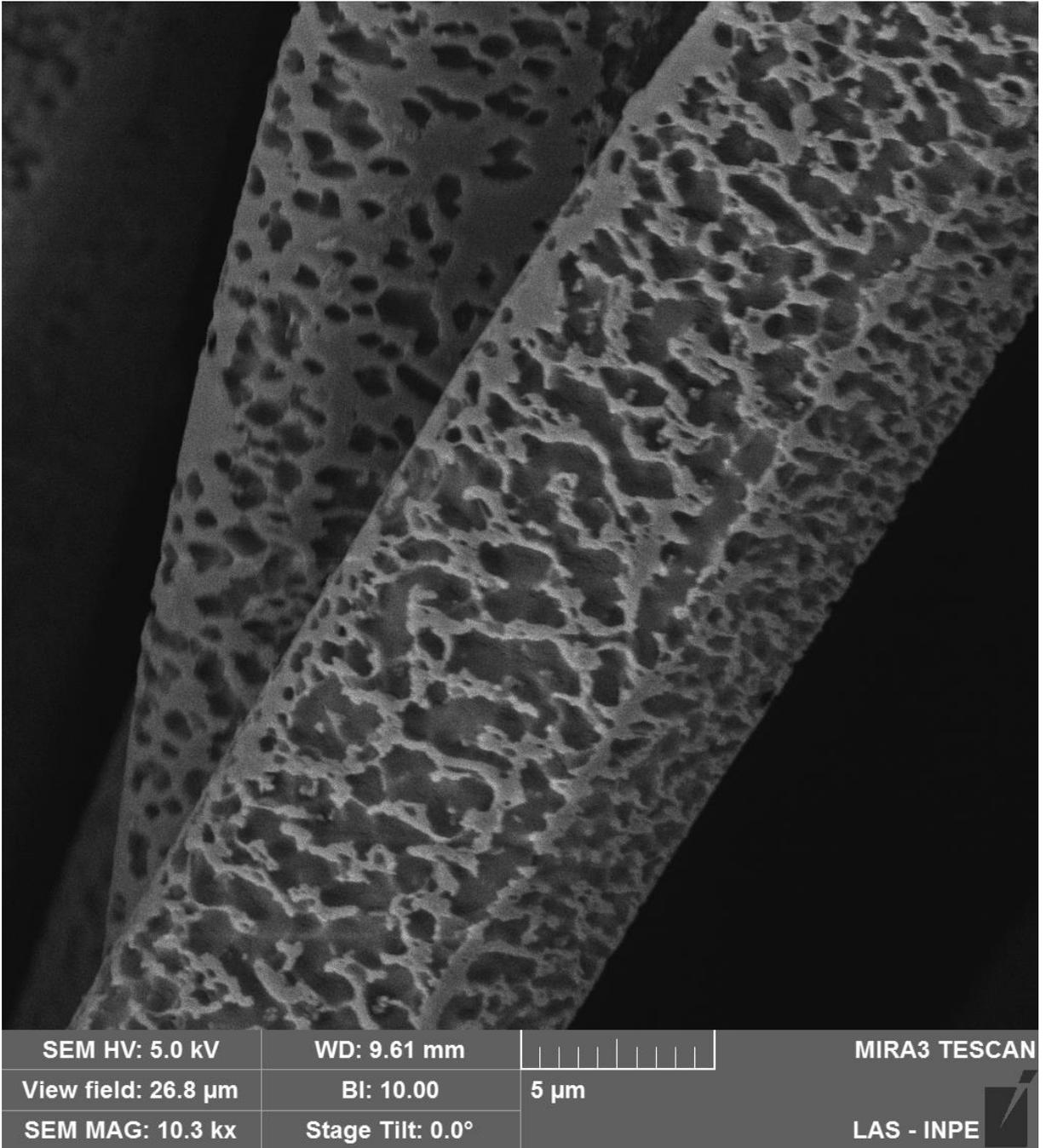


Figura 4.52 Amostra 1 PA em ar em 5 μm de amplificação.

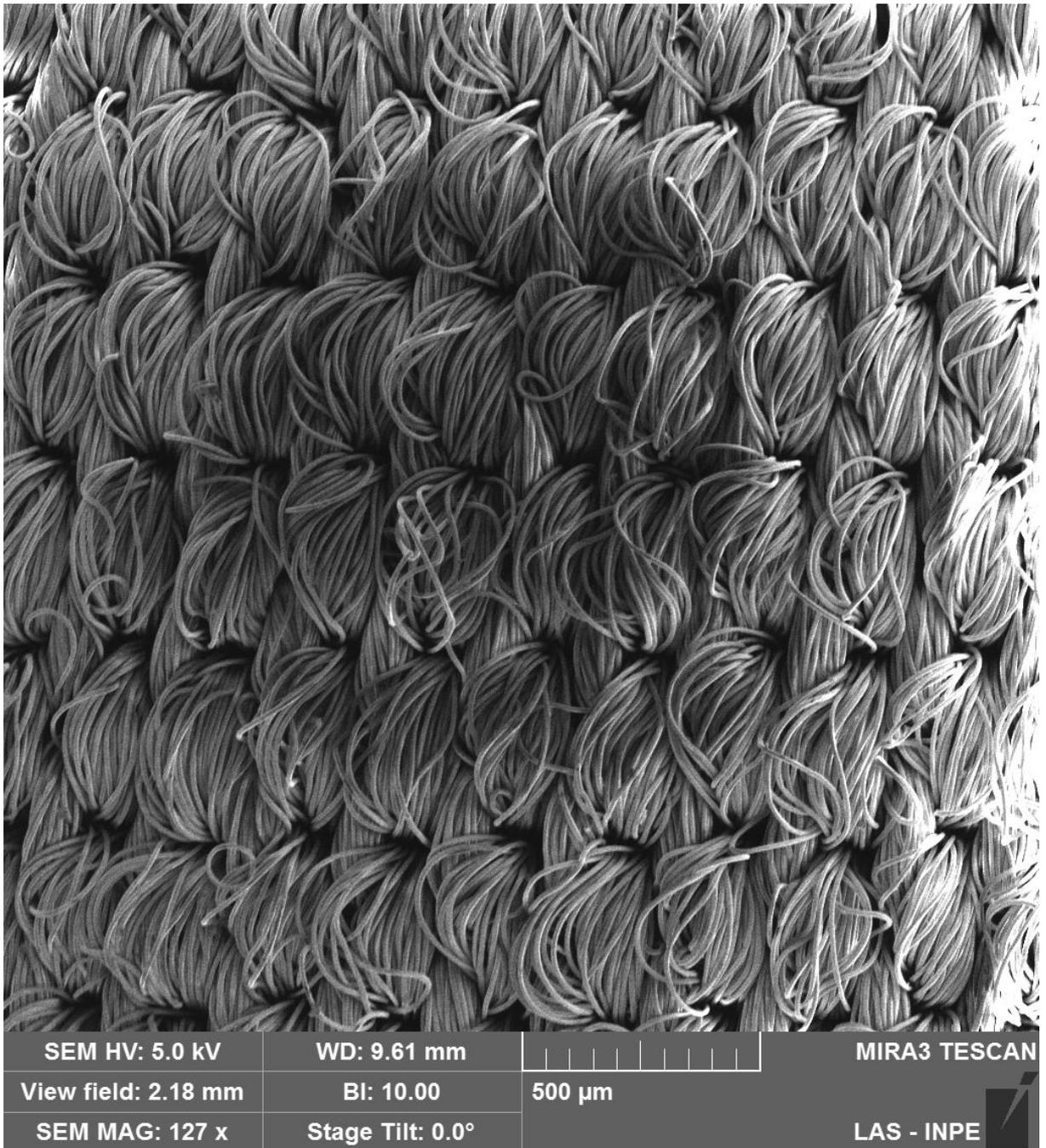


Figura 4.53 Amostra 2 PSA em ar em 500 μm de amplificação.

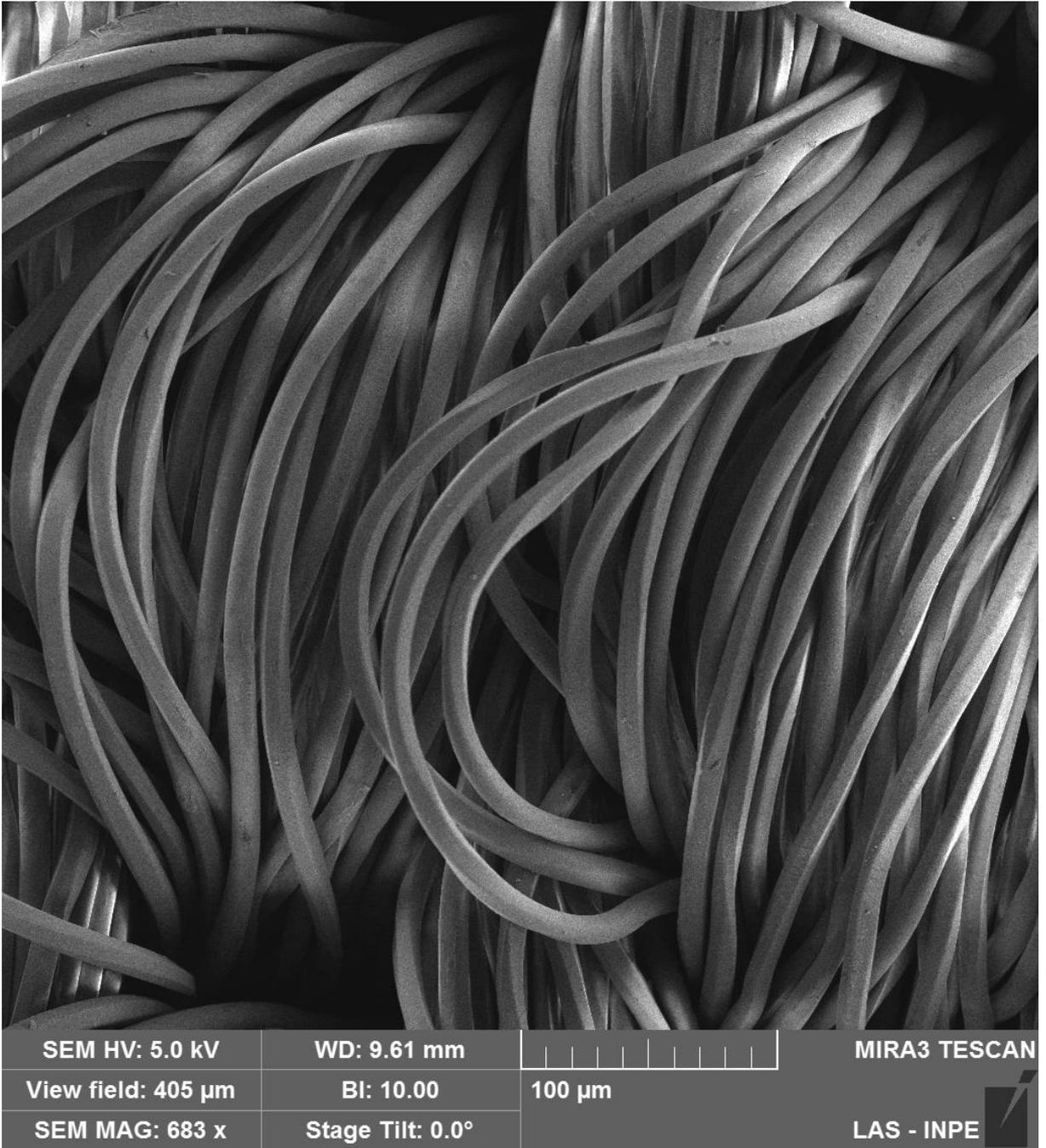


Figura 4.54 Amostra 2 PSA em ar em 100 μm de amplificação.

