

BRUNO HENRIQUE DA SILVA LEAL

Aplicação de jato de plasma frio atmosférico com saída no formato de funil em tecidos comerciais

Bruno Henrique da Silva Leal

Aplicação de jato de plasma frio atmosférico com saída no formato de funil em tecidos comerciais

Dissertação apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Faculdade de Engenharia e Ciências de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física na área de Física de Plasma e Descarga Atmosféricas.

Orientador: Dr. Konstantin Georgiev Kostov
Coorientador: Dr. Felipe V. de Paula Kodaira

Guaratinguetá - SP
2023

L435a Leal, Bruno Henrique da Silva
Aplicação de jato de plasma frio atmosférico com saída
no formato de funil em tecidos comerciais / Bruno Henrique
da Silva Leal - Guaratinguetá, 2023.
81 f : il.
Bibliografia: f. 77-81

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual
Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciências de
Guaratinguetá, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Dr. Konstantin Georgiev Kostov
Coorientador: Prof. Dr. Felipe V. de Paula Kodaira

1. Jato de plasma. 2. Plasma (Gases ionizados). 3. Fibras
têxteis. 4. Microscopia eletrônica de varredura. I. Título.
CDU 533.9(043)

BRUNO HENRIQUE DA SILVA LEAL

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM FÍSICA”**

**PROGRAMA: FÍSICA
CURSO: MESTRADO**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Ernesto Vieira Neto
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV
Orientador - UNESP


Dr. FELLYPE DO NASCIMENTO
UNESP


Profª. Drª. CARINA BARROS MELLO
INPE

MAIO de 2023

DADOS CURRICULARES

BRUNO HENRIQUE DA SILVA LEAL

NASCIMENTO	10.06.1999 – Cachoeira Paulista / SP
FILIAÇÃO	Luciano Augusto Leal Luciani do Santo Silva
2017/2022	Curso de Graduação em Bacharelado em Física, Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista
2021/2023	Curso de Pós-Graduação em Física e Astronomia, nível de Mestrado, Faculdade de Engenharia e Ciências do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista

AGRADECIMENTOS

A minha mãe e irmãs, Luciani, Ingrid e Larissa e a minha companheira Ana Vitória, que sempre me apoiaram, aturaram e aconselharam nos momentos mais difíceis durante o mestrado.

A meus orientadores, Prof. Dr Konstantin Georgiev Kostov e Dr. Felipe Vicente de Paula Kodaira, por terem me aceito como orientado, me guiado nos estudo sobre o plasma e compartilhado um pouco do seu vasto conhecimento dentro e fora do laboratório.

A meus professores e companheiros de departamento, que prontamente sempre estiveram a me ajudar em questões acadêmica e pessoais.

A todos os meus companheiros de laboratório, em especial Ana Carla, Ananias Alves e Kleber, pelas encantáveis horas de companheirismo e suporte teórico sem os quais esse trabalho não seria possível.

A todos os meus companheiros de pós-graduação pela amizade e companheirismo, em especial a Tiago, cujo suporte junto a burocracia necessária foi de vital importância para a conclusão desse trabalho.

A todos os meus amigos que foram de vital importância para a minha permanência no meio acadêmico durante a pandemia, provavelmente não seria possível realizar esse trabalho sem eles. Em especial, agradeço a Marco, Jorge, Paulo, Breno e Ravena que sempre me apoiaram e aconselharam nas horas mais difíceis.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

“Para um homem sem rumo qualquer caminho serve. Mas um homem que tem por que viver pode aguentar quase qualquer como.”
O autor.

RESUMO

A grande demanda de consumo de artigos têxteis impulsiona a exploração de novas metodologias de produção visando obter melhorias na qualidade desses itens. A aplicação de tecnologia de plasma na cadeia produtiva tem se mostrado de grande valia para o melhoramento de diversas fases da produção têxtil. Assim, motivado pela alta necessidade e pela aplicabilidade, esse estudo abordou a aplicação de jato de plasma para melhoramento das propriedades de tecidos fortemente consumidos no mundo, o algodão (CO) e o poliéster (PES). O reator utilizado foi um dispositivo para produzir plasma em pressão atmosférica que possuía uma saída em formato de funil. Esse reator foi construído para promover tratamentos homogêneos em materiais com áreas de dimensões consideravelmente maiores que os reatores que produzem jatos de plasma. Sua principal vantagem, como reportado na literatura, é a capacidade de tratamento regular de amostras com distintas geometrias. A principal interação do plasma com fibras têxteis estudada foi a capacidade de ativação das mesmas, verificada através da avaliação da molhabilidade dos tecidos antes e após a exposição ao plasma, bem como o impacto que a aplicação de distintas doses de energia no tratamento e diferentes procedimentos de tratamento ocasionam em tal propriedade. Para tanto, fez-se uso da aferição da adsorção capilar nas amostras. Para analisar os possíveis mecanismos da interação, as amostras foram caracterizadas também por métodos espectroscópico e de microscopia, sendo utilizados nesse estudo a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR), Espectroscopia Fotoelétrica de Raio-X (XPS) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). Entre os principais resultados, foi possível constatar a melhoria na molhabilidade e, conseqüentemente, da energia superficial. Além disso, o impacto do tratamento na fibra têxtil permitiu iniciar a investigação dos possíveis mecanismos de ação do plasma em ambos os materiais analisados.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de materiais a plasma, Jato de Plasma em Pressão Atmosférica, Fibras Têxteis.

ABSTRACT

The high demand for consumption of textile articles drives the exploration of new production methodologies aiming to obtain improvements in the quality of these items. The application of plasma technology in the production chain has proven to be of great value for the improvement of several phases of textile production. Thus, motivated by the high need and applicability, this study approached the application of plasma jet for the improvement of the properties of strongly consumed fabrics in the world, cotton (CO) and polyester (PES). The reactor used was a device to produce plasma at atmospheric pressure that had a funnel-shaped outlet. This reactor was built to provide homogeneous treatments on materials with considerably larger surface areas than reactors that produce plasma jets. Its main advantage, as reported in the literature, is the ability to regularly treat samples with different geometries. The main interaction of plasma with textile fibers studied was their activation capacity, through the evaluation of the wettability of fabrics before and after exposure to plasma, as well as the impact that the application of different doses of energy in the treatment and different treatment procedures have on this property. To this end, capillary adsorption was measured on the samples. To analyze the possible interaction mechanisms, the samples were also characterized by spectroscopic and microscopic methods, using Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the attenuated total reflection mode (ATR-FTIR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The main results included the improvement in wettability and, consequently, surface energy. In addition, the impact of the treatment on the textile fiber allowed to start the investigation of the possible mechanisms of plasma action in both materials analyzed.

KEYWORDS: Plasma Treatment of Materials, Atmospheric Pressure Plasma Jet, Textile Fibers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esfera de Debye	20
Figura 2: Variação da temperatura do gás T_g e a temperatura dos elétrons T_e com a pressão	23
Figura 3: Avalanche de Townsend	25
Figura 4: Curva V-I de uma descarga elétrica de corrente contínua	26
Figura 5: Curvas de Paschen para diferentes gases.	28
Figura 6: Configuração usual da descarga corona positiva	29
Figura 7: Diferentes configurações para reatores DBD.....	30
Figura 8: Esquema de (a) jato com eletrodo sem dielétrico (b) jato com descarga por barreira dielétrica (c) jato do tipo DBD (d) jato de eletrodo simples.	33
Figura 9: Classificação das fibras têxteis.	35
Figura 10: Cadeia produtiva têxtil.	36
Figura 11: Tecido do tipo (a) malha (b) plano.	36
Figura 12: Figura de Lissajous típica para um reator DBD de placas planas.....	40
Figura 13: Profundidade de detecção das técnicas de caracterização superficial.....	42
Figura 14: Superfície em contato com a gotícula.	43
Figura 15: Ilustração progressão de um líquido em capilaridade	44
Figura 16: Vibrações de ligações moleculares.	46
Figura 17: Esquemático de um ATR-FTIR.....	47
Figura 18: Esquemático de um XPS.....	49
Figura 19: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.....	50
Figura 20: Esquemático do jato com saída no formato de funil (b) Reator em formato de funil em operação.	51
Figura 21: Estruturas moleculares (a) celulose (b) poliéster (PET).	52
Figura 22: Tensão em dois picos seguidos no modo burst.	53
Figura 23: (a) suporte para aferição de molhabilidade por capilaridade (b) amostra após a realização do teste.....	54
Figura 24: Região das amostras analisadas por XPS (a) CO, (b) COPES.	56
Figura 25: Corrente relacionada a tensão aplicada no período de um <i>burst</i> completo.....	57
Figura 26: Carga transferida relacionada a tensão aplicada no período de um <i>burst</i> completo.....	58
Figura 27: Figura de Lissajous obtida a partir da tensão e carga transportada do reator em formato de funil em um <i>burst</i>	58
Figura 28: Absorção da solução corante conforme o tempo de tratamento das amostras de CO	60
Figura 29: Absorção da solução corante conforme o tempo de tratamento amostras de COPES	60
Figura 30: Ascensão da solução corante conforme o tempo de tratamento das amostras de CO	61
Figura 31: Ascensão da solução corante conforme o tempo de tratamento para as amostras de COPES.....	62
Figura 32: Massa absorvida de CO conforme o procedimento aplicado.....	63
Figura 33: Massa absorvida do COPES conforme o procedimento aplicado	63
Figura 34: Ascensão da solução no CO conforme o procedimento aplicado	64
Figura 35: Ascensão da solução conforme no COPES conforme o procedimento aplicado	65
Figura 36: Regressão hidrofóbica das amostras de CO	66
Figura 37: Regressão hidrofóbica das amostras de COPES	66
Figura 38: Espectro do infravermelho de CO conforme o ensaio	68
Figura 39: Espectro do infravermelho do COPES conforme o ensaio	68
Figura 40: Razão O/C do CO.	70

Figura 41: Razão O/C do COPES.....	70
Figura 42: Ligações de carbono das amostras de CO tratadas.	71
Figura 43: Ligações de carbono das amostras de COPES.....	72
Figura 44: Imagem de MEV da superfície do (a) CO não tratado (b) COPES não tratado (c) CO tratado (d) COPES tratado.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reações que ocorrem no plasma.....	19
Tabela 2: Classificação dos diversos tipos de plasma	24
Tabela 3: Algumas possíveis colisões e reações dos constituintes do plasma com a superfície	38
Tabela 4: Dose de energia conforme o tempo de tratamento.....	59
Tabela 5: Ligações identificadas através dos espectros de CO e COPES	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DC	Corrente continua
AC	Corrente alternada
DBD	Descarga por barreira dielétrica
APPJs	Jatos de plasma a pressão atmosférica
DFE	Jatos de plasma com eletrodo sem dielétrico
SE	Jatos de plasma de eletrodos simples
WCA	Ângulo de contato
ATR-FTIR	Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total Atenuada
XPS	Espectroscopia fotoelétrica de raio-X
MOBPM	Materiais oxidados de baixo peso molecular
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CO	Algodão
PES	Poliéster
PET	Polietileno tereftalato
COPES	Algodão com poliéster
Ar	Argônio

LISTA DE SÍMBOLOS

λ_D	Comprimento de Debye
L	Dimensões de onde o plasma é gerado
n_i	Densidade iônica
n_e	Densidade eletrônica
n	Densidade de partículas neutras
ω_e	Frequência do plasma
m_e	Massa eletrônica
e	Carga fundamental
ϵ_0	Permissividade eletrônica no vácuo
τ	Tempo de percurso do livre caminho médio
T_e'	período de oscilação característico do plasma
η	Densidade de ionização
E_{CM}	Energia cinética média
T_g	Temperatura do gás
k	Constante de Boltzmann
A	Constante experimental
B	Constante experimental
p	Pressão
d	Tensão nos eletrodos
γ_l	Energia superficial do líquido
i	Corrente
V	Tensão
R	Resistência
Q	Carga
C	Capacitância
P	Potência
f	Frequência
A_L	Área da figura de Lissajours
D	Ciclo de trabalho
N	Número de oscilações
T	Duração do grupo de oscilação