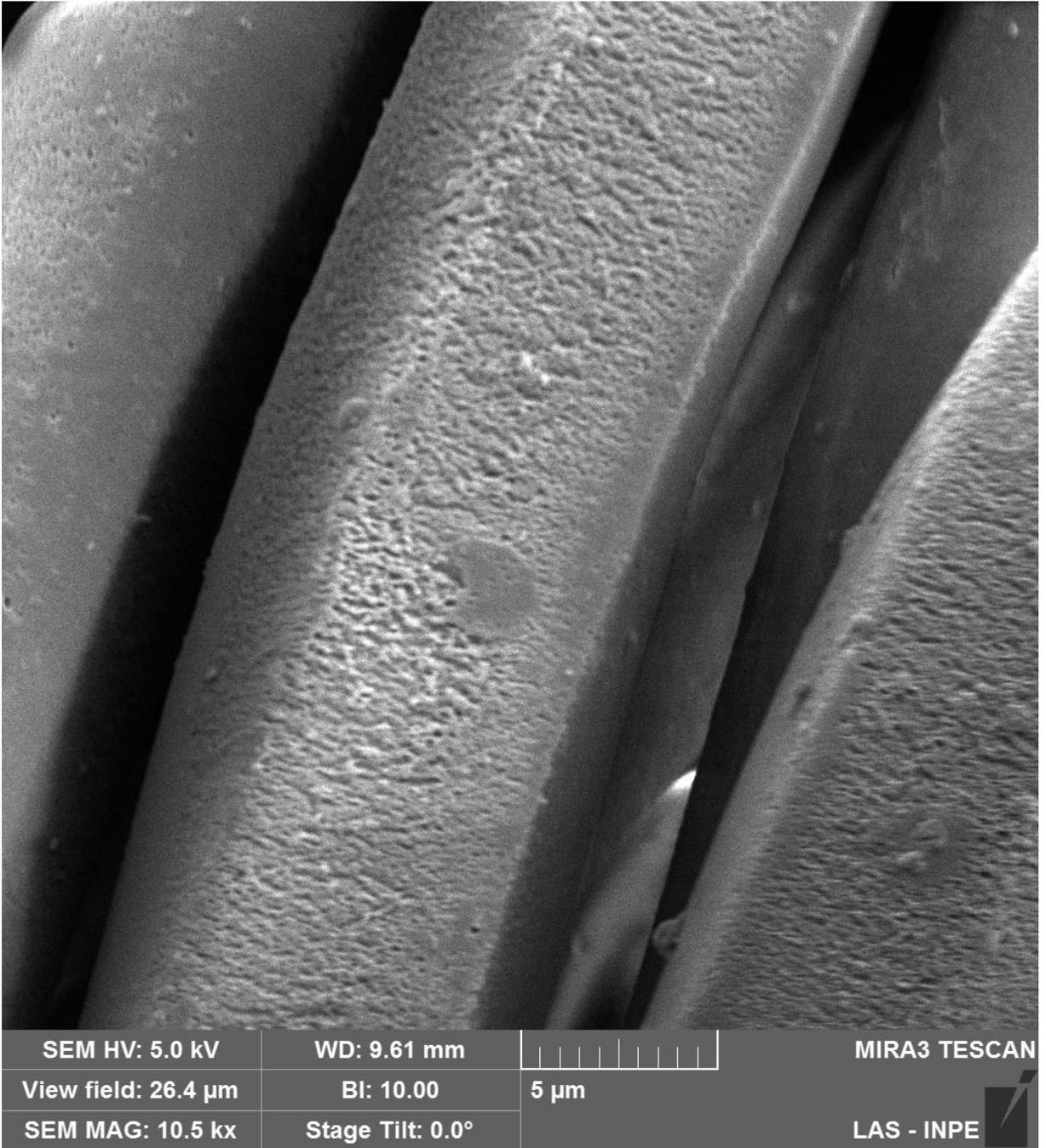


Figura 4.55 Amostra 2 PSA em ar em 5 μm de amplificação.



Figura 4.56 Amostra 3 PSA em argônio em 500 μm de amplificação.

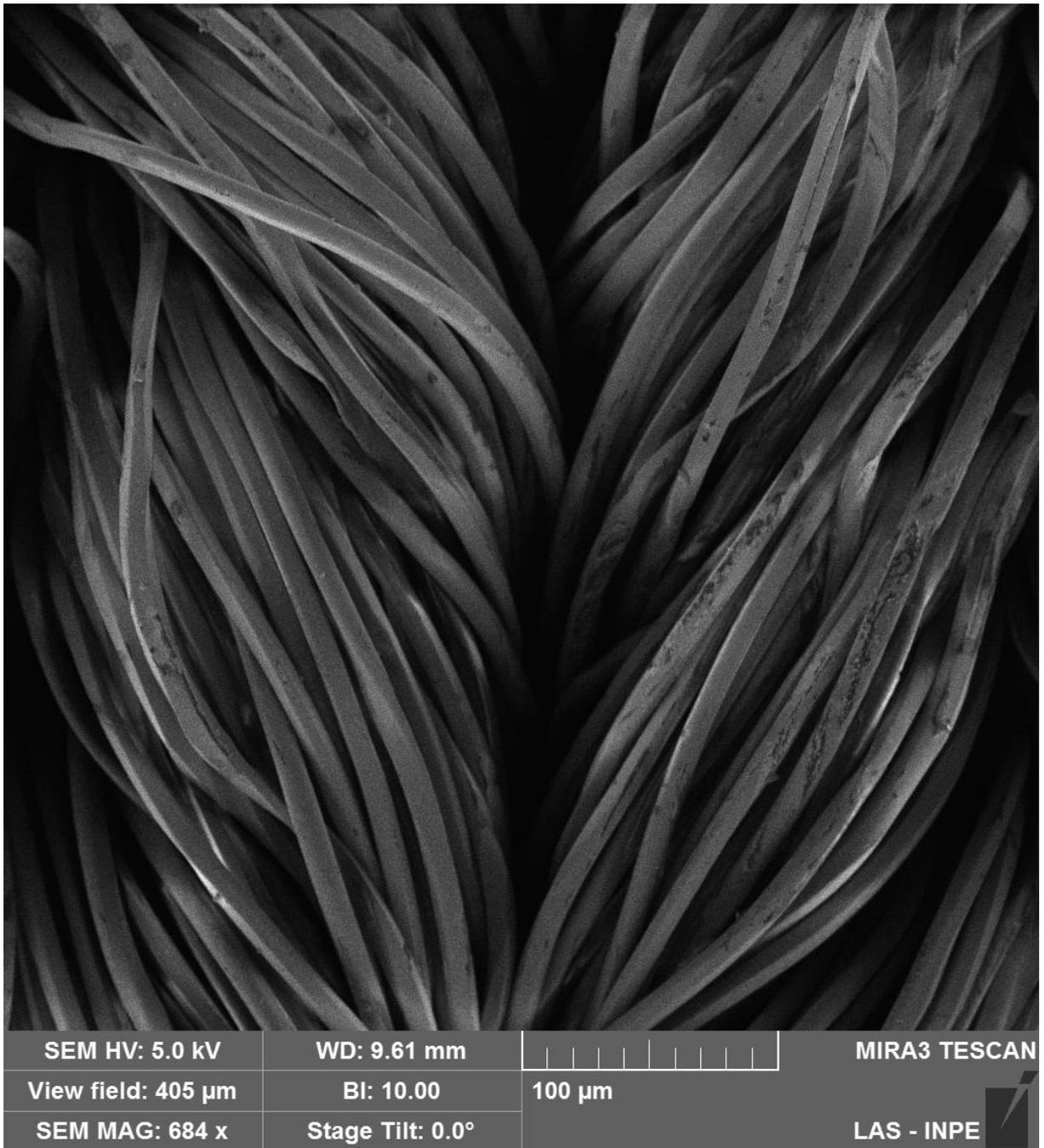


Figura 4.57 Amostra 3 PSA em argônio em 100 μm de amplificação.

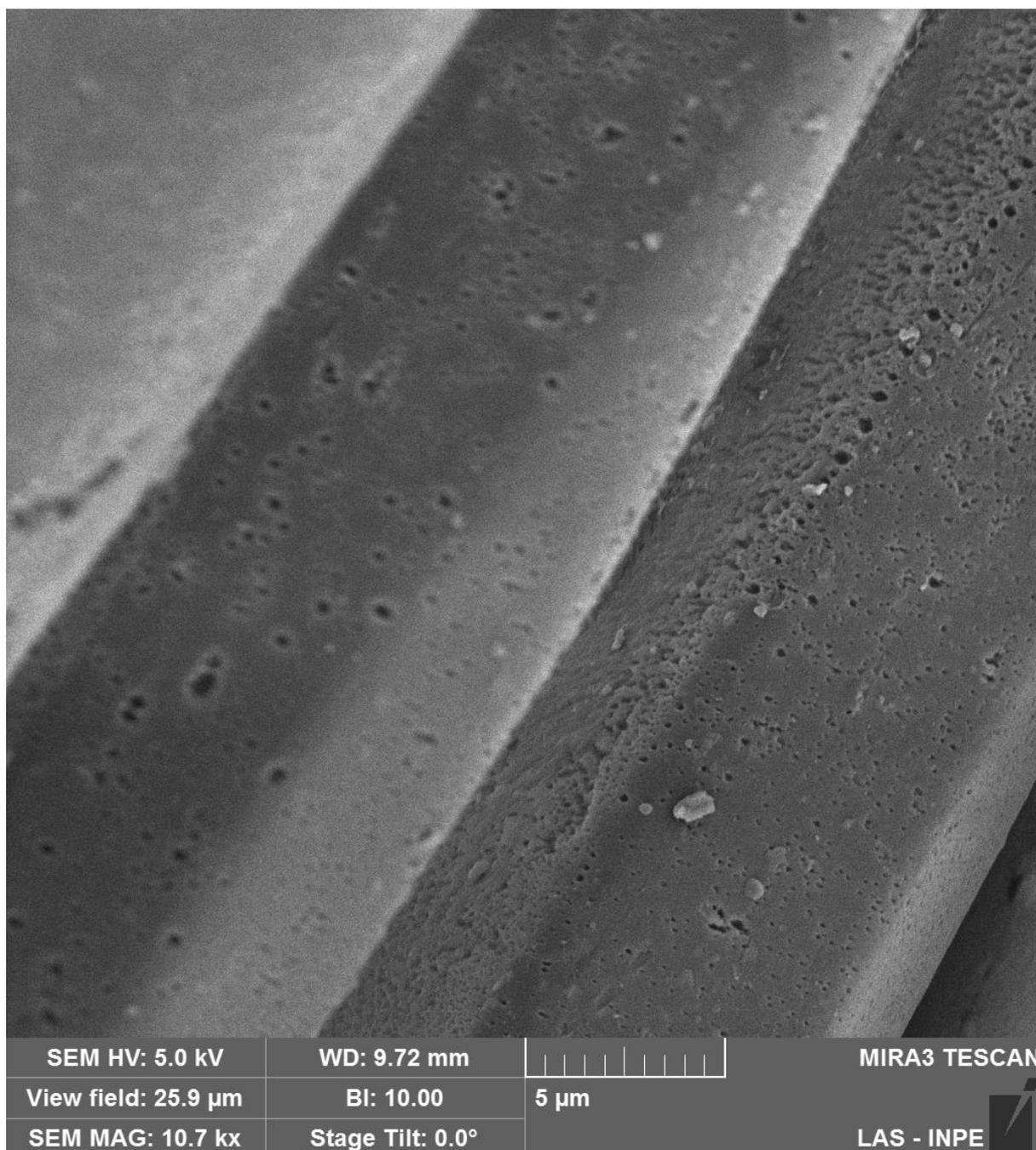


Figura 4.58 Amostra 3 PSA em argônio em 5 µm de amplificação.

A imagem FE-SEM da amostra PA 6.6 foi tratada por plasma de ar em baixa pressão, onde uma ablação inferior foi observada com melhor uniformidade em comparação com a amostra tratada em pressão atmosférica. Apesar de utilizar a mesma química do plasma (fonte de ar), esse comportamento pode ser atribuído à menor potência aplicada e pressão do gás que diminuiu a energia dos elétrons e radicais livres, reduzindo a ablação e as interações com as

seguintes moléculas reativas: N_2^+ , N_4^+ , N^+ , O_2^+ , H_2O^+ , O_2^- e O^- , o que causou menos formação de novos grupos funcionais na superfície dos polímeros (TITOV et al., 2002).

Devido à alta complexidade da interação entre o plasma e a superfície do tecido PA 6.6, não é trivial diferenciar por imagens FE-SEM se o ataque mais uniforme na amostra 2 está relacionado à redução da estrutura química da superfície causada por plasma ou relacionada a material removido através da invasão de espécies de plasma na superfície. Por outro lado, a figura da amostra 3 em $5\mu m$ mostra uma corrosão não uniforme de tamanho submicrométrico induzida por plasma DBD em baixa pressão na estrutura da superfície da fibra PA 6.6 usando argônio como fonte de plasma. Em comparação com a amostra 2, observou-se que a amostra 3 apresentou uma rugosidade mais efetiva mesmo ambas estando com 30 torr de pressão. Este comportamento é devido à contribuição do efeito de ataque físico promovido pelo plasma de argônio (KARAHAN; ÖZDOĞAN, 2008), (PESSOA et al., 2013).

A Figura 4.59 FE-SEM mostra diminuição no diâmetro das fibras mais externas após o tratamento com plasma de argônio, das quais a fibra PA 6.6 mais interna tinha um diâmetro de $11,12\mu m$ e a fibra exposta ao bombardeio com espécies de plasma tinha um redução do diâmetro de $8,05\mu m$. Esse fato evidencia a ação mais superficial do plasma sobre os tecidos, mesmo quando operado em baixa pressão.

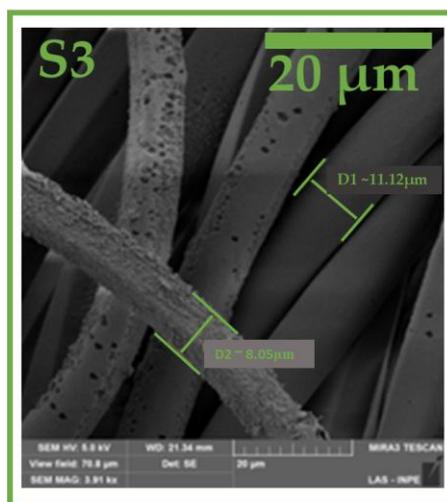


Figura 4.59 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo do tecido da amostra 3 com amplificação de $3910\times$.