ΔT	Período de repetição das oscilações
γ_{SL}	Energia sólido-gota
γ_{SV}	Energia sólido-gás
γ_{LV}	Energia gota gás
θ	Ângulo de contato
t	Tempo
γ_l	Energia superficial
r_c	Comprimento do capilar
H	Altura da coluna absorvida
E	Energia de fóton
h	Constante de Planck
E_2	Energia do 2.º estado
E_1	Energia do 1.º estado
ν_{12}	Frequência do fóton com energia igual à diferença entre os 1.º e o 2.º estado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVOS	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Plasma.....	19
2.1.1	Definição e classificação	19
2.1.2	Métodos de geração de plasma	24
2.1.3	Descargas e Reatores	29
2.1.3.1	Descarga Corona	29
2.1.3.2	Descarga de barreira dielétrica	30
2.1.3.3	Jatos de plasma em pressão atmosférica (APPJs)	31
2.2	MATERIAIS TÊXTEIS	34
2.2.1	Fibras têxteis	34
2.2.2	Produção têxtil.	35
2.2.3	Ação do plasma em materiais têxteis.	37
2.3	CARACTERIZAÇÕES	39
2.3.1	Caracterização elétrica do reator.....	39
2.3.2	Técnicas de caracterização superficial de materiais	41
2.3.2.1	Molhabilidade e aferição por capilaridade	42
2.3.2.2	Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier e reflexão total atenuada (ATR-FTIR).....	45
2.3.2.3	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS).....	48
2.3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3	METODOLOGIA.....	51
3.1	Jato no formato de plasma com saída no formato de funil	51
3.2	Preparação das amostras	52
3.3	Tratamentos.....	53
3.4	Caracterizações das amostras.....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Caracterização do comportamento elétrico do reator e Determinação da dose de energia dos tratamentos	57
4.2	Molhabilidade dos tecidos	59
4.3	Resistência a lavagem e recuperação hidrofóbica dos materiais.	62
4.4	A ação dos tratamentos	67
4.4.1	Funcionalização	67
4.4.2	Alteração da morfologia.....	73

5	CONCLUSÃO.....	75
6	POSSIBILIDADES DE PESQUISAS FUTURAS	76
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil brasileira é a segunda maior indústria de transformação empregadora e uma das maiores consumidoras de água. Além do consumo massivo de água, a indústria têxtil também é responsável por grandes prejuízos ao meio ambiente devido ao descarte de poluente, como os pigmentos, os quais são os principais resíduos descartados (FRIZONI, 2011; JANAINA RODRIGUES DE ALMEIDA *et al.*, 2016; NUNES, 2019).

Com o objetivo de aprimoramento e preservação ambiental, o setor industrial têxtil requer cada vez mais modernização e otimização da linha de produção. Na literatura, diversas tecnologias são encontradas para atender a essas necessidades, sendo a tecnologia de plasma uma das mais promissoras devido ao seu baixo impacto ambiental e alta adaptabilidade às exigências específicas da indústria (FRIZONI, 2011).

Segundo BELTRAME (2000), é prática comum na indústria têxtil a engomagem de tecidos planos, que consiste na aplicação de goma nos tecidos trançados paralelamente à direção dos fios. Esse processo confere maior resistência à desfiagem e à fricção, porém reduz a capacidade de interação com a água (molhabilidade), dificultando processos de acabamento, como recobrimentos e pintura.

Consequentemente, após a engomagem, frequentemente é necessário realizar tratamentos nos tecidos planos para melhorar sua molhabilidade. Nos processos típicos de desengomamento e purga, os tecidos são imersos em água quente utilizando ácidos, agentes oxidantes (como persulfatos de sódio ou amônio), peróxido de hidrogênio ou enzimas amilolíticas (CPRH, 2001).

A aplicação de plasma tem demonstrado melhorias na molhabilidade dos tecidos, adequando-os para recobrimentos e proporcionando vantagens à linha de produção (GOTOH, 2020; PERAN; ERCEGOVIĆ RAŽIĆ, 2020; VOHRER *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 2008).

O plasma, que consiste em um coletivo de partículas com distintas energias, interage com as superfícies sólidas tanto de forma física quanto química. Os principais parâmetros para o tratamento por plasma incluem geometria, fonte de alimentação, gás de trabalho, pressão e natureza do material tratado. Assim, os plasmas podem ser adaptados para diversos propósitos, como gravação de microcircuitos eletrônicos, melhoria da biocompatibilidade de polímeros, remoção e deposição de nanomateriais, polimerização, melhoria do tingimento de tecidos, entre outros (KODAIRA, 2020; NA *et al.*, 2020; OCAMPO *et al.*, 2018; VESEL; PRIMC, 2020).

Diversas técnicas podem ser aplicadas para a geração de um plasma, sendo comumente utilizadas descargas elétricas quando se trata de plasmas à pressão atmosférica, como a descarga corona ou a descarga por barreira dielétrica (DBD) (NISHIME, 2015).

A descarga corona surge pela presença de um campo elétrico intenso próximo de um eletrodo pontiagudo. Historicamente, esses fenômenos eram observados em mastros de caravela durante tempestade. Para trabalhar em pressão atmosférica, é necessária uma tensão da ordem de kV para a geração desse tipo de descarga. A descarga corona pode ser gerada por tensão contínua (DC), alternada (AC) ou pulsada (MACIEL; SAGÁS, 2010).

A descarga DBD é amplamente utilizada na geração de plasmas atmosféricos não térmicos. Esse método envolve a introdução de uma barreira dielétrica entre os eletrodos, onde a descarga ocorrerá. Na presença do campo gerado entre os eletrodos, um campo é induzido na superfície do dielétrico, que se opõe ao campo aplicado, reduzindo a corrente. Como o surgimento desse campo de oposição ocorre apenas na presença de campos variáveis, é necessário que o campo aplicado entre os eletrodos varie constantemente. Portanto, somente é possível gerar descargas DBD com tensões alternadas (AC) ou pulsadas. Além disso, para que a descarga ocorra de maneira controlada, a distância entre os eletrodos (gap) deve ser pequena, da ordem de alguns milímetros. (NISHIME, 2013).

À pressão atmosférica, as tensões de ruptura dos gases de trabalho são muito altas, o que resulta em lacunas de descarga variando de alguns milímetros a poucos centímetros, limitando substancialmente o tamanho dos materiais que podem ser tratados diretamente. No processo de tratamento indireto, algumas espécies ativas de curta vida, como átomos de oxigênio e partículas carregadas, podem desaparecer antes de alcançar os objetos a serem tratados, reduzindo significativamente a eficiência do tratamento (LU *et al.*, 2009). Os jatos de plasma atmosféricos são dispositivos que visam minimizar essas limitações, utilizando um fluxo de gás que transporta o plasma para fora da região onde é gerado. Uma grande vantagem dessa classe de reatores é que o plasma gerado não está limitado ao volume do reator, permitindo o tratamento de regiões maiores do que as dimensões tradicionais dos jatos de plasma (KOSTOV *et al.*, 2015a).

O jato de plasma utilizado neste trabalho é um reator em forma de funil com dois eletrodos assimétricos: um em forma de agulha, localizado na parte estreita do funil, e um eletrodo circular plano externo ao funil, posicionado logo após a extremidade de maior diâmetro do reator, sob um dielétrico. Esse dispositivo gera uma descarga corona na região do eletrodo em forma de agulha. Um fluxo de gás e um campo elétrico permitem que as partículas do plasma sejam arrastadas até o segundo eletrodo. Devido à dispersão em toda a abertura do funil, essa

descarga permite o tratamento de superfícies complexas e com dimensões maiores do que os jatos de plasma tradicionais.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a aplicação do jato de plasma em formato de funil no tratamento de tecidos comerciais para melhorar sua molhabilidade. Além da caracterização elétrica do reator, as amostras têxteis foram submetidas a análises de adsorção por capilaridade. Para avaliar possíveis alterações químicas na superfície das fibras, foram utilizadas espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia fotoelétrica de raios-X.

1.1 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo avaliar os efeitos da aplicação do plasma gerado pelo jato no formato de funil em materiais têxteis e investigar possíveis modificações nessas estruturas. Além disso, busca-se estabelecer parâmetros que possam ser reproduzidos em estudos futuros. Com base nisso, foram definidos quatro objetivos a serem alcançados ao final deste estudo:

- Estabelecer condições ideais para um tratamento homogêneo.
- Realizar a caracterização elétrica do reator e determinar a quantidade de energia aplicada em cada tratamento.
- Caracterizar as possíveis mudanças ocasionadas pelos tratamentos na molhabilidade dos tecidos avaliados, assim como avaliar a resistência deles quanto à lavagem e ao armazenamento.
- Caracterizar as alterações físicas e químicas resultantes dos tratamentos e investigar o possível mecanismo de ação do plasma nas estruturas têxteis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plasma

Esta seção apresenta os principais conceitos sobre plasma, incluindo sua definição, classificação e métodos de geração. Também serão abordados os diferentes tipos de reatores que utilizam essa técnica.

2.1.1 Definição e classificação

O plasma é caracterizado como um gás parcial ou totalmente ionizado, possuindo pelo menos três características fundamentais: dimensão espacial muito maior que o comprimento de Debye, quase neutralidade macroscópica e comportamento coletivo (KUSANO, 2014).

Segundo MACIEL e SAGÁS (2010), a ionização de um gás ocorre devido às colisões entre as partículas, que podem ser elásticas ou inelásticas. Dessa forma, uma série de reações são possíveis em um plasma, envolvendo átomos neutros (A, B, M) átomos em estado metaestável (A^*), íons positivos (A^+) e negativos (A^-), elétrons e fótons, como as listadas na Tabela 1.

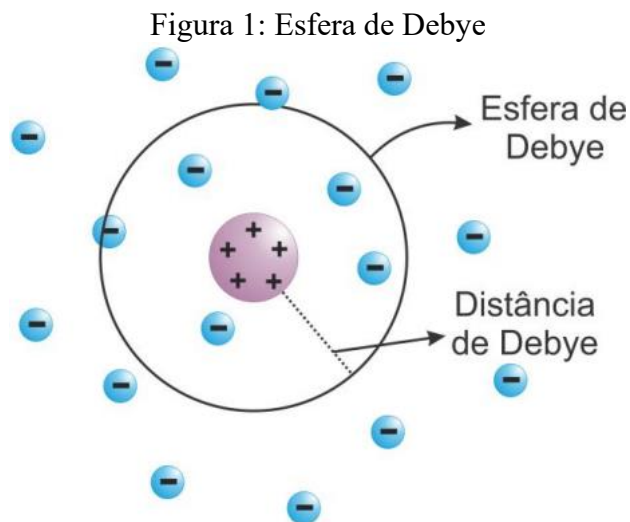
Tabela 1: Reações que ocorrem no plasma.