Este encolhimento no diâmetro da fibra PA 6.6 também ocorreu para amostra 1 e 2 onde o ar foi usado no tratamento com plasma DBD (não mostrado). Esse comportamento nos leva a supor que, além das alterações superficiais, o tratamento com plasma também é responsável por alterações na parte interna das fibras, corroborando seu encolhimento.

4.5. Estudo colorístico

4.5.1. Grau de brancura

Os parâmetros a^* e b^* em coordenadas cartesianas foram usados para definir o grau de brancura do tecido tratado com plasma (CIE, 2007). Os valores positivos de a^* representam a faixa de vermelhidão, enquanto os valores negativos representam a faixa de verde. Por outro lado, os valores b^* positivos estão associados ao espectro amarelo e os valores b^* negativos estão associados ao espectro azul. A Figura 4.60 apresenta o gráfico dos parâmetros a^* e b^* em coordenadas cartesianas das amostras tratadas com plasma DBD (1, 2 e 3), tomando como referência a amostra de cor primária PA 6.6. Esses parâmetros de medição de cor foram calculados usando as equações apresentadas pela Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) (CIE, 2007), (POZO-ANTONIO; NOYA; MONTJOJO, 2020). Pode-se observar que o parâmetro b^* para a superfície tratada com DBD em pressão atmosférica (amostra 1) exibiu um aumento na inclinação para o amarelo em comparação com a amostra controle. Esse comportamento está relacionado à rugosidade mais significativa mostrada na Figura 4.52, amostra 1 em $5\mu\text{m}$, que altera o grau de refletância e, consequentemente, o brilho da amostra refletido no espectrofotômetro de cores (MATUSIAK; WALAWSKA, 2010). As amostras 2 e 3 mostraram apresentam um ligeiro aumento no parâmetro b^* em comparação com a amostra de controle, provavelmente devido à menor rugosidade.

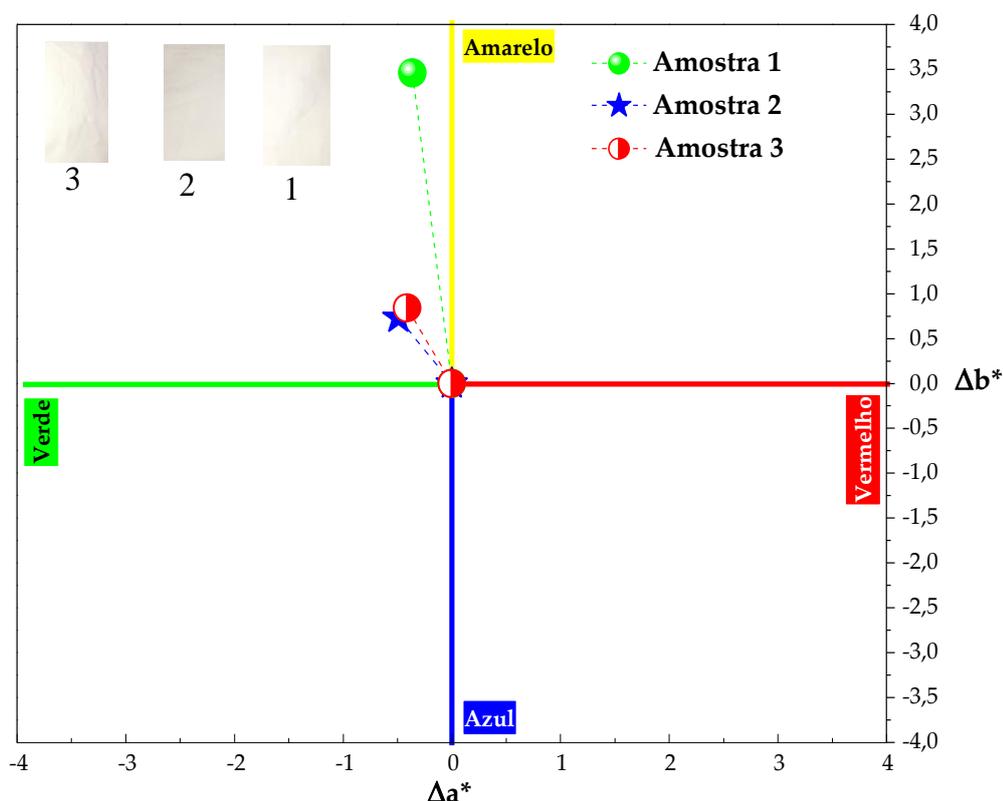


Figura 4.60 – O gráfico dos parâmetros a^* e b^* usados para verificar o grau de branqueamento das amostras tratadas com plasma de ar não térmico em pressão atmosférica e pressão subatmosférica, e com plasma de argônio não térmico em pressão subatmosférica. Imagens das amostras 1, 2 e 3 foram inseridas na figura para melhor visualização do grau de branqueamento.

Em comparação com o grau de amarelamento da amostra 1, a amostra 2 tem um valor equivalente a 21,1% (0,73) da amostra 1 (3,46), e a amostra 3 tem um valor equivalente a 24,3% (0,84) da amostra 1. O parâmetro a^* é aproximadamente uniforme para as três amostras tratadas com plasma com valores de $-0,36$, $-0,49$ e $-0,41$, respectivamente, para as amostras 1, 2 e 3, mostrando uma leve tendência ao verde. Os resultados mencionados anteriormente mostraram que as amostras 2 e 3 possuem parâmetros de a^* e b^* que tendem para o espectro de branqueamento.

Portanto, os resultados de molhabilidade e branqueamento demonstraram que o plasma de argônio DBD foi responsável por parâmetros mais significativos, ou seja, o efeito do envelhecimento foi retardado por um dia em comparação com a amostra funcionalizada por plasma de ar em pressão atmosférica e retardado por dois dias em comparação com plasma

em pressão atmosférica e subatmosférica e em relação à brancura, valores baixos para a^* e b foram obtidos índices, que mostra um maior grau de brancura.

4.5.2. Tingimento

O tingimento foi realizado em 8 amostras sendo 4 amostras tingidas com corante marinho ácido e 4 amostras com corante rubi ácido. As amostras tinham área de 8 x 9 cm e massa de 2 gramas e a padronização está descrita no capítulo de metodologia. A análise realizada pelo espectrofotômetro data color fornecem os parâmetros de coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* , diferença da cor entre pontos do tecido (ΔE) comparados entre a amostra teste e as amostras tratadas com plasma. Os resultados de espectroscopia de reflectância foram analisados para verificar a luz refletida em cada comprimento de onda de acordo com o tipo de corante utilizado. A Tabela 4.3 apresenta as coordenadas colorimétricas das amostras 1, 2, 3 e amostra padrão, tingida com corante marinho ácido e rubi ácido.

Tabela 4.3 – Coordenadas $L^*a^*b^*$ da PA 6.6 comparada com a amostra teste.

	MARINHO				RUBI			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
Amostra teste	22,98	3,29	-24,70	ΔE	18,78	18,40	-7,51	ΔE
Amostra 1	-2,25	-0,29	1,35	2,64	-0,14	0,09	-0,01	0,17
Amostra 2	-0,26	0,04	0,08	0,27	0,02	0,00	-0,02	0,06
Amostra 3	-0,20	0,05	0,32	0,38	-0,35	0,26	0,28	0,45

Pela Tabela 4.3 verifica-se que as amostras tingidas com corante marinho ácido possuem as seguintes observações:

- I. As amostras 1, 2, 3 apresentam baixa luminosidade, pois o parâmetro L^* é negativo tendendo ao escuro;
- II. A amostra 1 apresenta parâmetro a^* negativo tendendo ao -azul (amarelo), enquanto as amostras 2 e 3 tendem ao + azul;
- III. Com relação ao parâmetro b^* todas as amostras são positivas tendendo ao +vermelho;
- IV. Com relação ao parâmetro de diferença de cor ΔE^* a amostra 1 apresenta ($\Delta E^*=2,64$), a amostra 2 ($\Delta E^*=0,2$
- V. 7), a amostra 3 ($\Delta E^*=0,38$).

A análise da Tabela 4.3 para as amostras tingidas com corante rubi ácido indicam as seguintes características:

- VI. Com relação ao parâmetro L^* referente à luminosidade, a amostra 1 e 3 tendem a ser mais escura que o padrão, a amostra 2 tende a ser mais clara;
- VII. O parâmetro a^* indica que as três amostras tendem ao + esverdeado;
- VIII. Com relação ao parâmetro b^* a amostra 1 tende ao + amarelo, enquanto que a amostra 2 e 3 tende para o + azul.

A Figura 4.61 e Figura 4.62 indicam a análise das três amostras tratadas a plasma comparadas com a amostra teste referentes ao tingimento com corante marinho ácido e rubi ácido respectivamente, indicando o sistema CIELAB com os parâmetros $L^*a^*B^*$.

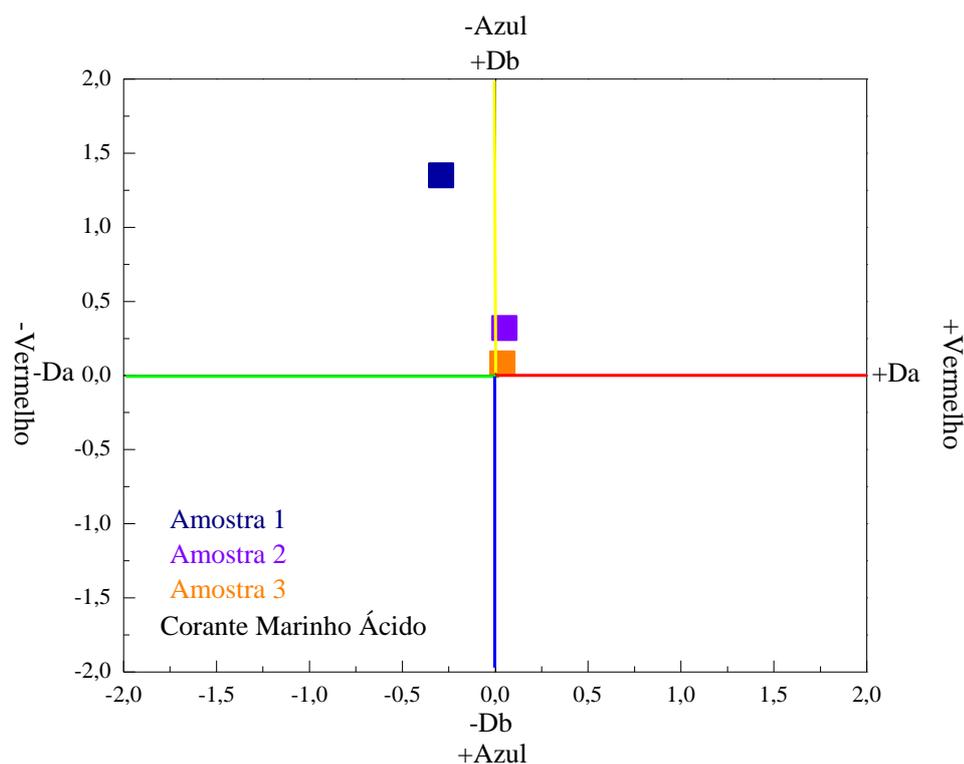


Figura 4.61 – Análise método CIELAB para as amostras 1, 2, 3 tingidas com corante Marinho ácido, referentes aos parâmetros de luminosidade (L^*), e grandezas auxiliares a^* , b^* .

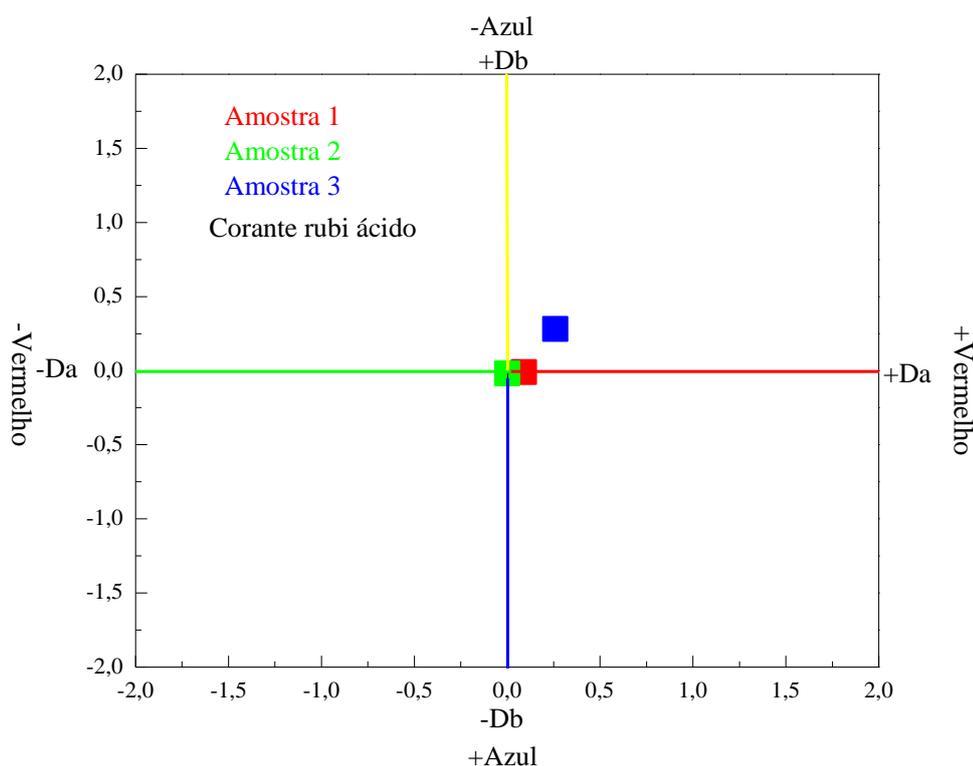


Figura 4.62 – Análise método CIELAB para as amostras 1, 2, 3 tingidas com corante Rubi ácido, referentes aos parâmetros de luminosidade (L^*), e grandezas auxiliares a^* , b^* .