Nome	Reação	Descrição
Excitação	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$ $e + A \rightarrow A^* + e$	Elétrons energéticos excitam átomos e moléculas.
Desexcitação	$e + A_2^* \rightarrow A_2 + e + h\nu$	Átomo e moléculas excitadas emitem radiação ao retornarem ao estado fundamental.
Ionização	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e$	Elétrons energéticos ionizam espécies neutras por meio da liberação de um elétron.
Dissociação	$e + A_2 \rightarrow 2A + e$	A colisão do elétron com a molécula leva a sua dissociação sem a formação de íons.
Dissociação por ligação de elétron	$e + A_2 \rightarrow A^- + A + e$	Íons negativos são formados quando elétrons livres se ligam a espécies neutras.
Ionização dissociativa	$e + A_2 \rightarrow A^+ + A^- + e$	Produção de íons negativos por meio de ionização dissociativa.
Dissociação Penning	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$	Uma espécie metaestável

Ionização Penning	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e$	dissocia uma espécie neutra. Uma espécie metaestável ioniza uma espécie neutra.
Ionização elétron-metaestável	$e + A^* \rightarrow 2e + A^+$	Um átomo metaestável é ionizado por meio da colisão com um elétron.
Troca de carga	$A^+ B \rightarrow B^+ + A$	A carga de um íon é transferida a uma espécie neutra por meio de colisão.
Recombinação de íons	$A^- + A^+ \rightarrow AB$	Dois íons se recombinam formando uma molécula.
Recombinação elétron=íon	$e + A_2^+ + M \rightarrow A_2 + M$	O plasma perde partículas carregadas pela recombinação de cargas opostas.
Recombinação íon-íon	$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M$	A recombinação de dois íons ocorre em uma colisão de três corpos.

Fonte: (NISHIME, 2015).

Para que um gás seja considerado plasma, além da ionização, é preciso que apresente as três características fundamentais citadas anteriormente. Vamos considerar inicialmente um íon positivo no plasma. Devido à sua carga positiva, esse íon cria um campo elétrico esférico que atrai cargas negativas nas proximidades, resultando no efeito de blindagem. (Figura 1).



Fonte: (NISHIME, 2015).

O raio dessa esfera de blindagem é descrito pelo chamado comprimento de Debye (λ_D). Ele indica a distância na qual a influência do campo elétrico de uma partícula individual é sentida por outra no plasma (MOREIRA JÚNIOR, 2012). O valor λ_D é dado por:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Sendo ϵ_0 a constante de permissividade no vácuo, T_e a temperatura dos elétrons, n_e a densidade de elétrons, e a carga fundamental e k a constante de Boltzmann.

Se as dimensões em que o plasma é gerado não respeitarem esse limite inferior, o efeito de blindagem não ocorrerá. Portanto, uma das condições fundamentais para definir um plasma é que suas dimensões devem ser significativamente maiores do que o comprimento de Debye, conforme apresentado na equação 2:

$$L \gg \lambda_D \quad (2)$$

Sendo L as dimensões do volume onde o plasma é gerado.

Para uma blindagem eficaz, o número de elétrons que recobrem o íon deve ser também relativamente alto, ou seja:

$$n_e \lambda_D^3 \gg 1 \quad (3)$$

O segundo critério para considerar um gás ionizado como plasma é uma consequência direta do primeiro, uma vez que o desvio da neutralidade só pode ocorrer em distâncias da ordem de λ_D . Portanto, temos a seguinte validade:

$$n_i \approx n_e \quad (4)$$

Onde n_i representa a densidade de íons e n_e a densidade de elétrons. Isso é conhecido como "quase neutralidade macroscópica", o que significa que, mesmo havendo uma variedade de espécies eletricamente carregadas no plasma, o plasma como um todo é neutro.

Devido à natureza carregada das espécies presentes no plasma, a interação principal entre elas ocorre por meio das forças de Coulomb. As partículas carregadas exibem um comportamento coletivo, ou seja, seu movimento é interdependente. Quando o plasma é levemente perturbado, as partículas carregadas respondem coletivamente com um movimento restaurador. Isso resulta em um movimento oscilatório dos elétrons com uma frequência característica (ω_e), chamada de frequência de plasma (Equação 5) (FRIDMAN, 2008).

$$\omega_e = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Sendo m_e a massa eletrônica.

Como resultado das constantes colisões entre as partículas do plasma, a amplitude e a frequência das oscilações tendem a diminuir. Para preservar as propriedades do plasma, é

crucial considerar a distância média percorrida pelos elétrons entre colisões consecutivas, também conhecida como livre caminho médio, juntamente com o tempo de percurso (τ), o segundo critério deve respeitar a equação 6:

$$\omega_e \tau > 1 \Rightarrow \tau > \frac{1}{\omega_e} = T'_e \quad (6)$$

Sendo T'_e o período de oscilação característico do plasma.

Quando τ é maior que T'_e , os elétrons não são capazes de se comportar de maneira independente e são forçados pelas colisões a estar em equilíbrio com as partículas neutras, em outras palavras, quando o número de átomos ionizados é relativamente pequeno, a interação entre as partículas carregadas do gás ionizado é dominada por processos colisionais, ou seja, que envolvem principalmente colisões binárias entre elas (colisões elásticas e inelásticas), como em um gás neutro. Quando o número de partículas carregadas é substancial, a interação entre as partículas carregadas é dominada pelo comportamento coletivo (ROCHA, 2009).

Considerando a definição de plasma, diversos fenômenos naturais podem ser classificados como plasma, cada um com suas próprias propriedades distintas. Exemplos incluem auroras, estrelas, raios e o meio interestelar. Portanto, a classificação de cada tipo de plasma é crucial para compreender suas características específicas.

Devido ao fato de que o plasma é um gás total ou parcialmente ionizado, o grau de ionização é um fator fundamental para sua classificação. O grau de ionização correlaciona as densidades das espécies presentes no plasma (Equação 7). Ele também está atrelado a duas outras propriedades: a temperatura e a pressão de geração do plasma.

$$\eta = \frac{n_e}{n_{ti} + n_a} \quad (7)$$

Sendo η o grau de ionização, n_e a densidade eletrônica no gás, n_{ti} a densidade dos íons e n_a a densidade de espécies neutras.

A temperatura de um plasma está relacionada à energia cinética de seus componentes. Um exemplo clássico dessa relação pode ser observado na Equação 8, a qual descreve a energia cinética média de um gás monoatômico por sua temperatura.

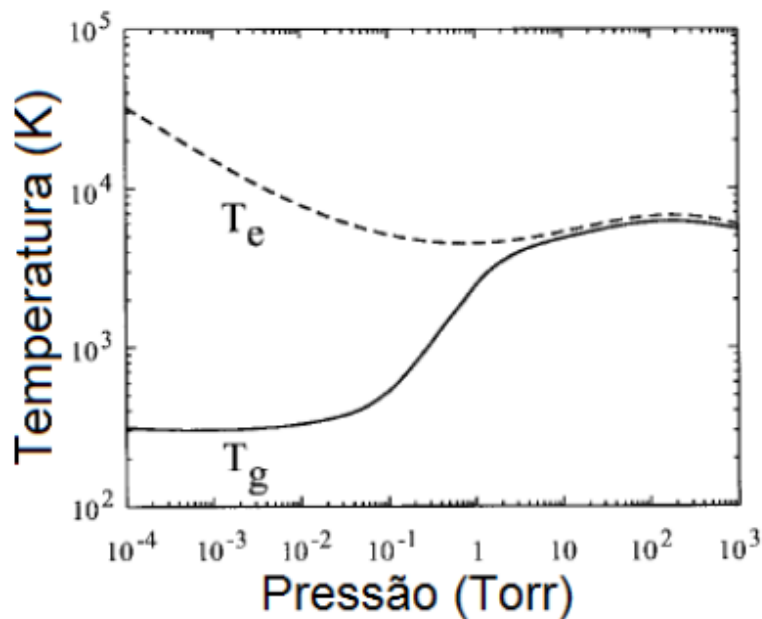
$$E_{CM} = \frac{3}{2} kT_g \quad (8)$$

onde E_{CM} é a energia cinética média e T_g a temperatura do gás.

Diferentes partículas possuem distintas massas e velocidades, portanto, podem ter distintas energias cinéticas e contribuições para temperaturas de um plasma, como o caso dos elétrons (T_e) e dos íons (T_i).

A pressão, por sua vez, está relacionada à distância entre as partículas. Quanto maior a pressão, menor é o caminho livre médio, o que dificulta a aceleração da partícula. Outra consequência do aumento da pressão é o aumento da frequência dos processos colisionais com transferência de energia (colisões inelásticas). Isso, por sua vez, leva à tendência de equilíbrio térmico das espécies do plasma (CASTRO, 2017). Como pode ser visto na Figura 2, a temperatura eletrônica e a temperatura do gás são distintamente diferentes em baixas pressões. Com o aumento da pressão, ocorre uma redução de T_e e aumento de T_g levando assim ao equilíbrio térmico.

Figura 2: Variação da temperatura do gás T_g e a temperatura dos elétrons T_e com a pressão



Fonte: (SCHÜTZE *et al.*, 1998).

Portanto, os diferentes tipos de plasma podem ser organizados de acordo com o grau de ionização, a temperatura e a pressão, como plasma de alta temperatura, baixa temperatura, térmico ou não térmico. Na Tabela 2, são apresentadas as escalas de cada propriedade perante essa classificação, assim como exemplos típicos dos plasmas.

Tabela 2: Classificação dos diversos tipos de plasma

	Plasma de alta temperatura	Plasma de baixa temperatura	
		Térmico	Não-térmico
Propriedades	$T_e \approx T_i \approx T_g$	$T_e \geq T_i \approx T_g$	$T_e \gg T_i \approx T_g$
	$T_g = 10^6 - 10^8 K$	$T_g \leq 10^4 K$	$T_g = 300 - 10^3 K$
	$n_e \geq 10^{20} m^{-3}$	$n_e \geq 10^{20} m^{-3}$	$n_e \approx 10^{13} m^{-3}$
Exemplos	Plasma de fusão, núcleo de estrelas	Plasma de arco, Tocha de plasma	Descarga corona, DBD, APPJ.

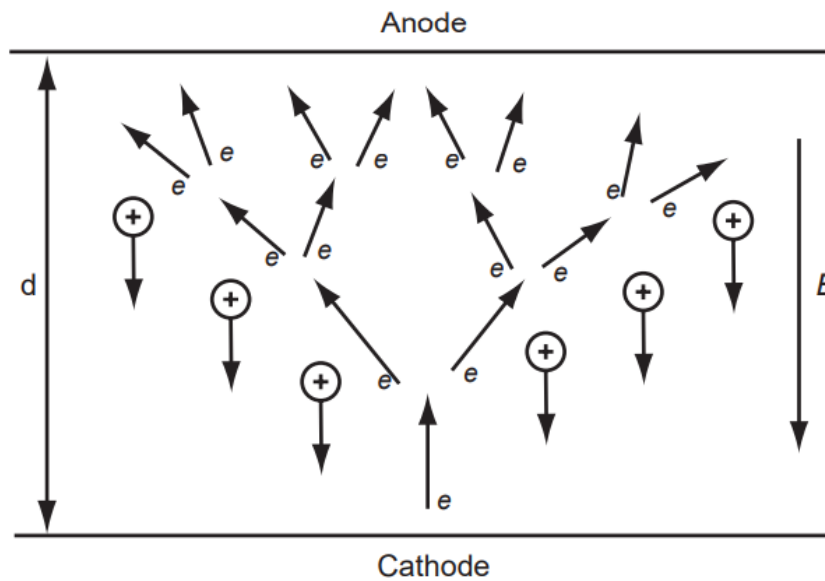
Fonte:(NEHRA *et al.*, 2008).

2.1.2 Métodos de geração de plasma

O princípio de geração de um plasma é ionizar um gás e garantir que ele possua dimensão maior que o comprimento de Debye, comportamento coletivo e quasineutralidade macroscópica, como definido anteriormente. Existem várias formas de fornecer a energia necessária para isso, podendo ser por meio de energia térmica, corrente elétrica ou radiação eletromagnética (CONRADS; SCHMIDT, 2000; NEHRA *et al.*, 2008; TENDERO *et al.*, 2006).

Para geração de plasma não térmico em laboratório, são frequentemente utilizadas descargas elétricas em gases (FRIDMAN, 2008). Uma descarga elétrica pode ser formada na região entre dois eletrodos (gap) aos quais é aplicada uma diferença de potencial (DDP). Na Figura 3 é apresentado um esquema básico para a geração de uma descarga elétrica autossustentável em baixa pressão. Esse sistema consiste em dois eletrodos planos aos quais é aplicada uma diferença de potencial contínua. Embora seja um sistema simples, ele permite analisar as diferentes etapas envolvidas na formação de uma descarga elétrica.

Figura 3: Avalanche de Townsend



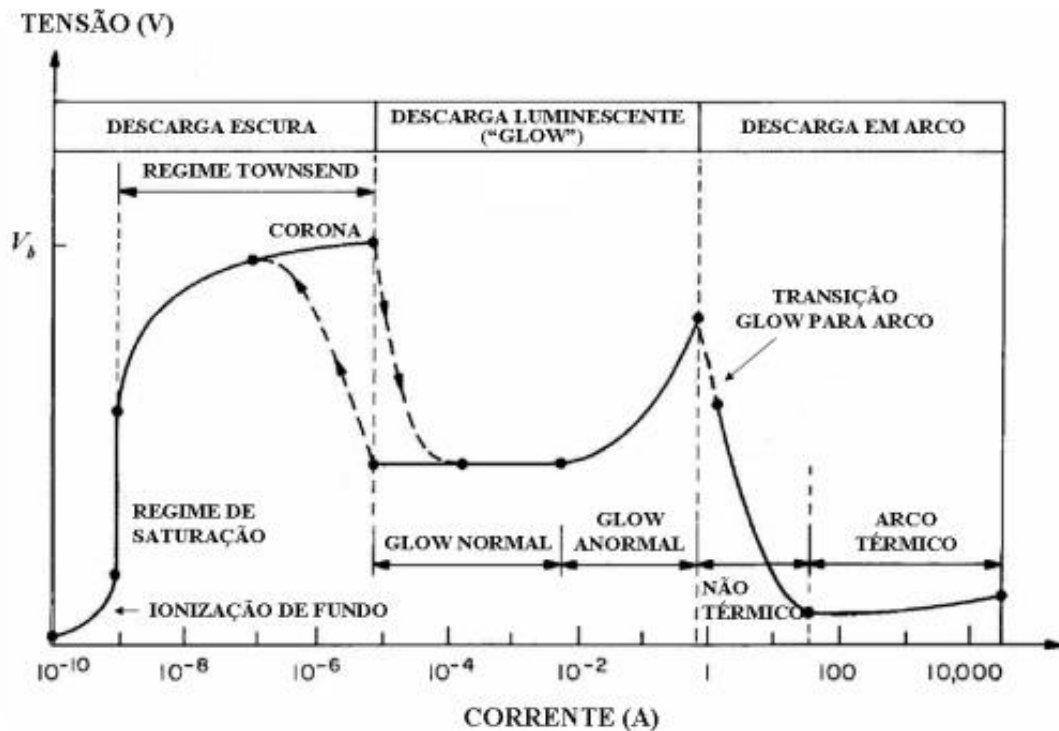
Fonte: (FRIDMAN, 2008).

Na Figura 4 é apresentada evolução de uma descarga elétrica de corrente contínua conforme a tensão aplicada e a corrente. Inicialmente, os elétrons e íons presentes no sistema devido à ionização de fundo (ionização natural provocada pela ação da radiação solar) deslocam-se para as proximidades dos eletrodos conforme sua carga. Os elétrons são atraídos para anodo, enquanto os íons positivos para o catodo, essa primeira etapa é conhecida como descarga “GEISER” (MACIEL; SAGÁS, 2010).

À medida que a tensão aplicada aumenta, o campo elétrico e a energia transferida para os elétrons também aumentam, levando ao regime de Townsend. Esse regime foi um dos primeiros modelos a descrever a ruptura dielétrica de gás. Nesse modelo, ocorre a propagação de avalanches de elétrons que promovem a ionização do meio gasoso, como pode ser observado na Figura 3.

Quando os elétrons acelerados em direção ao catodo atingem energia suficiente para ionizar as partículas com as quais colidem ao longo de seu percurso, ocorre a formação de novas espécies eletricamente carregadas. Para que isso aconteça, a tensão aplicada entre os elétrons deve atingir o valor conhecido como "tensão de ruptura".

Figura 4: Curva V-I de uma descarga elétrica de corrente contínua.



Fonte: (MACIEL; SAGÁS, 2010).

Após a ruptura dielétrica do gás, a tensão cai abruptamente e entra em um novo regime, chamado de regime luminoso normal ou *glow* normal. Isso ocorre devido à transição do meio isolante (gás) para condutor (plasma), ou seja, o aumento de portadores de carga reduz a resistividade elétrica, exigindo menos tensão para manter a corrente. No entanto, à medida que a corrente aumenta, a área por onde o fluxo da corrente passa também aumenta, cobrindo completamente os eletrodos e entrando em um novo regime, chamado de *glow* anormal, no qual a resistividade aumenta e, consequentemente, a tensão necessária para manter a corrente também aumenta.

À medida que a densidade de corrente aumenta, a quantidade de elétrons no plasma também aumenta, resultando em um aumento na densidade eletrônica. No entanto, a temperatura eletrônica tende a diminuir devido às colisões frequentes entre os elétrons. Ao mesmo tempo, a temperatura do gás aumenta devido ao aquecimento causado pela corrente elétrica. Esse aumento na temperatura do gás e a diminuição da temperatura eletrônica levam ao surgimento do regime de arco térmico. Nesse regime, a tensão aplicada diminui e o campo elétrico se enfraquece.

É importante ressaltar que a tensão de ruptura não é constante, mas sim dependente de fatores cruciais, como a natureza do gás, a distância entre os eletrodos e a pressão do gás. Essa dependência é descrita pela Lei de Paschen (Equação 9), a qual estabelece uma relação entre esses parâmetros. Através das curvas de Paschen, é possível visualizar de forma gráfica como a tensão de ruptura varia com base nos mencionados parâmetros (Figura 5).

$$V_B = \frac{B(pd)}{\ln[A(pd)] - \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right]} \quad (9)$$

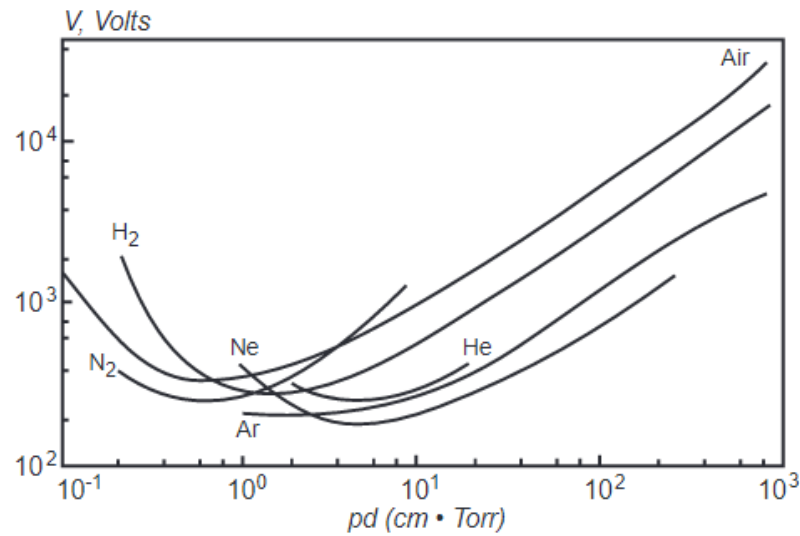
Sendo V_B a tensão de ruptura alto sustentável, p a pressão, d a distância entre os eletrodos e γ o coeficiente de emissão de elétrons secundários, A e B constantes experimentais.

A pressão (p) de um gás está diretamente relacionada à distância média entre as partículas, também conhecida como livre caminho médio. Essa distância representa o percurso médio que uma partícula percorre entre duas colisões inelásticas. À medida que a distância entre os eletrodos (d) aumenta, as partículas aceleradas têm um percurso de aceleração maior, o que resulta em um aumento na probabilidade de colisões com as partículas neutras do plasma. Essas colisões levam a perdas de energia ao longo do caminho percorrido pelas partículas.

O coeficiente de emissão de elétrons secundários (γ) descreve a probabilidade de um elétron primário gerar elétrons secundários através de uma colisão. Quanto maior for esse coeficiente, maior será a taxa de produção de elétrons secundários, o que pode levar a uma menor tensão de ruptura para uma determinada distância entre os eletrodos e pressão do gás.

A natureza do gás também desempenha um papel na transferência de energia durante as colisões entre as partículas aceleradas. Gases como Ar, He e Ne, que são gases atômicos, possuem menos graus de liberdade, o que resulta em uma perda de energia menor pelos elétrons durante o percurso de aceleração. Isso implica em uma menor tensão necessária para ionizar o gás. Por outro lado, gases moleculares como O_2 , CO_2 e O_3 dificultam a transferência de energia para os elétrons, aumentando assim a tensão necessária para a ionização (FRIDMAN; KENNEDY, 2011).

Figura 5: Curvas de Paschen para diferentes gases.



Fonte:(FRIDMAN, 2008).

Todas as curvas apresentam uma forma semelhante, exibindo uma tensão mínima de ionização devido à frequência dos processos colisionais envolvidos. Em baixa pressão e com pequena distância entre os eletrodos, quando o produto $p * d$ é baixo, a frequência das colisões é reduzida devido à escassez de partículas, exigindo assim a aplicação de mais energia para ocorrer a ionização. Em alta pressão, as colisões ocorrem com maior frequência e, conseqüentemente, a tensão deve aumentar para compensar a perda de energia resultante das colisões mais frequentes.

Conforme (FRIDMAN, 2008), o modelo de Townsend para descarga elétrica descreve relativamente bem as descargas em baixa pressão. Contudo, em alta pressão, os mecanismos de ionização são diferentes, pois ocorre o surgimento de *streamers*. Um *streamer* é um canal ionizado estreito que se propaga rapidamente entre os eletrodos ao longo da trilha carregada positivamente deixada por uma avalanche primária intensa. Essa avalanche também gera fótons, que por sua vez iniciam numerosas avalanches secundárias nas proximidades da avalanche primária. Os elétrons das avalanches secundárias são atraídos pelo forte campo elétrico para a trilha carregada positivamente da avalanche primária, criando o streamer de propagação rápida entre os eletrodos.

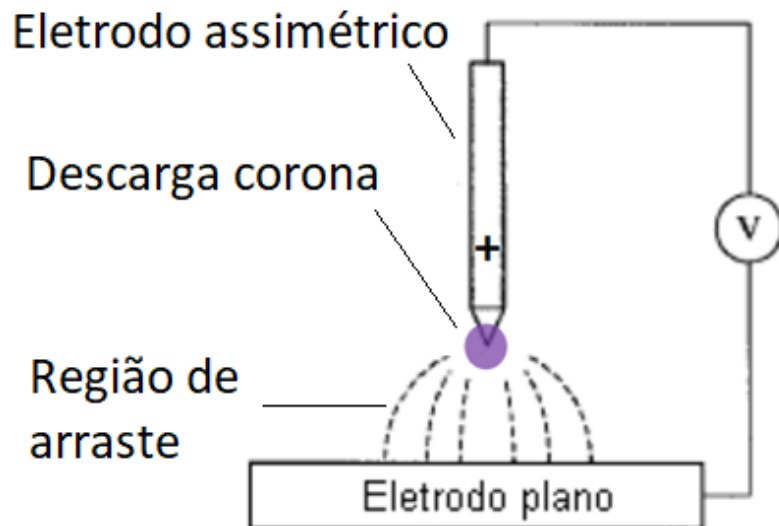
2.1.3 Descargas e Reatores

2.1.3.1 Descarga Corona

A descarga corona é uma descarga luminosa fraca, que aparece em pressão atmosférica em pontas afiadas, bordas ou fio onde um campo elétrico suficientemente alto é aplicado. A descarga corona é sempre não uniforme, com campo elétrico intenso e com ionização e luminosidade localizados nos arredores de um dos eletrodos (FRIDMAN; KENNEDY, 2011).