De acordo com a avaliação de cor da ABNT NBR ISO 105-A05 (2007b) (“Têxteis - Ensaio de solidez da cor Parte A05: Avaliação instrumental da alteração da cor para classificação na escala cinza”, 2007), temos a nota de atribuição por escala de valores indicada na Tabela 4.4 abaixo:

Tabela 4.4: Escala da diferença de cor por nota atribuída.

ΔE^*	Nota
$<0,40$	5
$0,40 \leq \Delta E^* < 1,25$	4,5
$1,25 \leq \Delta E^* < 2,10$	4
$2,10 \leq \Delta E^* < 2,95$	3,5
$2,95 \leq \Delta E^* < 4,10$	3
$4,10 \leq \Delta E^* < 5,80$	2,5
$5,80 \leq \Delta E^* < 8,20$	2
$8,20 \leq \Delta E^* < 11,6$	1,5

$\geq 11,6$	1
-------------	---

Fonte: ABNT NBR ISO 105-A05 (2007b).

Outra abordagem referida à diferença de cor ΔE é comparar a diferença entre os três componentes L^* , a^* e b^* . Então se diz que no intervalo 0-1 (ΔE) a diferença é imperceptível, 1-2 (ΔE) a diferença é pouca sendo preciso analisar outros recursos, 2-3,5 (ΔE) é uma diferença média, 3,5-5 (ΔE) é uma diferença óbvia, e maior que 6 (ΔE) a diferença é muito óbvia sendo perceptível a qualquer pessoa a olho nu (CHOUDHURY, 2015).

Para comparar os parâmetros de luminosidade (L^*), diferença de cor (ΔE), a^* (+vermelho/-vermelho), b^* (+azul/-azul) a verificação é feita com o espectrofotômetro data color a partir dos dados da amostra padrão sendo comparado com as amostras tratadas com plasma. A Figura 4.63 e Figura 4.64 mostram as amostras tingidas com corante marinho ácido (amostra teste e 3 amostras tratadas) e com corante rubi ácido (amostra teste e 3 amostras tratadas).



Figura 4.63 – Tecido de PA 6.6 tingido com corante rubi ácido.



Figura 4.64 – Tecido de PA 6.6 tingido com corante marinho ácido.

Tabela 4.5 – Relação da escala de força colorística, tonalidade e cromaticidade entre as amostras tratadas e não tratadas.

Amostra		DH	DC	
P:Marinho		277,59	24,91	Força
E: Marinho	Amostra 1	-0,11	-1,37	120,91
	Amostra 2	0,05	-0,07	102,43
	Amostra 3	0,09	-0,31	101,53
P: Rubi		337,79	19,88	
E: Rubi	Amostra 1	0,03	0,08	102,21
	Amostra 2	0,06	-0,02	99,64
	Amostra 3	0,01	0,28	104,32

E: amostra tingida após tratamento com plasma.

P: amostra tingida padrão.

4.5.3. Reflectância

Para avaliação da transparência do material utiliza-se a medida de reflectância no qual o espectrofotômetro datacolor utiliza fonte de luz entre 400 e 700 nanômetros tendo como referência o branco e o branco como fundo no qual é avaliado onde cada comprimento de onda reage a uma determinada quantidade de luz refletida pela cor absorvida pelo tecido. O fundo branco reflete todos os comprimentos de ondas. Já com o fundo preto ocorre o inverso. A razão entre as componentes K/S fornecem as informações a cerca da reflectância do material (ANDRADE et al., [s.d.]). A Figura 4.65 mostra o espectro de reflectância das amostras tingidas com corante Marinho ácido e a Figura 4.66 mostra a reflectância das amostras tingidas com corante Rubi ácido.

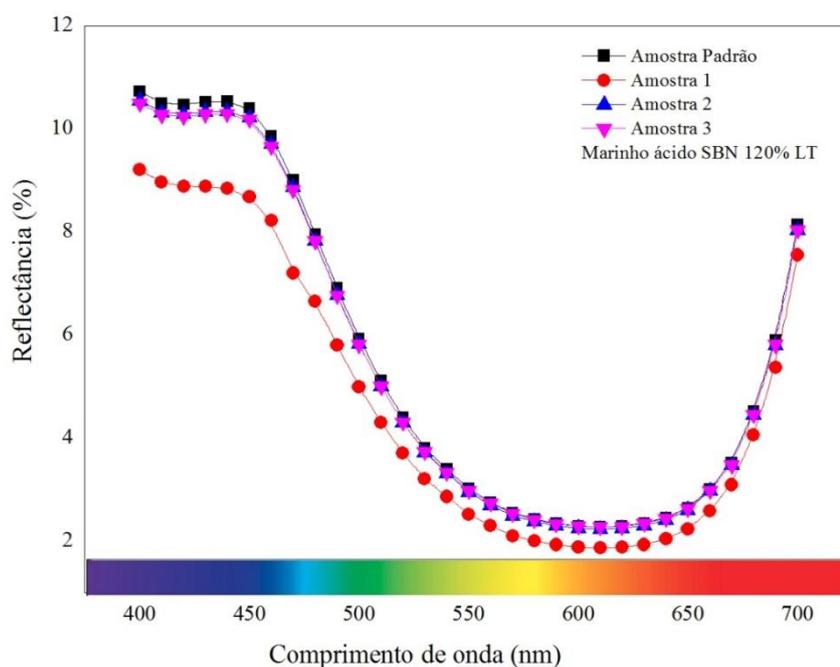


Figura 4.65 – Reflectância das amostras tingidas com corante marinho ácido.

As amostras tingidas com corante marinho ácido apresentam reflectância bem próxima a amostra padrão, com a amostra PA em ar tendo certo deslocamento com relação à porcentagem de reflectância em comparação com a amostra 2 e 3. Este fato deve-se ao tipo de tratamento ao qual a amostra PA em ar foi submetida, sendo utilizada uma maior tensão de

descarga de aplicação do plasma onde a amostra tratada em pressão atmosférica em ar apresenta diminuição na porcentagem de reflectância em comparação as outras amostras e a amostra padrão.

Na Figura 4.66 observa-se que a amostra 3 apresenta um pico de maior porcentagem de reflectância próximo a 550 nm. Alguma possível não uniformidade na amostra ou no tingimento da mesma pode ter ocasionado este pico que não é característico. Percebe-se que a maior porcentagem de reflectância se apresenta acima de 650 nm, o que já era esperado já que a amostra é tingida com corante Rubi sendo observada no range de cor vermelha do espectro.

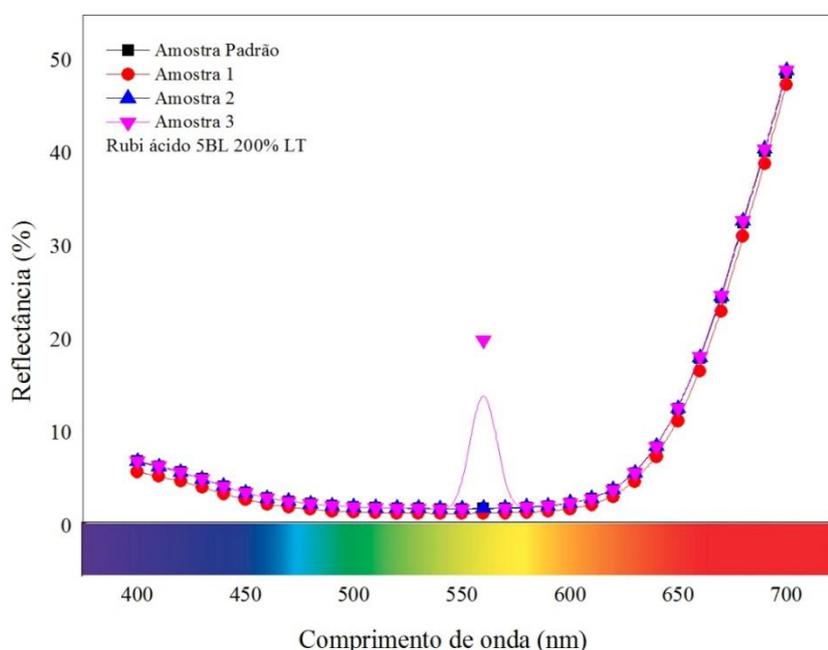


Figura 4.66 – Reflectância das amostras tingidas com corante rubi ácido.

Nas amostras tingidas com corante ácido o tingimento ocorre pela ligação do corante na fibra através da troca iônica que envolve um par de elétrons livres do grupo amino e carboxilato da fibra (RIBEIRO, 2013).

4.5.4. Estudo da Molhabilidade do corante

Como análise final deste estudo, foi realizado o teste de molhabilidade da gota do corante sobre a superfície do tecido de poliamida 6.6 tratada com plasma nos três parâmetros em comparação com a amostra teste. Para esta etapa utilizou-se o corante azul ácido A2G LT

e vermelho ácido LBL 190% LT. Sua concentração é de 4 gramas por litro de água em diluição sem a adição dos auxiliares (detergente e doador ácido). A proposta é analisar a integração da área ao qual o corante interagiu com as amostras, para isto utilizou-se 1 amostra tratada em baixa pressão em ar por 10 ciclos e 1 amostra tratada em baixa pressão com argônio por 10 ciclos. A Figura 4.67 apresenta a disposição do cotejamento do corante (azul e vermelho) na área tratada e não tratada do tecido.

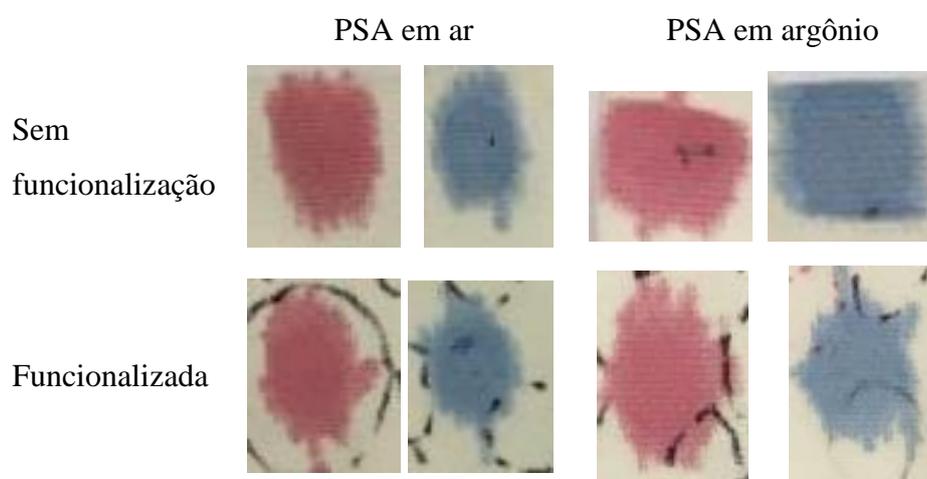


Figura 4.67 – Tecidos de PA 6.6 tratado em baixa pressão ar (amostra 2) e tratado em baixa pressão com argônio (amostra 3), durante 10 ciclos para o teste da molhabilidade da gota de corante azul ácido e vermelho ácido.

Para avaliar a molhabilidade de espalhamento do corante sobre a fibra utilizou-se o software ImageJ. O tecido com a gota de corante foi fotografado para análise das áreas tratadas e não tratadas de modo a se obter uma avaliação quantitativa da área referente à molhabilidade do corante sobre a fibra. A Figura 4.4 mostra a área medida pelo software de acordo com cada amostra.

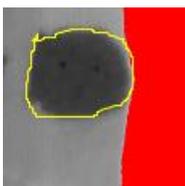
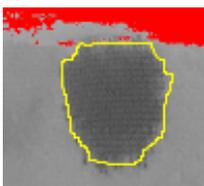
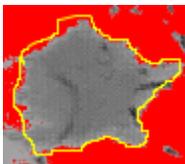
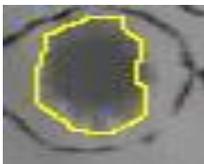
	Azul ácido	Área (mm ²)	Percentual de melhoria da absorção (%)	Vermelho ácido	Área (mm ²)	Percentual de melhoria da absorção (%)
Amostra sem tratamento		1,26			2,30	
PSA em ar		3,73	33,2		4,67	49,2



Figura 4.68 – Área da gota medida com o software ImageJ para análise do espalhamento superficial.