A configuração mais comum de eletrodos para esse tipo de descarga é de uma ponta e um plano (Figura 6). As regiões de ionização são geradas perto da ponta do eletrodo, onde a quantidade de íons e elétrons são iguais, definindo uma região de plasma de alguns milímetros. A região de arraste é composta por íons repelidos do ânodo por forças coulombianas. Em uma corona negativa, os íons positivos gerados pela perda de elétrons na região de ionização viajam rapidamente para o catodo e os íons negativos desviam-se para o eletrodo plano aterrado (MOREAU, 2007).

Figura 6: Configuração usual da descarga corona positiva



Fonte: Adaptado de (NISHIME, 2015).

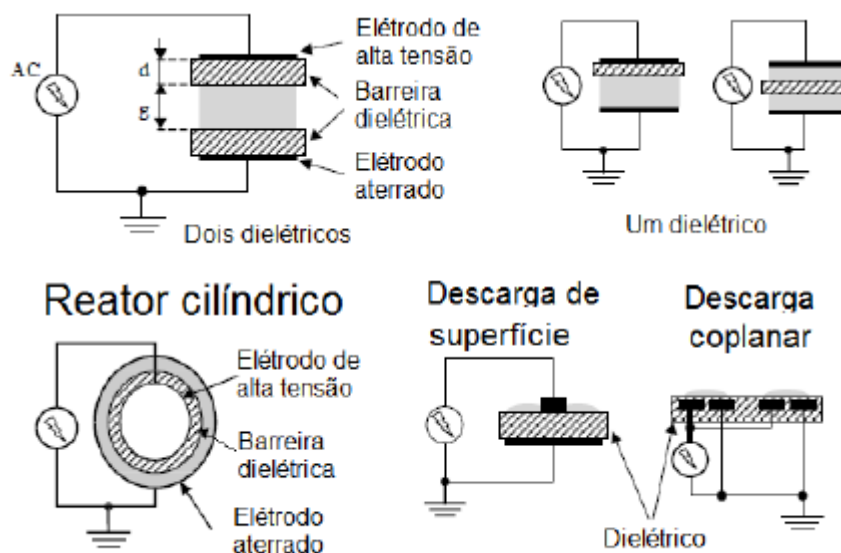
As descargas coronas podem operar com fontes DC e pulsada. As descargas em alta pressão são difíceis de serem estabilizadas devido à formação de filamentos (*streamers*) ou faíscas (*sparks*). Uma maneira de evitar a formação desses é mediante a diminuição da tensão aplicada. Para limitar a duração da descarga, um critério apropriado é diminuir a duração dos pulsos (NAPARTOVICH, 2001).

2.1.3.2 Descarga de barreira dielétrica

A descarga de barreira dielétrica (DBD) é gerada com a introdução de uma barreira dielétrica entre os eletrodos. Na presença do campo elétrico, é gerado no dielétrico um campo devido à sua polarização, que se opõe ao campo original, limitando a corrente da descarga (FRIDMAN, 2008). A DBD também é conhecida como descarga silenciosa devido à ausência de sparks, os quais estão associados ao superaquecimento local, ruídos e ondas de choques locais. Visto o princípio da DBD, diversas configurações são possíveis, algumas são apresentadas na Figura 7.

Mesmo limitando a corrente, a técnica da descarga DBD tem em temperatura de elétrons típica entre 1-10 elétron-volts (eV), suficiente para induzir reações químicas, excitar moléculas e átomos. Além disso, ela é capaz quebrar ligações químicas, modificar o ácido desoxirribonucleico (DNA), proteínas e membranas celulares, enquanto mantém a temperatura do gás perto da temperatura ambiente. Dessa maneira, pode-se tratar os tecidos vivos e materiais termo sensíveis (MORFILL; KONG; ZIMMERMANN, 2009).

Figura 7: Diferentes configurações para reatores DBD.



Fonte: (WAGNER *et al.*, 2003).

Um reator DBD deve possuir ao menos uma barreira dielétrica, podendo possuir mais de uma como apresentado logo no primeiro reator da direita. Outra possibilidade é o

preenchimento completo do *gap* entre os eletrodos pela barreira, como demonstrado nos reatores da região inferior da figura, levando a formação do plasma em uma região externa ao *gap*.

A DBD possui dois regimes operacionais: filamentar e difuso. No modo filamentar, a ruptura dielétrica do gás leva a formação de micro descargas ou *streamers*. Já no regime difuso, a descarga é homogênea, não apresentando filamentos. É válido ressaltar que a transição do regime difuso para o filamentar é sutil, podendo ser facilmente alterada por pequenas variações na tensão (ROCHA, 2009).

Para garantir um modo estável de operação, a distância entre os eletrodos deve ser limitada a alguns milímetros e só pode ser operada em corrente AC ou pulsada. Em geral, essa descarga opera na faixa de 0,05 a 500 kHz (FRIDMAN, 2008).

2.1.3.3 Jatos de plasma em pressão atmosférica (APPJs)

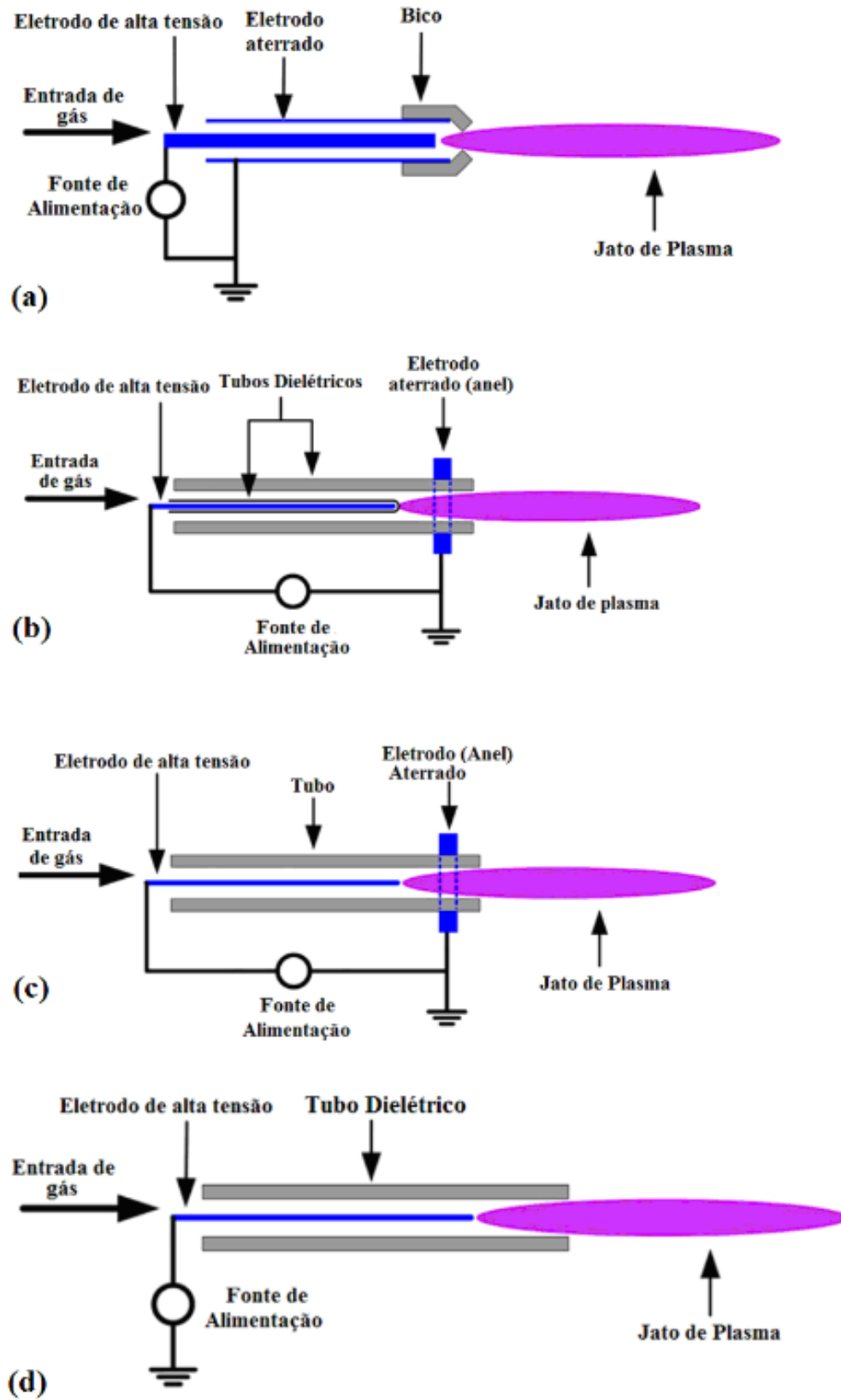
Os jatos de plasma são reatores que têm a capacidade de expelir o plasma da região onde é gerado para um espaço aberto. O plasma é formado na região dos eletrodos, que podem ter diferentes geometrias e arranjos. Ele é conduzido para a região externa por meio de um fluxo de gás que atravessa o dispositivo. Isso permite que o jato de plasma seja aplicado no tratamento de superfícies, sem impor limites em relação ao tamanho ou forma do objeto (LU *et al.*, 2012).

Com base nessa breve definição, é possível construir diversos dispositivos para a geração de plasma em pressão atmosférica. Em geral, os jatos de plasma atmosférico (APPJs) são classificados de acordo com as técnicas aplicadas em sua construção, tais como:

- Jatos com eletrodos não cobertos com dielétricos (DFE): a ausência de uma barreira dielétrica auxilia no estabelecimento do equilíbrio térmico, exigindo um resfriamento constante. Esses jatos não são recomendados para aplicações biomédicas e em materiais termossensíveis. As fontes de alimentação usadas nesses reatores frequentemente operam em radiofrequência (RF) (Figura 8 (a)).
- Jatos com descarga por barreira dielétrica: um dos eletrodos permanece sempre coberto por uma barreira dielétrica, resultando em plumas de plasma fora do equilíbrio térmico (Figura 8 (b)).

- Jatos tipo DBD (DBD – *like*): essa classificação está baseada no fato de que, quando a pluma de plasma gerada por esses reatores não está em contato com nenhum objeto, a descarga é mais ou menos semelhante a uma descarga por barreira dielétrica (DBD). No entanto, quando está em contato com um objeto eletricamente condutor (material não dielétrico), especialmente um condutor de aterramento, a descarga ocorre entre o eletrodo e o objeto a ser tratado. Os jatos com formato de saída em formato de funil integram essa categoria de reatores (Figura 8 (c)).
- Jatos com eletrodo único (SE): nessa configuração, uma diferença de potencial é aplicada a um único eletrodo, que ioniza as regiões próximas. As partículas ionizadas são então conduzidas pelo fluxo de gás (Figura 8 (d)).

Figura 8: Esquema de (a) jato com eletrodo sem dielétrico (b) jato com descarga por barreira dielétrica (c) jato do tipo DBD (d) jato de eletrodo simples.



2.2 MATERIAIS TÊXTEIS

Na presente seção serão abordados os princípios da composição e produção de materiais têxteis, assim como as principais interações que eles podem ter quando imersos em uma atmosfera de plasma.

2.2.1 Fibras têxteis

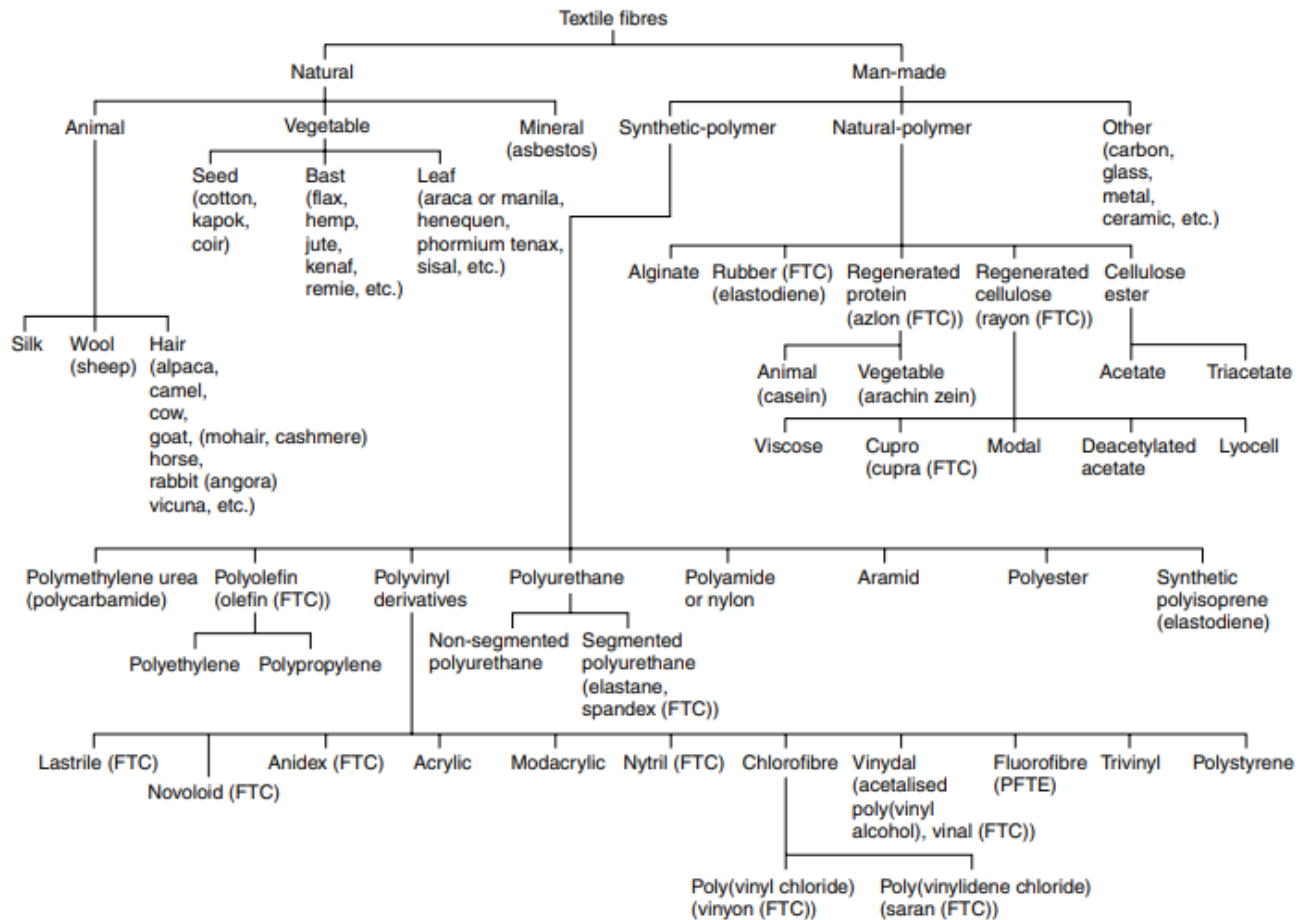
A indústria têxtil é notável quanto à geração de empregos e riqueza. No entanto, essa grandeza é acompanhada também pela necessidade de preservação ambiental. Por conta disso, esse setor possui uma necessidade quase simbiótica por tecnologia e inovação para melhorar a qualidade de seus produtos e processos (JANAINA RODRIGUES DE ALMEIDA *et al.*, 2016; LUÍSA; DA CUNHA, 2022; NUNES, 2019).

Fibra têxtil é toda matéria natural, de origem vegetal, animal ou mineral, assim como toda matéria artificial ou sintética, que por sua relação entre seu comprimento e seu diâmetro, e ainda, por suas características de flexibilidade, suavidade, elasticidade, resistência, tenacidade e finura, está apta às aplicações têxteis (JORGE, 2008). Na Figura 9, são apresentadas algumas fibras têxteis organizadas conforme suas principais origens e família.

Na composição química, as fibras têxteis são compostas por moléculas interligadas por dois tipos de ligação: as primárias (fortes) e as secundárias (fracas). As primárias são feitas entre os átomos da molécula, intramolecular, normalmente sendo do tipo covalente. As ligações secundárias são feitas por átomos de moléculas distintas e são ditas intermoleculares. As forças intramoleculares podem ser do tipo iônica, coordenada, metálica ou covalente.

As forças intermoleculares podem ser do tipo força de Van der Waals, que pode ser subdivida em interação dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e força de dispersão, o segundo tipo de força possível são as chamadas pontes de hidrogênio.

Figura 9: Classificação das fibras têxteis.

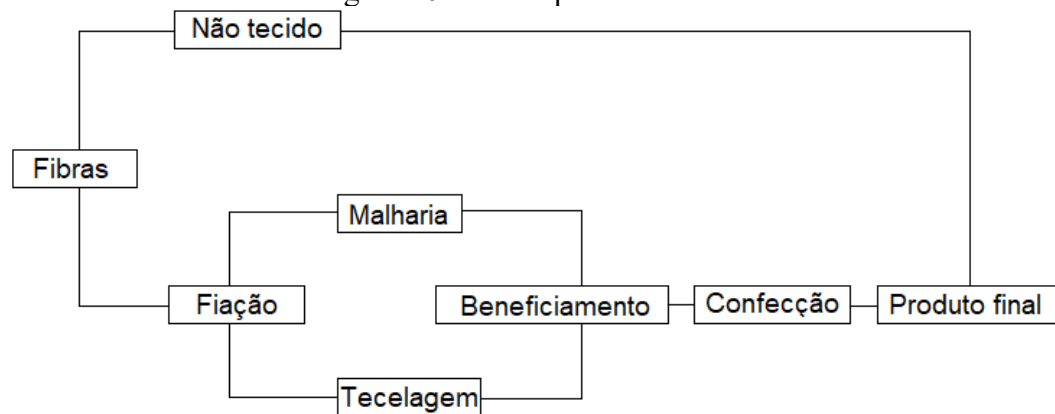


Fonte: Adaptado de (CLARK, 2011).

2.2.2 Produção têxtil.

A cadeia produtiva têxtil compreende os processos de obtenção das fibras, construção dos fios e tecidos, além do seu beneficiamento e da confecção dos produtos. Assim, em cada etapa do processo têxtil ocorre a transformação da matéria-prima em um subproduto até a conclusão do produto e a sua comercialização (ALVES; SILVA, 2019). Na Figura 10 é apresentado um esquemático da cadeia de produção têxtil.

Figura 10: Cadeia produtiva têxtil.

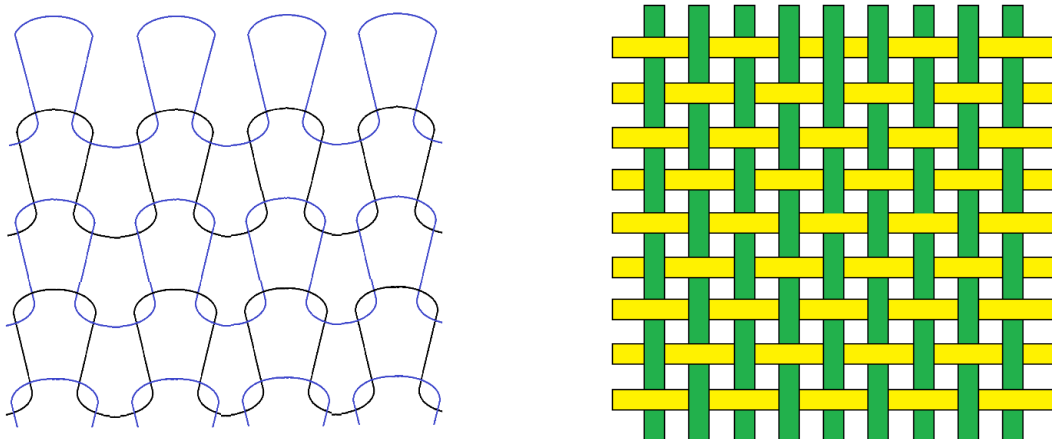


Fonte: O autor.

A etapa seguinte à de obtenção da fibra é o processo de fiação, no qual a fibra é transformada em fios. As fibras naturais passam pelas seguintes operações: abertura e separação das fibras, limpeza, paralelização parcial (disposto em paralelo) e limpeza, limpeza e paralelização final, regularização, afinamento, torção e embalagem. Já as fibras sintéticas passam pelas seguintes: a etapa de fiação é obtida nas extrusoras, onde os “chips” são aquecidos acima do ponto de fusão, a massa fundida é bombeada para um conjunto de filtros e fieiras, os filamentos podem então ser crimpados e cortados para serem comercializados como fibras ou podem ser estirados e acondicionados para posterior texturização (ANSELMO, 2015).

Após a fiação, os fios são entrelaçados no processo de tecelagem ou de malharia. Na tecelagem os fios são entrelaçados no sentido do tecido enquanto na malharia é construído com laço, como é possível ver na Figura 11. Outra possibilidade é que as fibras sejam diretamente juntas e compensadas, dando origem aos chamados “tecidos não-tecidos”.

Figura 11: Tecido do tipo (a) malha (b) plano.



Fonte: O autor.

Uma vez construídos, os tecidos passam pelos processos de beneficiamento. Frequentemente, no caso de tecidos construídos por tecelagem, ditos planos, ocorre a adição de engomantes para o aumento da resistência ao atrito e desfiação (GIORDANO; CAMPOS, 2009). Esse processo muitas vezes impregna um comportamento hidrofóbico na fibra, dificultando a absorção e adesão.

Tradicionalmente, os tecidos são imersos em banhos químicos denominados desengomamento e purga, esses processos são responsáveis pela remoção de contaminantes biológicos e pela remoção parcial do engomante (NUNES, 2019; PORTELLA *et al.*, 2016). Após os processos de beneficiamento, o tecido é levado para o acabamento e confecção do produto têxtil final.

2.2.3 Ação do plasma em materiais têxteis.

Em fontes de plasma não térmico e de pressão atmosférica, como é caso do jato com saída no formato de funil, os principais componentes reativos serão espécies neutras reativas (espécies de oxigênio e nitrogênio) radiação UV e corrente elétrica. Assim, as interações dessa classe de plasmas com uma superfície sólida podem envolver processos tanto físicos quanto químicos, e dependem de diversos parâmetros, tais como a energia transferida ao gás, a atmosfera de trabalho e a natureza do material a ser tratado. (VON WOEDTKE *et al.*, 2013).

Na ação física, as partículas energéticas podem desencadear uma variedade de fenômenos, incluindo colisões, excitações, ionização, ruptura de cadeias e ligações moleculares. Por outro lado, na ação química do plasma, podem ocorrer efeitos como a introdução de grupos funcionais (funcionalização), oxidação entre outros (Tabela 3).

No entanto, é importante ressaltar que a oxidação excessiva da superfície pode levar à formação de materiais oxidados de baixo peso molecular (MOBPM), que são frequentemente detectadas em tratamentos de polímeros com plasma. Essas moléculas são fracamente ligadas à superfície por meio de forças de Van der Waals e podem ser facilmente removidas com lavagem em líquidos polares, como a água (NEMANI *et al.*, 2018).