Verificou-se a partir da medição da fração de área atingida pelo corante, que há aumento com relação à molhabilidade do mesmo sobre o tecido em todas as amostras tratadas, mesmo após 73 dias de o tecido ser tratado com plasma.

5. Conclusão

O tratamento com plasma DBD atmosférico e subatmosférico usando dosagens de plasma de 37,5 e 7,5 kW·min·m⁻², respectivamente, induziram modificações físicas e químicas na superfície de tecidos comerciais de PA 6.6. As imagens de MEV mostraram alterações superficiais na microestrutura física dos tecidos, com ablação mais significativa ocorrendo na PA tratada em DBD atmosférico. A análise de FTIR mostrou que o tratamento com plasma não afetou as ligações internas na camada profunda das fibras. O ângulo de contato aparente medido nos momentos iniciais após o tratamento com plasma DBD evidenciou uma hidrofobicidade de todos os tecidos PA 6.6 independentemente da pressão ou da química do plasma utilizada. Além disso, a análise do ângulo de contato aparente realizada ao longo de oito dias mostrou que o tratamento em pressão subatmosférica melhorou o efeito do envelhecimento na molhabilidade das amostras 2 e 3 por um e dois dias, respectivamente, em comparação com a amostra 1. Quanto a durabilidade por ciclo de tratamento as amostras 2 e 3 tratadas com tensão menor que a amostra 1 obteve uma durabilidade de até 73 dias para amostras tratadas em 10 ciclos de operação, a amostra 1 levou 10 dias para retornar as condições de hidrofobicidade. De acordo com a análise XPS, esse comportamento está relacionado a um aumento na intensidade relativa do espectro de energia C-Si de 4,51% para 5,63% e 13,41% nas amostras 2 e 3, respectivamente. As análises de EDS e XPS mostram que um aumento na razão (O + N) / C das amostras tratadas com DBD corrobora o maior número de grupos polares na superfície que melhoraram a molhabilidade e aumentaram a energia superficial. Os espectros XPS C1s mostram picos em 282,6, 284,5, 285,5, 286,3, 287,9 e 288,8 eV que foram atribuídos a ligações C-Si, C=C, C-N, C-O, C=O e COOH, respectivamente. A análise Datacolor para avaliação do grau de brancura mostrou que para as amostras 2 e 3 houve menos amarelamento da superfície, devido à menor rugosidade causada pelo tratamento com DBD sob pressão subatmosférica enquanto que a amostra 1 tende mais ao amarelo. No tingimento as amostras apresentam variação no ΔE (medida da diferença de cor entre as amostras tratadas em relação a amostra teste) indicando que a amostra em PA em ar tingida com corante marinho ácido apresenta maior valor de ΔE e quanto as amostras tingidas com corante rubi ácido os valores de ΔE apresentam respectivamente para as amostras 1, 2, 3 $\Delta E = (0,17; 0,06; 0,45)$. As amostras tratadas em PA em ar apresentam modificações morfológicas e de molhabilidade a partir de 5 ciclos de aplicação de plasma tendo também uma menor durabilidade quanto a absorção de líquidos. As

amostras tratadas em pressão subatmosférica em ar e argônio, apresentam modificações morfológicas apenas em 10 ciclos de aplicação, sendo sua durabilidade em relação ao ângulo de contato aparente em até 73 dias após a aplicação do plasma. As imagens de MEV mostram que na condição de PA em ar se tem alterações a partir de 5 ciclos, nas amostras PSA em ar e argônio são observadas em 10 ciclos. A durabilidade e envelhecimento do ângulo de contato mostraram que em PA em ar a amostra leva 10 dias para envelhecimento do ângulo. As análises de XPS (5-10 nm) e EDS (500nm) indicaram os componentes de C, O, N, Si, mostrando que todas as amostras funcionalizadas apresentaram aumento no percentual da quantidade de oxigênio e diminuição na quantidade de carbono e nitrogênio em comparação com a amostra teste. A quantidade de Si se manteve estável em todas as amostras. Os espectros FTIR apresentam ligeira mudança na intensidade de transmitância dos picos das ligações O ângulo de contato aparente indicou que a amostra sem tratamento apresenta ângulo de contato igual a 115° , as amostras funcionalizadas apresentam ângulo de contato igual a zero no dia do tratamento. Foram analisadas em três ampliações de imagem diferentes, que mostram uma mudança na topografia dos tecidos tratados por plasma de ar em pressão atmosférica e em baixa pressão e plasma de argônio em baixa pressão. Essa mudança na morfologia das amostras tratadas com plasma foi comparada com base na amostra controle.

As amostras tingidas com corante marinho a amostra 1 tende ao amarelo e as amostras 2 e 3 tendem ao azul. Os parâmetro de diferença de cor ΔE^* a amostra 1 apresenta maior valor ($\Delta E^*=2,64$). As amostras tingidas em rubi a amostra 1 e 3 tendem a ser mais escura que o padrão, a amostra 2 tende a ser mais clara. O parâmetro a^* indica que as três amostras tendem ao + esverdeado. Com relação ao parâmetro b^* a amostra 1 tende ao + amarelo, enquanto que a amostra 2 e 3 tende para o + azul.

Em comparação com o grau de amarelamento da amostra 1, a amostra 2 tem um valor equivalente a 21,1% (0,73) da amostra 1 (3,46), e a amostra 3 tem um valor equivalente a 24,3% (0,84) da amostra 1

6. Trabalhos futuros

Para melhorar a proposta de tratamento de superfície de têxteis (poliamida 6.6) utilizando plasma para modificações superficiais, este estudo sugere etapas posteriores à tese seguidas por:

- I. Estudo aprofundado do processo de tingimento, variando intensidade de coloração e analisando a influência dos componentes auxiliares a mistura da coloração;
- II. Avaliação dos componentes elétricos (tensão da descarga), para verificação do parâmetro ótimo de tratamento;
- III. Avaliação do tratamento do plasma em escala industrial;
- IV. Estudo complementar da cinética de tingimento.

7. Referências

- ABD JELIL, R. A review of low-temperature plasma treatment of textile materials. **Journal of materials science**, v. 50, n. 18, p. 5913–5943, 2015.
- ABDEL-SALAM, M. et al. Characteristics of corona and silent discharges as influenced by geometry of the discharge reactor. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 3, p. 252–260, 2003.
- AHLBLAD, G. et al. Oxidation profiles of polyamide 6, 6 studied by imaging chemiluminescence and FTIR. **Polymer degradation and stability**, v. 55, n. 3, p. 287–293, 1997.
- ANDRADE, Q. A. F. et al. CORRELAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLECTÂNCIA E COLORIMETRIA DA BLENDAS POLI (METACRILATO DE METILA)/POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) RECICLADO (PMMA/PET REC) NO ESTUDO DA OPACIDADE. [s.d.].
- APICHARTPATTANASIRI, S.; HAY, J. N.; KUKUREKA, S. N. A study of tribological behaviour of polyamide 66 with varying injection-moulding parameters. **Wear**, v. 250–251, n. PART 2, p. 1557–1566, 2001.
- BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. **Environmental Reviews**, v. 19, n. NA, p. 350–371, 2011.
- BELHAJ KHALIFA, I.; LADHARI, N.; BEHARY, N. **HYDROPHOBIC BEHAVIOR OF COTTON FABRIC ACTIVATED WITH AIR ATMOSPHERIC-PRESSURE PLASMA**. [s.l: s.n.].
- BHAT, N. V et al. Surface modification of cotton fabrics using plasma technology. **Textile Research Journal**, v. 81, n. 10, p. 1014–1026, mar. 2011.
- BISMARCK, A. et al. Basic and acidic surface oxides on carbon fiber and their influence on the expected adhesion to polyamide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 159, n. 2–3, p. 341–350, 1999.
- BISWAS, M. A. K. et al. Surface modification of Twaron aramid fiber by the atmospheric air plasma technique. **Textile Research Journal**, v. 83, n. 4, p. 406–417, nov. 2012.
- BORCIA, G.; ANDERSON, C. A.; BROWN, N. M. D. Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 335–344, 2003.
- BORCIA, G.; ANDERSON, C. A.; BROWN, N. M. D. Surface treatment of natural and

- synthetic textiles using a dielectric barrier discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 3074–3081, 2006.
- BOZACI, E. et al. Effect of the atmospheric plasma treatment parameters on surface and mechanical properties of jute fabric. **Fibers and Polymers**, v. 10, n. 6, p. 781–786, 2009.
- BUYLE, G. Nanoscale finishing of textiles via plasma treatment. **Materials Technology**, v. 24, n. 1, p. 46–51, 2009.
- BYETT, J. H.; ALLEN, C. Dry sliding wear behaviour of polyamide 66 and polycarbonate composites. **Tribology International**, v. 25, n. 4, p. 237–246, 1992.
- CAIAZZO, F. et al. Electrode discharge for plasma surface treatment of polymeric materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 58, n. 1, p. 96–99, 1996.
- CANAL, C. et al. Wettability, ageing and recovery process of plasma-treated polyamide 6. **Journal of adhesion science and technology**, v. 18, n. 9, p. 1077–1089, 2004.
- CANAL, C. et al. Regulation of Surface Hydrophilicity of Plasma Treated Wool Fabrics. **Textile Research Journal**, v. 77, n. 8, p. 559–564, ago. 2007.
- CARMO, S. N. DO. **Sidney Nascimento do Carmo Acabamentos Funcionais Têxteis Aplicados por Estamparia Digital em Substratos Têxteis Ativados por Plasma**. [s.l.] Universidade do Minho, 2016.
- CASCHERA, D. et al. Effects of plasma treatments for improving extreme wettability behavior of cotton fabrics. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 741–756, 2014.
- CEREGATTI, T. et al. N₂-H₂ plasma functionalization of carbon fiber fabric for polyaniline grafting. **Plasma Processes and Polymers**, v. 17, n. 8, p. 1900166, ago. 2020.
- CERIA, A.; HAUSER, P. J. Atmospheric plasma treatment to improve durability of a water and oil repellent finishing for acrylic fabrics. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 9, p. 1535–1541, 2010.
- ČERNÁKOVÁ, L. et al. Surface modification of polypropylene non-woven fabrics by atmospheric-pressure plasma activation followed by acrylic acid grafting. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 25, n. 4, p. 427–437, 2005.
- CERNY, P. et al. Hydrophobization of cotton fabric by Gliding Arc plasma discharge. **Current Applied Physics**, v. 19, n. 2, p. 128–136, 2019.
- CHAN, C. M.; KO, T. M.; HIRAOKA, H. Polymer surface modification by plasmas and photons. **Surface Science Reports**, v. 24, n. 1–2, p. 1–54, 1996.
- CHEN, L. et al. A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 1137–1143, 2017.

- CHENG, S. Y. et al. Influence of atmospheric pressure plasma treatment on various fibrous materials: Performance properties and surface adhesion analysis. **Vacuum**, v. 84, n. 12, p. 1466–1470, 2010.
- CHOUDHURY, A. K. R. **Colour-difference assessment**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2015.
- CIE. **Comissão Internacional de Iluminação**.
- COGORNÍ, A. et al. Water Reuse in the Textile Industry'S Dyeing Process. p. 8991–8997, 2015.
- CORKE, T. C.; CAVALIERI, D. A.; MATLIS, E. Boundary-Layer Instability on Sharp Cone at Mach 3.5 with Controlled Input. **AIAA Journal**, v. 40, n. 5, p. 1015–1018, 2002.
- CORTESE, B. et al. Superhydrophobicity due to the hierarchical scale roughness of PDMS surfaces. **Langmuir**, v. 24, n. 6, p. 2712–2718, 2008.
- DA SILVA, M. A. et al. Surface modification of highly porous titanium by plasma treatment. **Materials Letters**, v. 141, p. 194–197, 2015.
- DA SILVA, M. A. M. et al. Influence of topography on plasma treated titanium surface wettability. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 447–453, 2013.
- DE BIE, C.; VAN DIJK, J.; BOGAERTS, A. CO₂ Hydrogenation in a Dielectric Barrier Discharge Plasma Revealed. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 44, p. 25210–25224, 2016.
- DE SOUZA, P. R. F. et al. Effect of Ozone Exposure on Water Uptake and Germination of Lentil (*Lens Culinaris*) Seeds. **Ozone: Science & Engineering**, p. 1–12, 2020.
- DIANI, J.; GALL, K. Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model. **Society**, 2006.
- DIGILOV, R. Charge-Induced Modification of Contact Angle: The Secondary Electrocapillary Effect. **Langmuir**, v. 16, n. 16, p. 6719–6723, ago. 2000.
- DOJČINOVIĆ, B. P. et al. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 2, p. 763–771, 2011.
- DONG, S.-S. et al. Surface characterization and degradation behavior of polyimide films induced by coupling irradiation treatment. **RSC advances**, v. 8, n. 49, p. 28152–28160, 2018.
- DORAI, R.; KUSHNER, M. J. A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 6, p. 666–685, 2003.
- DUMITRASCU, N. et al. Immobilization of biologically active species on PA-6 foils treated by a dielectric barrier discharge. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 7, p. 1985–1990, nov. 2003.

- EKTESSABI, A. M.; HAKAMATA, S. XPS study of ion beam modified polyimide films. **Thin solid films**, v. 377, p. 621–625, 2000.
- ELABID, A. E. A. et al. Improving the low temperature dyeability of polyethylene terephthalate fabric with dispersive dyes by atmospheric pressure plasma discharge. **Applied Surface Science**, v. 375, p. 26–34, 2016.
- ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U. Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 19, n. 6, p. 1063–1077, 1991.
- ENCISO, B. et al. Decomposition kinetics and lifetime estimation of natural fiber reinforced composites: Influence of plasma treatment and fiber type. **Journal of Industrial Textiles**, p. 1528083719886046, nov. 2019.
- EREN, E. et al. Atmospheric pressure plasma treatment of wool fabric structures. **Journal of Electrostatics**, v. 77, p. 69–75, 2015.
- FARLEY, J. M.; MEKA, P. Heat sealing of semicrystalline polymer films. III. Effect of corona discharge treatment of LLDPE. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 51, n. 1, p. 121–131, 3 jan. 1994.
- FEITOR, M. C. et al. Evaluation of aging in air of poly (Ethylene Terephthalat) in oxygen plasma. **Materials Research**, v. 18, n. 5, p. 891–896, 2015.
- FU, R. K. Y. et al. Surface composition and surface energy of Teflon treated by metal plasma immersion ion implantation. **Surface Science**, v. 573, n. 3, p. 426–432, 2004.
- FU, R. K. Y. et al. Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 237, n. 1–2, p. 417–421, 2005.
- GAD-EL-HAK, M. Modern Developments in Flow Control. **Applied Mechanics Reviews**, v. 49, n. 7, p. 365, 1996.
- GADRI, R. BEN et al. Sterilization and plasma processing of room temperature surfaces with a one atmosphere uniform glow discharge plasma (OAUGDP). **Surface and Coatings Technology**, v. 131, n. 1, p. 528–541, 2000.
- GAJDZICKI, B. Effect of changes in the nanostructure of the outer layer of synthetic fibers on their dyeing properties. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 18, n. 4, p. 81, 2010.
- GASI, F. et al. Plasma Treatment of Polyamide Fabric Surface by Hybrid Corona-Dielectric Barrier Discharge : Material Characterization and Dyeing / Washing Processes 2 . **Materials and Methods**. v. 23, n. 1, p. 1–9, 2020.
- GORJANC, M. et al. The Influence of Water Vapor Plasma Treatment on Specific Properties of Bleached and Mercerized Cotton Fabric. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 6, p. 557–

567, out. 2009.

GORJANC, M. et al. Multifunctional Textiles – Modification by Plasma, Dyeing and Nanoparticles. **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**, p. 3–32, 2013.

GORJANC, M. et al. Plasma treated polyethylene terephthalate for increased embedment of UV-responsive microcapsules. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 224–234, 2017.

GRACE, J. M.; GERENSER, L. J. Plasma Treatment of Polymers. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 24, n. 3–4, p. 305–341, jan. 2003.

GRAHAM, B. Technological plasmas. **Physics World**, v. 14, n. 3, p. 31–36, 2001.

GROENEWOUD, L. M. H.; ENGBERS, G. H. M.; FEIJEN, J. Plasma polymerization of thiophene derivatives. **Langmuir**, v. 19, n. 4, p. 1368–1374, 2003.

GROUP, W. T. et al. A Rapid Method for Assessing the Efficacy of Biocides Applied to Textile Materials B J McCarthy * and L J Krickat. v. 101, n. August, 1985.

HAJI, A.; MOUSAVI SHOUSHARI, A.; MIRAFSHAR, M. Natural dyeing and antibacterial activity of atmospheric-plasma-treated nylon 6 fabric. **Coloration Technology**, v. 130, n. 1, p. 37–42, fev. 2014.

HAJI, A.; PAYVANDY, P. Application of ANN and ANFIS in prediction of color strength of plasma-treated wool yarns dyed with a natural colorant. **Pigment and Resin Technology**, v. 49, p. 171–180, jan. 2020.

HERRERO ACERO, E. et al. Two-step enzymatic functionalization of polyamide with phenolics. **Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic**, v. 79, p. 54–60, 6 abr. 2012.

HÖCKER, H. Plasma treatment of textile fibers. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 3, p. 423–427, 2002.

HODAK, S. K. et al. Enhancement of the hydrophobicity of silk fabrics by SF₆ plasma. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 15, p. 4744–4749, 2008.

HONDA, R. Y. et al. Caracterização Elétrica De Um Reator De Descarga Por Barreira Dielétrica E Aplicação No Tratamento De Madeiras. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 4, p. 181–185, 2007.

HOSSAIN, M. M. et al. Contact angle determination on plasma-treated poly(ethylene terephthalate) fabrics and foils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 1452–1458, out. 2006.

HOSSAIN, M. M.; HERRMANN, A. S.; HEGEMANN, D. Plasma hydrophilization effect on different textile structures. **Plasma Processes and Polymers**, v. 3, n. 3, p. 299–307, 2006.

HWANG, Y. J. et al. Effects of Helium Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Low-Stress Mechanical Properties of Polypropylene Nonwoven Fabrics. **Textile**

Research Journal, v. 75, n. 11, p. 771–778, nov. 2005.

IBRAHIM, N. A.; EID, B. M.; ABDEL-AZIZ, M. S. Effect of plasma superficial treatments on antibacterial functionalization and coloration of cellulosic fabrics. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 1126–1133, 2017.

INAGAKI, N.; TASAKA, S.; KAWAI, H. Surface modification of aromatic polyamide film by oxygen plasma. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 12, p. 2001–2011, set. 1995.

IYER, S.; NEMESHWAREE, B.; NIERSTRASZ, V. **Measurement of luminescence intensity on textiles using Luminous bacterial biocatalytic system** **Textile Science and Economy 2019 French - Croatian Forum, Zagreb, Croatia, January 23-24, 2019**. Faculty of Textiles, Engineering and Business, University of Borås, 2019.

JAVID, A. et al. Engineering of surface properties of polypropylene nonwovens through oxygen plasma for enhanced color yield of pigment prints. v. 2, n. September 2019, p. 127–135, 2020.

JINKA, S. et al. Atmospheric pressure plasma treatment and breathability of polypropylene nonwoven fabric. **Journal of Industrial Textiles**, v. 42, n. 4, p. 501–514, nov. 2012.

JOSHI, M.; BHATTACHARYYA, A.; ALI, S. W. Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles. 2008.

KALLIALA, E.; TALVENMAA, P. Environmental profile of textile wet processing in Finland. **Journal of Cleaner Production**, v. 8, n. 2, p. 143–154, 2000.

KAN, C.-W.; LAM, Y. L.; LI, M. Y. The effect of plasma treatment on the dyeing properties of silk fabric. **Coloration Technology**, v. 132, n. 1, p. 9–16, fev. 2016.

KAN, C.; CHEUNG, H.; CHAN, Q. A study of plasma-induced ozone treatment on the colour fading of dyed cotton. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 3514–3524, 2016.

KAN, C.; LAM, C. Atmospheric pressure plasma treatment for grey cotton knitted fabric. **Polymers**, v. 10, n. 1, p. 53, 2018.

KAN, C. W.; YUEN, C. W. M. Effect of low temperature plasma treatment on wool fabric properties. **Fibers and Polymers**, v. 6, n. 2, p. 169–173, 2005.

KAN, C. W.; YUEN, C. W. M. Low Temperature Plasma Treatment for Wool Fabric. **Textile Research Journal**, v. 76, n. 4, p. 309–314, abr. 2006.

KAN, C. W.; YUEN, C. W. M. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on the desizing and subsequent colour fading process of cotton denim fabric. **Coloration Technology**, v. 128, n. 5, p. 356–363, out. 2012.

KAN, C. W.; YUEN, C. W. M. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on

- wettability and dryability of synthetic textile fibres. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, n. SUPPL.1, p. S607–S610, 2013.
- KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.
- KARAHAN, H. A.; ÖZDOĞAN, E. Improvements of surface functionality of cotton fibers by atmospheric plasma treatment. **Fibers and polymers**, v. 9, n. 1, p. 21–26, 2008.
- KAZUMASA, H. et al. Effect of Surface Properties of Substrate on Structure of Closely Packed Colloidal Crystal Deposited on Fiber Surface through Dip-coating. **Journal of Textile Engineering**, v. 65, n. 5, 2019.
- KISNER, A. et al. Chemical functionalization of polyamide 6.6 fabrics. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 10, p. 1349–1356, 2013.
- KLAGES, C.-P. et al. Surface Functionalization at Atmospheric Pressure by DBD-Based Pulsed Plasma Polymerization. **Plasmas and Polymers**, v. 5, n. 2, p. 79–89, 2000.
- KOLÁŘOVÁ, K. et al. Effect of plasma treatment on cellulose fiber. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 953–961, 2013.
- KOSTOV, K. G. et al. Study of Cold Atmospheric Plasma Jet at the End of Flexible Plastic Tube for Microbial Decontamination. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, n. 12, p. 1383–1391, 1 dez. 2015.
- KRAMAR, A. et al. Antimicrobial viscose fabric prepared by treatment in DBD and subsequent deposition of silver and copper ions—Investigation of plasma aging effect. **Surface and Coatings Technology**, v. 234, p. 92–99, 2013.
- KRIEGSEIS, J. et al. Capacitance and power consumption quantification of dielectric barrier discharge (DBD) plasma actuators. **Journal of Electrostatics**, v. 69, n. 4, p. 302–312, 2011.
- LAI, J. et al. Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 10, p. 3375–3379, 2006.
- LEHOCKÝ, M.; MRÁČEK, A. Improvement of dye adsorption on synthetic polyester fibers by low temperature plasma pre-treatment. **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 56, n. 2, p. B1277–B1282, 2006.
- LEVCHIK, S. V.; COSTA, L.; CAMINO, G. Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: part II—polyamide 6. **Polymer Degradation and Stability**, v. 36, n. 3, p. 229–237, 1992.
- LI, G. et al. Surface modification and functionalization of silk fibroin fibers/fabric toward high performance applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 4, p. 627–636, 2012.

- LI, J. et al. A Review of Recent Advances of Dielectric Barrier Discharge Plasma in Catalysis. p. 1–34, 2019.
- LI, L. et al. Diffuse plasma treatment of polyamide 66 fabric in atmospheric pressure air. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 348–354, 2016.
- LI, S.; JINJIN, D. Improvement of hydrophobic properties of silk and cotton by hexafluoropropene plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 11, p. 5051–5055, 2007.
- LIN, F. et al. **High-Performance Polyimide Filaments and Composites Improved by O₂ Plasma Treatment** *Polymers*, 2018.
- LIU, S. et al. Argon Plasma Treatment of Fluorine-Free Silane Coatings: A Facile, Environment-Friendly Method to Prepare Durable, Superhydrophobic Fabrics. **Advanced Materials Interfaces**, v. 4, n. 11, p. 1700027, jun. 2017.
- LIU, S.; LIU, D.; PAN, Z. **The Effect of Polyaniline (PANI) Coating via Dielectric-Barrier Discharge (DBD) Plasma on Conductivity and Air Drag of Polyethylene Terephthalate (PET) Yarn** *Polymers*, 2018.
- LTDA., A. B. I. E. C. DE P. Q.; ARAGÃO, A. C. PREPARAÇÃO ENZIMÁTICA EM FIOS DE ALGODÃO RETORCIDO EM DOIS CABOS. 2010.
- LU, W. et al. A review on application of dielectric barrier discharge plasma technology on the abatement of volatile organic compounds. v. 13, n. 2, 2019.
- LV, J. et al. Environmentally friendly surface modification of polyethylene terephthalate (PET) fabric by low-temperature oxygen plasma and carboxymethyl chitosan. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 187–196, 2016.
- MAILLO, J. et al. FTIR spectroscopy study of the interaction between fibre of polyamide 6 and iodine. **European polymer journal**, v. 41, n. 4, p. 753–759, 2005.
- MAN, W. S.; KAN, C. W.; NG, S. P. The use of atmospheric pressure plasma treatment on enhancing the pigment application to cotton fabric. **Vacuum**, v. 99, p. 7–11, 2014.
- MARQUARDT, A.; STEFFENS, F.; OLIVEIRA, F. R. **DESCARGA PLASMÁTICA APLICADA AOS PROCESSOS DE TINGIMENTO E ESTAMPARIA: UMA BREVE REVISÃO DA LITERATURA**. 2018
- MASAEI, E.; MORSHED, M.; TAVANAI, H. Study of the wettability properties of polypropylene nonwoven mats by low-pressure oxygen plasma treatment. **Surface and Interface Analysis**, v. 39, n. 9, p. 770–774, set. 2007.
- MASSINES, F. et al. The Role of Dielectric Barrier Discharge Atmosphere and Physics on Polypropylene Surface Treatment. **Plasmas and Polymers**, v. 6, n. 1, p. 35–49, 2001.