Tabela 3: Algumas possíveis colisões e reações dos constituintes do plasma com a superfície

Nome	Reação	Descrição
Adsorção	$A + (s) \rightarrow A(s)$	A espécie neutra colide com superfície e é aderida
Remoção	$A(s) \rightarrow A + (s)$	A partícula neutra aderida à superfície é removida
Adsorção dissociativa	$AB + (s) \rightarrow A(s) + B(s)$	A colisão de espécies neutras com superfície a leva a dissociação delas
Reação com superfície	$A(s) + B(s) \rightarrow AB + (s)$	Espécies neutras aderidas à superfície reagem sendo associadas e liberadas
Reação sobre a superfícies	$A + B(s) \rightarrow AB(s)$	Uma espécie neutra colide com uma da superficial sendo aderida
Emissão eletrônica	$A_m + (s) \rightarrow A(s) + e$	Uma espécie metaestável colide com superfície aderindo-se e emitindo um elétron
Neutralização	$A^+ + e(s) \rightarrow A + (s)$	Um íon colide com elétron superficial neutralizando-se
Sputtering	$A^+ + e + B(b) \rightarrow A + B$	Interação entre um íon, um elétron e uma espécie neutra que ocasionando a neutralização de desprendimento
Remoção assistida	$A^+ + e + B(s) \rightarrow A + B + (s)$	Desprendimento advindo da interação entre um íon, um elétron e uma espécie neutra superficial
Aumento do etching	$A^+ + e + B(s) + C(b) \rightarrow A + BC + C(s)$	Desprendimento em uma espécie pela interação entre um íon, um elétron, uma

		espécie neutra superficial e um do volume
Incorporação no volume	$A^+ + e \rightarrow A(b)$	Incorporação pela interação de íon com elétron
Emissão eletrônica	$A^+ + (s) \rightarrow A(s) + e$	Emissão eletrônica devido à interação de um íon com a superfície

Fonte: Adaptado de (R. SHISHOO, 2007).

As mudanças físicas e químicas da superfície, como a introdução de novos grupos funcionais (funcionalização), oxidação e mudança na morfologia, também induzem um aumento na energia superficial (ativação), o que resulta em um incremento na molhabilidade e propriedades derivadas. Entretanto, essa alteração físico-química tende a reduzir com o tempo, dando início à regressão hidrofóbica.

Esse comportamento geralmente é atribuído a uma variedade de processos, como a reorientação dos grupos químicos da superfície, mobilidade das cadeias moleculares, perda de material incorporado na superfície, entre outros. Diversos fatores podem implicar em mudança nesse processo, inclusive a temperatura de armazenamento, umidade e densidade do material (BORMASHENKO *et al.*, 2013; MEZAROBBA *et al.*, 2018).

2.3 CARACTERIZAÇÕES

Esta seção abordará os principais pontos teóricos das técnicas utilizadas para avaliar o reator usado e as alterações que ele conseguiu promover nas superfícies têxteis. Além disso, será dada ênfase a modificações das técnicas que permitiram a realização desse estudo.

2.3.1 Caracterização elétrica do reator

Para avaliação do comportamento elétrico do reator foram utilizados dois circuitos auxiliares em série: um contendo um capacitor e outro contendo um resistor. Ambos eram anexados entre o eletrodo plano e o terra por meio de uma chave, o que possibilitava a alteração rápida entre eles.

Uma vez que os circuitos auxiliares estão dispostos em série com o reator, os princípios do eletromagnetismo permitem descrever o comportamento da corrente e da carga. Para isso, é necessário avaliar a tensão aplicada no elemento do circuito, juntamente com os valores de resistividade e capacitância, respectivamente. Essas relações podem ser observadas nas equações 10 e 11.

$$i = \frac{V}{R} \quad (10)$$

$$Q = C \cdot V \quad (11)$$

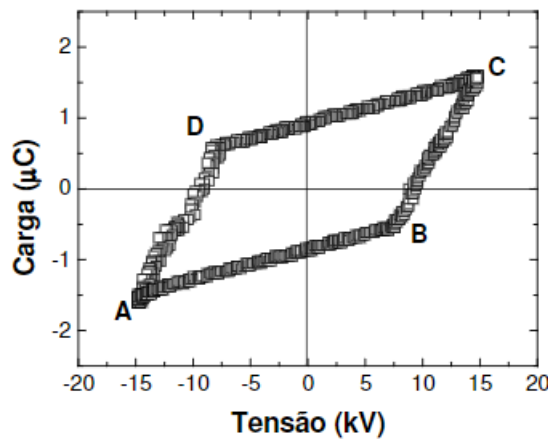
Sendo i a corrente, V a tensão aplicada no capacitor, R a resistência, Q a carga transportada e C a capacitância.

A potência do reator foi obtida através do método das figuras de Lissajous. Essa técnica é possível uma vez aplicada uma tensão periódica de frequência f , consistindo na construção de uma figura a partir do sinal da tensão pela carga transportada Q . A área A_L da figura correspondente a energia por ciclo. Ao multiplicar essa área por f , obtém-se a potência do reator (Equação 12). Na Figura 13 é apresentada uma figura de Lissajours típica para um reator DBD.

$$P = f \cdot A_L \quad (12)$$

Onde P é potência, f é frequência do ciclo e A_L a área da figura de Lissajours.

Figura 12: Figura de Lissajous típica para um reator DBD de placas planas.



Fonte: (SANTOS, 2010).

Para um reator DBD típico operando com tensão senoidal aplicada ao eletrodo energizado, o formato da Figura de Lissajous é um paralelogramo, conforme afirmado por FRANCKE et al. (2003). Os lados AB e CD representam os instantes em que não há descarga durante o ciclo, enquanto BC e DA representam os instantes em que a descarga efetivamente ocorre.

Conforme KOSTOV et al., 2015, uma maneira de ajustar com precisão a potência de um jato de plasma é usando o modo de operação *burst*, ou seja, um período constante de oscilações de tensão é seguido por um período de pausa (sem tensão). Cada período de tensão contém um certo número de oscilação N com a mesma amplitude e termina um decaimento exponencial. O ciclo de trabalho do sinal D pode ser definido de acordo com a equação 13, em que Δt representa a duração do grupo de oscilação e T representa o período de repetição das oscilações.

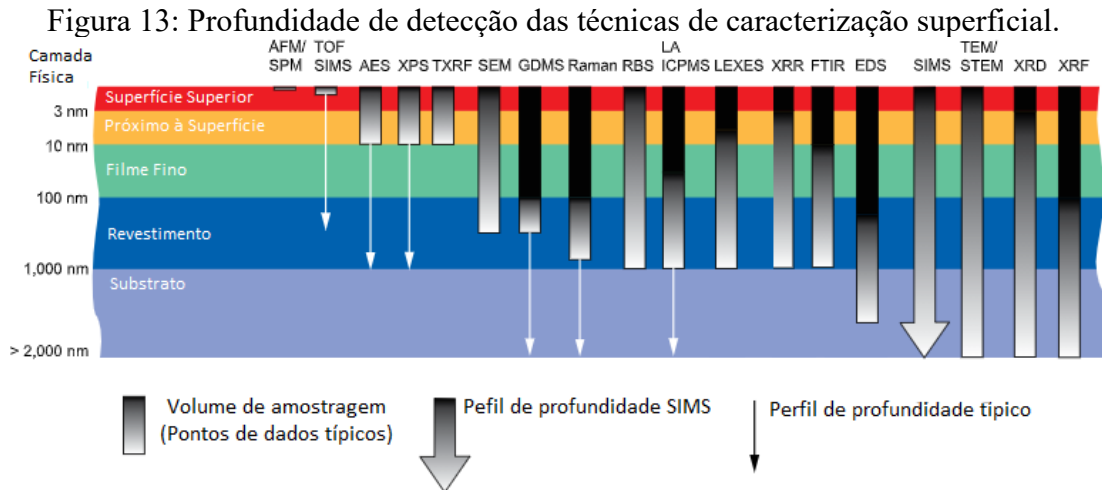
$$D = \frac{\Delta t}{T} = \frac{N}{f \cdot T} \quad (13)$$

Assim a equação 12 pode ser modificada para ser aplicada no modo burst como mostrado na equação 14:

$$P = f \cdot A_L \cdot D = \frac{A_L \cdot N}{T} \quad (14)$$

2.3.2 Técnicas de caracterização superficial de materiais

As técnicas de caracterização de superfícies têm como objetivo descrever as propriedades físicas e químicas superficiais dos materiais, empregando uma variedade de métodos. Essas técnicas são frequentemente utilizadas em conjunto para analisar diferentes aspectos do material. Um fator crucial a ser considerado ao escolher uma técnica de caracterização superficial é a profundidade de detecção. Essa profundidade indica até que ponto a técnica é capaz de penetrar na superfície do material e obter informações sobre suas propriedades. WANG; PUTYERA, 2011. Na Figura 13, são apresentadas algumas técnicas, indicando a profundidade usual de detecção da superfície de materiais.



Fonte: Adaptado de (WANG; PUTYERA, 2011).

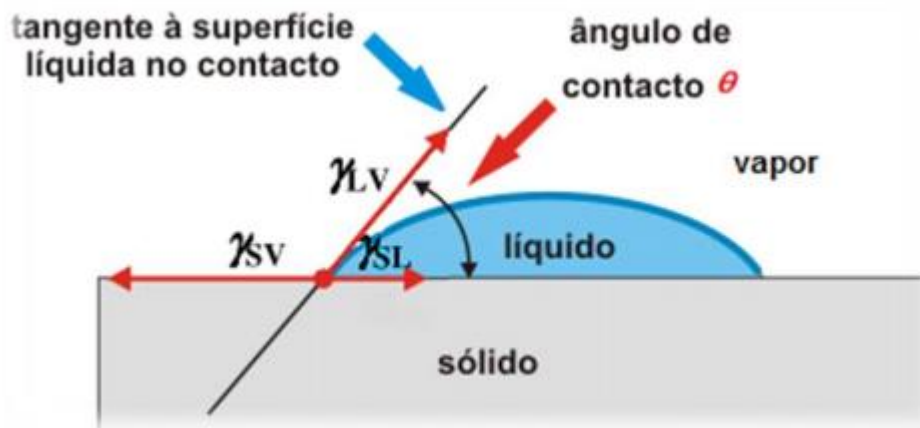
2.3.2.1 Molhabilidade e aferição por capilaridade

A molhabilidade é uma propriedade que descreve a interação entre líquidos e superfícies sólidas, sendo influenciada pela energia superficial dos sólidos e por propriedades derivadas, como adesão superficial, adsorção e capilaridade.

Existem diversos métodos disponíveis para medir a molhabilidade, dependendo da composição, geometria e estado do material. Alguns desses métodos incluem a medição da pressão capilar, a técnica da gota séssil e a determinação da altura da coluna capilar, entre outros. Cada método tem suas vantagens e limitações, e a escolha adequada depende das características específicas do sistema em estudo. (ALGHUNAIM *et al.*, 2016).

Uma maneira amplamente utilizada para medir a molhabilidade é por meio da técnica da gota séssil, que envolve a medição do ângulo de contato. Nessa técnica, uma pequena gota de líquido é depositada sobre uma superfície sólida e plana, conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14: Superfície em contato com a gotícula.



Fonte: (FERREIRA, 2013).

Uma vez em contato com a superfície, a gota tende a se espalhar devido ao desequilíbrio energético natural presente nas fronteiras do corpo sólido, que resulta das interações intramoleculares. Isso é refletido na distribuição do líquido quando em contato com o sólido, já que ele tende a minimizar a sua área superficial para estabelecer o equilíbrio (KODAIRA, 2016).

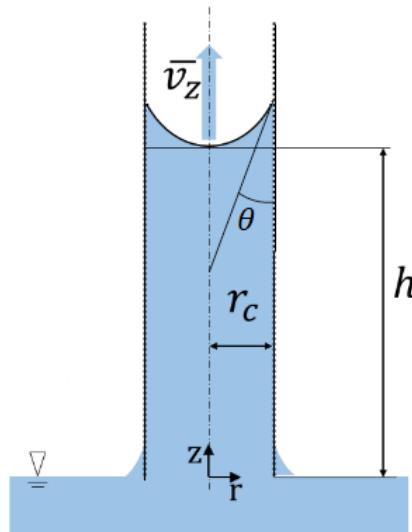
A Lei de Young descreve o ângulo de contato como a relação entre as energias de cada interface do sistema (sólido-gota, gota-gás e sólido-gás), conforme a Equação 15:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (15)$$

Sendo γ_{SL} a energia sólido-gota, γ_{SV} a energia sólido-gás e γ_{LV} a energia gota-gás.