- MATULEVICIUS, J. et al. Design and characterization of electrospun polyamide nanofiber media for air filtration applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, 2014.
- MATUSIAK, M.; WALAWSKA, A. Important aspects of cotton colour measurement. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 18, n. 3, p. 80, 2010.
- MCCONNELL, C. et al. Hydrogen Sensors Based on Flexible Carbon Nanotube-Palladium Composite Sheets Integrated with Ripstop Fabric. **ACS Omega**, v. XXXX, dez. 2019.
- MCCORD, M. G. et al. Modifying Nylon and Polypropylene Fabrics with Atmospheric Pressure Plasmas. **Textile Research Journal**, v. 72, n. 6, p. 491–498, jun. 2002.
- MEHMOOD, T. et al. Study of oxygen plasma pre-treatment of polyester fabric for improved polypyrrole adhesion. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 2, p. 668–675, 2014.
- MEINERS, S. et al. Surface modification of polymer materials by transient gas discharges at atmospheric pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1, p. 1121–1127, 1998.
- MENDHE, P. et al. Low-temperature plasma processing for the enhancement of surface properties and dyeability of wool fabric. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 12, mar. 2016.
- MIRALAI, S. F. et al. Electrical and Optical Diagnostics of Dielectric Barrier Discharges (DBD) in He and N₂ for Polymer Treatment. **Plasmas and Polymers**, v. 5, n. 2, p. 63–77, 2000.
- MOLINA, J. et al. Enhanced adhesion of polypyrrole/PW12O hybrid coatings on polyester fabrics. **Journal of applied polymer science**, v. 129, n. 1, p. 422–433, 2013.
- MOLINA, J. et al. Plasma treatment of polyester fabrics to increase the adhesion of reduced graphene oxide. **Synthetic Metals**, v. 202, p. 110–122, 2015.
- MORENT, R. et al. Non-thermal plasma treatment of textiles. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 14, p. 3427–3449, 2008.
- MORENT, R. et al. Plasma Surface Modification of Biodegradable Polymers: A Review. **Plasma Processes and Polymers**, v. 8, n. 3, p. 171–190, mar. 2011.
- MORSHED, M. N. et al. **4A2_0171_ IMPROVEMENT OF GLUCOSE OXIDASE ACTIVITY IMMOBILIZED ON POLYESTER NONWOVEN MEDIATED BY HYPER-BRANCHED DENDRIMERS**. Proceedings of the 19th World Textile Conference-Autex 2019. **Anais...**2019
- NAEBE, M. et al. Effects of Plasma Treatment of Wool on the Uptake of Sulfonated Dyes with Different Hydrophobic Properties. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 4, p. 312–324, jul. 2009.
- NAEBE, M.; TESTER, D.; MCGREGOR, B. A. The effect of plasma treatment and loop

- length on the handle of lightweight jersey fabrics as assessed by the Wool HandleMeter. **Textile Research Journal**, v. 85, n. 11, p. 1190–1197, out. 2014.
- NAJAR, S. S.; WANG, X.; NAEBE, M. The effect of plasma treatment and tightness factor on the low-stress mechanical properties of single jersey knitted wool fabrics. **Textile Research Journal**, v. 88, n. 5, p. 499–509, dez. 2016.
- NAKAMATSU, J. et al. Ageing of plasma-treated poly (tetrafluoroethylene) surfaces. **Journal of adhesion science and technology**, v. 13, n. 7, p. 753–761, 1999.
- NASCIMENTO NETO, A. B. DO. **Desenho e construção de um protótipo gerador de jato de plasma frio à pressão atmosférica para aplicações biomédicas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.
- NITHYA, E. et al. Synergetic effect of DC air plasma and cellulase enzyme treatment on the hydrophilicity of cotton fabric. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1652–1658, 2011.
- OH, J.-H.; MOON, M.-W.; PARK, C. Effect of crystallinity on the recovery rate of superhydrophobicity in plasma-nanostructured polymers. **RSC Advances**, v. 10, p. 10939–10948, mar. 2020.
- OH, K. W.; KIM, S. H.; KIM, E. A. Improved surface characteristics and the conductivity of polyaniline–nylon 6 fabrics by plasma treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, n. 3, p. 684–694, 2001.
- OLIVEIRA, F. R. et al. Surface modification of banana fibers by DBD plasma treatment. **Plasma chemistry and plasma processing**, v. 32, n. 2, p. 259–273, 2012.
- OLIVEIRA, F. R. et al. Functionalization of wool fabric with phase-change materials microcapsules after plasma surface modification. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 2638–2647, 2013.
- OLIVEIRA, F. R. et al. Physical, chemical and morphological characterization of polyamide fabrics treated with plasma discharge. **Materials Research**, v. 20, p. 60–68, 2017.
- OLIVEIRA, F. R.; ZILLE, A.; SOUTO, A. P. Dyeing mechanism and optimization of polyamide 6,6 functionalized with double barrier discharge (DBD) plasma in air. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 177–186, 2014.
- ÖMEROĞULLARI, Z.; KUT, D. Application of low-frequency oxygen plasma treatment to polyester fabric to reduce the amount of flame retardant agent. **Textile Research Journal**, v. 82, n. 6, p. 613–621, jan. 2012.
- PALASAKAR, S.; KALE, R.; DESHMUKH, R. Adhesion properties of DBD plasma treated nylon 66 fabric- Optimisation of plasma process parameters. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 96, p. 102446, set. 2019.

- PALASKAR, S.; KALE, R.; DESHMUKH, R. Application of atmospheric pressure plasma for adhesion improvement in polyurethane coating on polypropylene fabrics. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 17, jan. 2020.
- PANDEY, K. K.; THEAGARAJAN, K. S. Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. **Holz als Roh - und Werkstoff**, v. 55, n. 6, p. 383–390, 1997.
- PANDIT, P.; SAMANTA, K.; TELI, M. Optimization of Atmospheric Plasma Treatment Parameters for Hydrophobic Finishing of Silk Using Box Behnken Design. **Journal of Natural Fibers**, p. 1–12, abr. 2020.
- PANDIYARAJ, K. N.; SELVARAJAN, V. Non-thermal plasma treatment for hydrophilicity improvement of grey cotton fabrics. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 199, n. 1, p. 130–139, 2008.
- PAPPAS, D. et al. Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas. v. 201, p. 4384–4388, 2006a.
- PAPPAS, D. et al. Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7, p. 4384–4388, 2006b.
- PARK, S.; KIM, J.; PARK, C. H. Influence of micro and nano-scale roughness on hydrophobicity of a plasma-treated woven fabric. **Textile Research Journal**, v. 87, n. 2, p. 193–207, abr. 2016.
- PAVLIŇÁK, D. et al. Application of dielectric barrier plasma treatment in the nanofiber processing. **Materials Today Communications**, v. 16, p. 330–338, 2018.
- PENG, S. et al. Influence of absorbed moisture on desizing of poly(vinyl alcohol) on cotton fabrics during atmospheric pressure plasma jet treatment. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 13, p. 4103–4108, 2010.
- PERAN, J.; ERCEGOVIĆ RAŽIĆ, S. Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification. **Textile Research Journal**, v. 90, n. 9–10, p. 1174–1197, 2020.
- PESSOA, R. S. et al. CHEMISTRY STUDIES OF LOW-PRESSURE ARGON DISCHARGES: EXPERIMENTS AND SIMULATION. **PRODUCTION, CHARACTERISTICS AND APPLICATIONS**, p. 189, 2013.
- PEZZOTTI, G. et al. Physical chemistry insights into surface charge phenomena during frictional coupling in triboelectric X-ray sources. p. 7708–7724, 2019.
- PIPA, A.; HODER, T.; BRANDENBURG, R. On the Role of Capacitance Determination Accuracy for the Electrical Characterization of Pulsed Driven Dielectric Barrier Discharges.

Contributions to Plasma Physics, v. 53, 1 jun. 2013.

POZO-ANTONIO, J. S.; NOYA, D.; MONTOJO, C. Aesthetic Effects on Granite of Adding Nanoparticle TiO₂ to Si-Based Consolidants (Ethyl Silicate or Nano-Sized Silica). **Coatings**, v. 10, n. 3, p. 215, 2020.

PRYSIAZHNYI, V.; RICCI, A. H. C.; KOSTOV, K. G. On Power Measurements of Single-Electrode Low-Power Ar Plasma Jets. **Brazilian Journal of Physics**, v. 46, n. 5, p. 496–502, 2016.

RANI, K. V. et al. HYDROPHOBIC SURFACE MODIFICATION OF SILK FABRIC USING PLASMA-POLYMERIZED HMDSO. **Surface Review and Letters**, v. 25, n. 02, p. 1850060, jun. 2017.

RASH, A.; MOUSSAVIPOURGHARBI, H.; MITJALILI, M. Effect of low-temperature plasma treatment on surface modification of cotton and polyester fabrics. v. 29, n. March, p. 74–78, 2004.

REN, C.-S. et al. Surface modification of PE film by DBD plasma in air. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, Part 2, p. 3421–3425, 2008.

RIBEIRO, A. et al. Effect of Dispersion Solvent on the Deposition of PVP-Silver Nanoparticles onto DBD PlasmaTreated Polyamide 6,6 Fabric and Its Antimicrobial Efficiency. **Nanomaterials**, v. 10, p. 607, mar. 2020.

RIBEIRO, F. R. G. . Alternativa Sustentável de Tingimento Têxtil com Líquido Iônico. 2013.

ROMBALDONI, F. et al. Adhesion enhancement of electrospun nanofiber mats to polypropylene nonwoven fabric by low-temperature oxygen plasma treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 216, p. 178–184, 2013.

ROSA, J. M. et al. Toxicity and environmental impacts approached in the dyeing of polyamide, polyester and cotton knits. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 102973, 2019.

RUIZ, A. et al. Fabrication and characterization of plasma processed surfaces with tuned wettability. **Langmuir**, v. 23, n. 26, p. 12984–12989, 2007.

RYU, J. B.; LYU, M. Y. A study on the mechanical property and 3D fiber distribution in injection molded glass fiber reinforced PA66. **International Polymer Processing**, v. 29, n. 3, p. 389–401, 2014.

SAJED, T. et al. Modification of wool protein fiber with plasma and dendrimer: Effects on dyeing with cochineal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 642–653, 2018.

SALEM, A. A. et al. Plasma Treated Polyester Fabric for Inkjet Printing. v. 8, n. 7, p. 74–83,

2018.

SALEM, V. **Tingimento Textil - Fibras, Conceitos E Tecnologia**. [s.l.] EDGARD BLUCHER, 2010.

SALVI, P. S. **A influência dos detergentes em pó comercial na solidez da cor à lavagem doméstica dos substratos têxteis**. [s.l.: s.n.].

SEEBÖCK, R. et al. Surface modification of polyimide using dielectric barrier discharge treatment. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 455–459, 2001.

SHADLE, L.; BERRY, D.; SYAMLAL, M. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. In: [s.l.: s.n.].

SHAHIDI, S.; GHORANNEVISS, M. Comparison between oxygen and nitrogen plasma treatment on adhesion properties and antibacterial activity of metal coated polypropylene fabrics. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 8, p. 971–978, 2012.

SHAHIDI, S.; GHORANNEVISS, M.; DALAL SHARIFI, S. Effect of Atmospheric Pressure Plasma Treatment/Followed by Chitosan Grafting on Antifelting and Dyeability of Wool Fabric. **Journal of Fusion Energy**, v. 33, n. 2, p. 177–183, 2014.

SHANAK, H. et al. Orientation of nano-crystallites and anisotropy of uniaxially drawn α -polyamide 6 films: XRD, FTIR, and microwave measurements. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 23, p. 8074–8083, 2014.

SHENTON, M. J.; LOVELL-HOARE, M. C.; STEVENS, G. C. Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, n. 18, p. 2754–2760, 2001.

SHIRLEY, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. **Physical Review B**, v. 5, n. 12, p. 4709–4714, 15 jun. 1972.

SHISHOO, R. **Plasma technologies for textiles**. [s.l.: s.n.].

SMIRNOV, S. A.; RYBKIN, V. V.; KHOLODKOV, I. Simulation of the processes of formation and dissociation of neutral particles in air plasma: vibrational kinetics of ground states of molecules. **High Temperature**, v. 40, n. 2, p. 161–165, 2002.

SOUSA, M. J. G. **Estudo da Reprodutibilidade Laboratorial no Processo de Tingimento Têxtil**. [s.l.] Universidade do Porto, 2016.

SOUTO, A. P. Polyamide 6.6 Modified by DBD Plasma Treatment for Anionic Dyeing Processes. In: OLIVEIRA, F. R. (Ed.). . Rijeka: IntechOpen, 2011. p. Ch. 12.

SPARAVIGNA, A. et al. Plasma treatment advantages for textiles. 2008.

SUN, D.; CHEN, X. Plasma modification of Kevlar fabrics for ballistic applications. **Textile Research Journal**, v. 82, n. 18, p. 1928–1934, jul. 2012.

- SUN, D.; STYLIOS, G. Fabric surface properties affected by low temperature plasma treatment. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 173, p. 172–177, abr. 2006.
- SUN, D.; STYLIOS, G. K. Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Scouring and Dyeing of Natural Fabrics. **Textile Research Journal**, v. 74, n. 9, p. 751–756, set. 2004.
- SUN, D.; STYLIOS, G. K. Investigating the Plasma Modification of Natural Fiber Fabrics- The Effect on Fabric Surface and Mechanical Properties. **Textile Research Journal**, v. 75, n. 9, p. 639–644, set. 2005.
- SURESHA, B. et al. Role of micro/nano fillers on mechanical and tribological properties of polyamide66/polypropylene composites. **Materials and Design**, v. 31, n. 4, p. 1993–2000, 2010.
- SZULC, J. et al. Low temperature plasma for textiles disinfection. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 131, p. 97–106, 2018.
- TAKKE, V. et al. Studies on the atmospheric air–plasma treatment of PET (polyethylene terephthalate) woven fabrics: effect of process parameters and of aging. **Journal of applied polymer science**, v. 114, n. 1, p. 348–357, 2009.
- TANAKA, K. et al. Plasma polymerization of 1-benzothiophene. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 10, p. 5653–5660, 1991.
- TERINTE, N. et al. Environmental assessment of coloured fabrics and opportunities for value creation: Spin-dyeing versus conventional dyeing of modal fabrics. **Journal of Cleaner Production**, v. 72, p. 127–138, 2014.
- Têxteis - Ensaio de solidez da cor Parte A05: Avaliação instrumental da alteração da cor para classificação na escala cinza. . [s.l: s.n.].**
- TITOV, V. A. et al. The treatment of textile materials in air plasma. **High Energy Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 121–125, 2002.
- TIWARI, S. et al. Influence of cold remote nitrogen oxygen plasma treatment on carbon fabric and its composites with specialty polymers. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 964–974, 2011.
- TOUHID, S. et al. TiO₂/Cu Composite NPs Coated Polyester Fabric for the Enhancement of Antibacterial Durability. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 774, p. 12114, mar. 2020.
- TUŠEK, L. et al. Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 195, n. 1–3, p. 81–95, 2001.
- TWARDOKUS, R. G. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. **Universidade Federal de Santa Catarina**, p. 136, 2004.

- VADILLO, D. C. et al. Dynamic contact angle effects onto the maximum drop impact spreading on solid surfaces. **Physics of Fluids**, v. 21, n. 12, p. 122002, dez. 2009.
- VAN DER MEI, H. C. et al. Aging effects of repeatedly glow-discharged polyethylene: influence on contact angle, infrared absorption, elemental surface composition, and surface topography. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 5, n. 9, p. 757–769, jan. 1991.
- VAN DER SCHUEREN, L. et al. Novel cellulose and polyamide halochromic textile sensors based on the encapsulation of Methyl Red into a sol-gel matrix. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 162, n. 1, p. 27–34, 2012.
- VANESSA, R. **ESTERILIZAÇÃO DE MATERIAIS TERMOSENSÍVEIS ATRAVÉS DE APLICAÇÃO DE PLASMA GERADO POR DESCARGA COM BARREIRA DIELÉTRICA (DBD)**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2008.
- VASANTHAN, N. Orientation and structure development in polyamide 6 fibers upon drawing. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 22, p. 2870–2877, 2003.
- VASANTHAN, N.; SALEM, D. R. FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 5, p. 536–547, 2001.
- VESEL, A. et al. Plasma modification of viscose textile. **Vacuum**, v. 84, n. 1, p. 79–82, 2009.
- VOIT, B. Principles of polymerization. By George Odian. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, 1 out. 2002.
- WAGNER, H. E. et al. The barrier discharge: Basic properties and applications to surface treatment. **User Modeling and User-Adapted Interaction**, v. 71, n. 3 SPEC., p. 417–436, 2003.
- WANG, C. X. et al. Influence of atmospheric pressure plasma treatment time on penetration depth of surface modification into fabric. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 8, p. 2499–2505, 2008.
- WANG, C. X.; DU, M.; QIU, Y. P. **Uniformity and penetration of surface modification effects of atmospheric pressure plasma jet into textile materials**. Advanced Materials Research. **Anais...Trans Tech Publ**, 2011
- WANG, C. X.; QIU, Y. P. Two sided modification of wool fabrics by atmospheric pressure plasma jet: Influence of processing parameters on plasma penetration. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 14, p. 6273–6277, 2007.
- WANG, C. X.; REN, Y.; QIU, Y. P. Penetration depth of atmospheric pressure plasma surface modification into multiple layers of polyester fabrics. **Surface and Coatings**

Technology, v. 202, n. 1, p. 77–83, 2007.

WANG, M. J.; CHANG, Y. I.; PONCIN-EPAILLARD, F. Effects of the addition of hydrogen in the nitrogen cold plasma: The surface modification of polystyrene. **Langmuir**, v. 19, n. 20, p. 8325–8330, 2003.

WANG, N. et al. Tunable fabrication of three-dimensional polyamide-66 nano-fiber/nets for high efficiency fine particulate filtration. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 1445–1452, 2012.

XI, M. et al. Surface modification of aramid fiber by air DBD plasma at atmospheric pressure with continuous on-line processing. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 24, p. 6029–6033, 2008.

YAMAN, N. et al. Plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with soluble textile dyestuff. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 15, p. 6764–6770, 2009.

YAMAN, N.; ÖZDOĞAN, E.; SEVENTEKIN, N. Atmospheric plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with insoluble textile dyestuff. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 1, p. 35–41, 2011.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2016.

ZARKOGIANNI, M. et al. Colour and fastness of natural dyes: Revival of traditional dyeing techniques. **Coloration Technology**, v. 127, n. 1, p. 18–27, 2011.

ZHANG, C. et al. Surface modification of polyester fabrics by atmospheric-pressure air/He plasma for color strength and adhesion enhancement. **Applied Surface Science**, v. 400, p. 304–311, 2017.

ZHANG, R.; WANG, A. Modification of wool by air plasma and enzymes as a cleaner and environmentally friendly process. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 961–965, 2015.

ZOLLINGER, B. M. H. R. **Colorimetria.pdf**, 1981.

Apêndice A– Medição da área de espalhamento da gota de corante com o Software ImageJ

A análise da fração de área atingida pela gota de corante nas amostras tratadas e não tratada com plasma realizada com o software ImageJ 152 foi feita pelas seguintes etapas:

1. Abrir a imagem desejada em File – Open;
2. Após a imagem selecionada selecionar Image-Type-8 Bit;
3. Image→ Adjust→ Threshold (Ajuste para definir os limites medidos);
4. Selecionar um ponto de referência com a seta (escala);
5. Analyse→ Set Scale→ Know distance (obtida pela seta de referencia);
6. Selecionar a área a ser medida com Wand Toll (área que limita o espalhamento da gota na superfície);
7. Analyse→ Measure (Fornece a área medida pelo software).

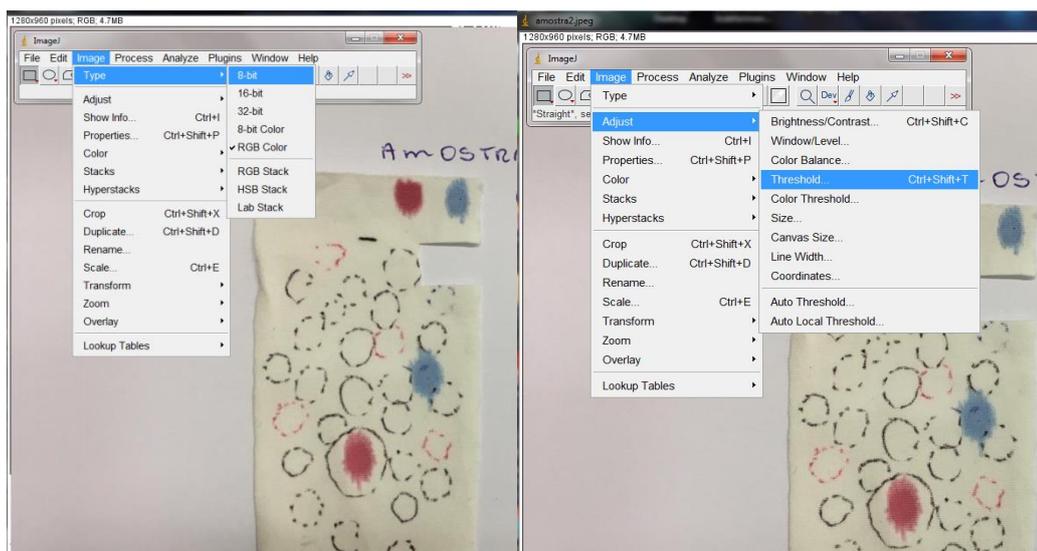


Figura A.1: Análise da área atingida pela gota de corante pelo ImageJ.

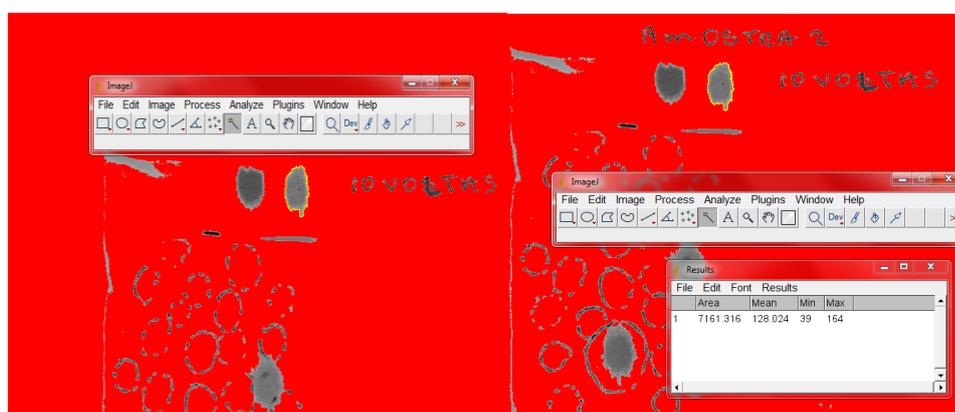


Figura A.2: Delimitação da área a ser medida pelo software.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO			
1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 06 de janeiro de 2021	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/TD-028/2020	4. N° DE PÁGINAS 162
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Funcionalização de tecidos de poliamida 6.6 por plasmas de descargas de barreira dielétrica operada em pressões atmosférica e subatmosférica.			
6. AUTOR(ES): Larissa Maciel do Nascimento			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Descarga de barreira dielétrica. 2. Têxtil. 3. Tratamento de superfície.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Fibras têxteis; Tratamento de superfícies; Descargas elétricas; Pressão atmosférica; Engenharia de materiais.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Rodrigo Sávio Pessoa; co-orientador: Gilberto Petraconi Filho. Defesa em 18/12/2020. Publicada em 2020.			
11. RESUMO: Este estudo utilizou plasmas gerados por descarga de barreira dielétrica (DBD) operando em pressão atmosférica (PA), utilizando ar, ou pressão subatmosférica (PSA), utilizando ar ou argônio, no tratamento do tecido de poliamida 6.6. Foram utilizadas dosagens do plasma da ordem de $3000 \text{ W} \cdot \text{min} \cdot \text{m}^{-2}$ para PA e $600 \text{ kW} \cdot \text{min}^{-2}$ para PSA. O efeito do envelhecimento da hidrofiliabilidade após o tratamento foi avaliado por medidas do ângulo de contato aparente com água deionizada. As mudanças morfológicas dos têxteis foram investigadas utilizando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM). Para verificar as mudanças nos grupos funcionais nas fibras dos têxteis, foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), enquanto que as mudanças nas ligações superficiais foram avaliadas pelas técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Além disso, modificações na brançura foram investigadas pela técnica de espectrofotometria de cores (Datacolor). Esta técnica também possibilitou avaliar os parâmetros colorísticos das amostras na etapa de tingimento. Os resultados mostraram que o aumento da rugosidade da superfície com o tratamento em PA contribuiu para a diminuição e manutenção da hidrofiliabilidade dos tecidos PA 6.6 por mais tempo. O plasma PSA em ar aumentou o efeito do envelhecimento com uma dosagem de plasma menor em comparação com o tratamento DBD em PA. Os efeitos de molhabilidade e alterações na porcentagem da composição química da amostra são observados após o processo de funcionalização do tecido empregando argônio como gás de trabalho indicados nas análises de XPS-EDS indicando diminuição na intensidade dos picos das amostras visualizados no FTIR. Com relação à análise colorimétrica, as amostras mostraram diferença com relação aos valores de variação na intensidade de cor (ΔE) que avalia a diferença de cor em relação à amostra padrão (sem funcionalização a plasma), corroborando com a análise da área de molhabilidade entre as amostras tratadas e não tratadas com relação à absorção do corante.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			