No caso de tecidos, um método mais apropriado para a medição da molhabilidade é a descrição do comportamento capilar. A capilaridade refere-se à capacidade de um líquido se mover através de um tubo capilar ou fluir por corpos porosos quando em contato com eles (PARANHOS *et al.*, [s. d.]). Em tecidos, o processo capilar envolve a umedecimento da superfície das fibras, a absorção do líquido pela superfície e a distribuição ao longo das fibras (BELTRAME, 2000; MAN *et al.*, 2014). Na figura 15 é ilustrado progresso de um líquido em capilar.

Figura 15: Ilustração progressão de um líquido em capilaridade



Fonte: Adaptado de (SCHLEDJEWSKI *et al.*, 2022).

Quando um capilar de raio r_c entra em contato com um líquido, como na ilustração da Figura 15, ocorre a absorção do líquido, resultando em uma coluna ascendente verticalmente dentro do capilar. Essa coluna de líquido tende a subir com uma velocidade v_z até atingir uma altura máxima H . A interação entre o líquido e a superfície do capilar é refletida pelo ângulo de contato θ , que pode ser determinado pelo ângulo formado pelo menisco.

A dinâmica do fluxo capilar é descrita pela equação de Lucas-Washburn (Equação 16). No entanto, em aplicações em tecidos, é importante considerar os efeitos adicionais, como a influência da gravidade e a difusão lateral, que não são abordados pela equação de Lucas-Washburn.

$$H^2(t) = \frac{\gamma_l \cos \theta r_c}{2\eta} t \quad (16)$$

Na equação 14, t é o tempo, γ_l a energia superficial do líquido e η a viscosidade.

Conforme MARTINS *et al.* (2009), esta equação pode ser modificada para o monitoramento da massa absorvida por capilaridade ao invés da altura de ascensão como:

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c\rho^2\gamma_l \cos \theta}{\eta} \quad (17)$$

Onde ρ é a massa específica do líquido, m a massa do líquido absorvida e c a constante de empacotamento.

Mesmo a equação de Lucas-Washburn fornecendo uma descrição da dinâmica capilar em materiais porosos demonstrando a correlação explícita da altura capilar (h) com o ângulo de contato (θ), e consequentemente, com a energia superficial e propriedades correlatas, ela carece de precisão no caso de estruturas têxteis (NEUNKIRCHEN *et al.*, 2022). É importante ressaltar que diversos trabalhos tentam solucionar tais percalços teóricos criando modelos baseados na equação 16 para a capilaridade em tecidos. Um exemplo é o trabalho de BLÖSSL (2021), que apresentou um modelo matemático para descrição da dinâmica capilar com considerável reprodutibilidade experimental.

2.3.2.2 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier e reflexão total atenuada (ATR-FTIR)

As técnicas espectroscópicas desempenham um papel importante na identificação química dos materiais, conforme mencionado por ALCANTARA (2002). O princípio dessas técnicas está na interação entre a "radiação eletromagnética" ou "fóton" e a matéria.

A luz ou radiação eletromagnética é composta por fótons, que são pacotes individuais de energia. Cada fóton carrega uma quantidade mínima de energia proporcional à sua frequência de propagação. Devido à quantização da energia, os elétrons em um átomo ou em uma ligação molecular só podem ocupar estados de energia discretos. Para que um elétron faça a transição de um estado para outro, como, por exemplo, do 1º para um 2º estado, é necessário que ele absorva uma quantidade de energia correspondente à diferença entre os níveis de energia. Quando essa energia é fornecida por um fóton, o elétron transita para um novo estado de energia, validando a Equação 18.

$$E_1 - E_2 = h\nu_{12} \quad (18)$$

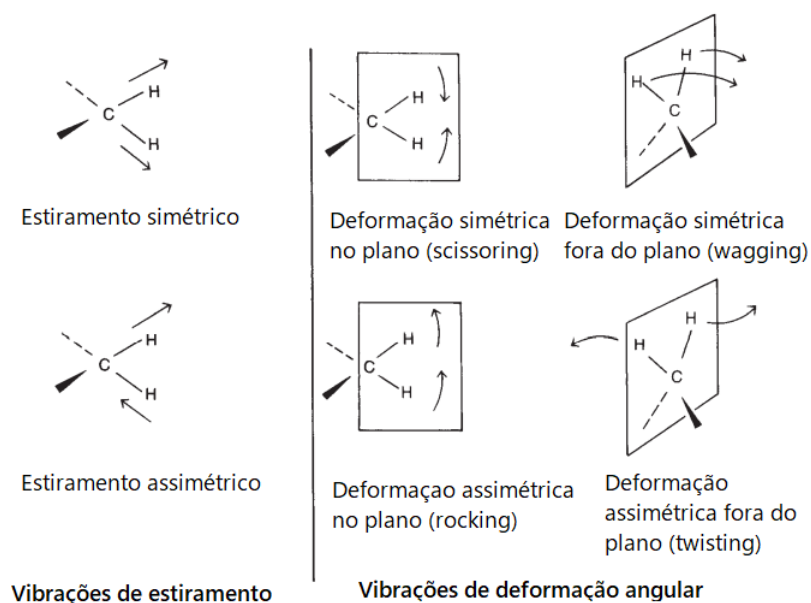
Sendo E_2 a energia do 2.º estado, E_1 a energia do 1.º estado, h a constante de Planck e ν_{12} a frequência do fóton com energia igual à diferença do primeiro para o segundo estado.

Bombardeando um material com fótons de diferentes frequências, três tipos de conjuntos de fótons (espectros) podem ser detectados: o espectro de absorção, gerado pelos fótons que foram absorvidos pelo material; o espectro de transmissão, gerado pelos fótons que atravessaram o material sem serem absorvidos; e o espectro de emissão, gerado pelos fótons emitidos quando um elétron retorna ao estado fundamental após ter sido excitado.

Os diferentes tipos de transições (eletrônicas, vibracionais, rotacionais etc.) possuem níveis de energia distintos, o que determina suas interações em diferentes regiões do espectro

eletromagnético. Conforme (GAFFNEY *et al.*, 2012), na espectroscopia de infravermelho, como a técnica de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier), o objetivo é analisar os estados vibracionais das ligações moleculares. Esses estados podem ser classificados em dois tipos principais: estiramento e deformação angular. O estiramento envolve o alongamento das ligações, enquanto a deformação angular refere-se à flexão das ligações. A Figura 16 apresenta os modos vibracionais observados em moléculas, ilustrando os diferentes tipos de vibrações possíveis.

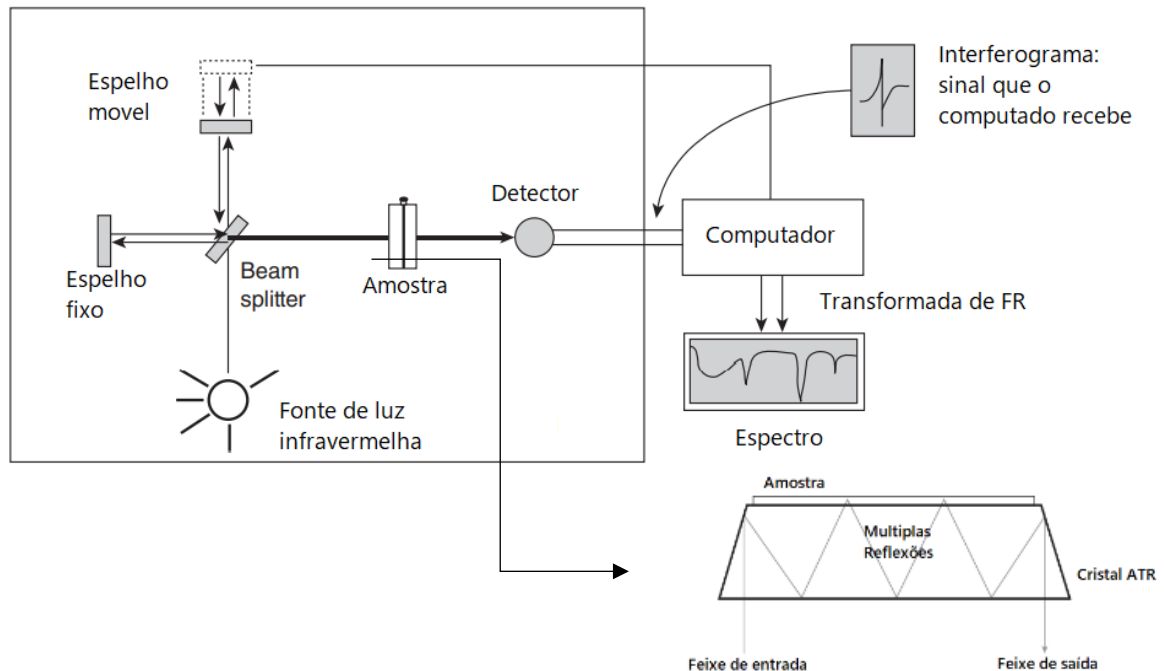
Figura 16: Vibrações de ligações moleculares.



Fonte: Adaptado de (PAVIA *et al.*, 2013).

Um aparelho típico de FTIR é construído com base no interferômetro de Michelson, que consiste em uma configuração óptica fundamental. Esse aparelho é composto principalmente por uma fonte de luz, que pode ser um LASER, um LED ou até mesmo um filamento incandescente, além de um conjunto de espelhos, incluindo um *beam splitter* ou espelho semitransparente, uma porta amostra e um detector (PAVIA *et al.*, 2013). A Figura 17 ilustra esquematicamente a disposição desses componentes.

Figura 17: Esquemático de um ATR-FTIR



Fonte: Adaptado de (PAVIA *et al.*, 2013).

Como apresentado na Figura 17, o feixe luminoso emitido pela fonte entra no conjunto de espelhos e é direcionado ao *beam splitter*. Uma parte do feixe é desviada perpendicularmente à direção original, enquanto a outra parte o atravessa. A porção do feixe que atravessa o espelho é refletida de volta por um espelho móvel, resultando em uma mudança na fase do feixe. Ao retornar ao *beam splitter* e encontrar a porção do feixe original, ocorre a interferência entre eles, o que gera o interferograma. O interferograma é um registro que contém informações sobre a intensidade da luz em função do tempo ou do caminho óptico percorrido.

Após a formação do interferograma, o espectro luminoso é direcionado para a amostra, onde ocorre a interação entre a luz e a amostra. Essa interação pode envolver absorção, transmissão ou reflexão da luz pela amostra, dependendo das propriedades da substância em análise. As interações resultam em alterações na intensidade da luz em diferentes comprimentos de onda, o que permite obter informações sobre as características da amostra.

Dessa forma, o interferograma é convertido por meio de uma transformada de Fourier em um espectro de frequência, que representa a distribuição da intensidade da luz em função dos diferentes comprimentos de onda.

Um fator importante para a obtenção de um espectro vibracional é a maneira como o feixe de radiação atinge a amostra. Em uma configuração possível, o feixe atinge a amostra perpendicularmente à superfície, a intensidade dos comprimentos de onda que foram transmitidos é captada, dando assim origem a um espectro de transmitância do volume da amostra.

Outra possibilidade é o uso do acessório de reflexão total atenuada (ATR). Esse acessório mede as mudanças que ocorrem em uma reflexão interna total do feixe de radiação infravermelha quando ele entra em contato com a amostra. Um feixe de luz infravermelha é direcionado a um cristal óptico de alto índice de refração com um ângulo específico. A reflexão interna gera uma onda evanescente que atravessa o cristal e penetra na amostra. Nas regiões do espectro infravermelho em que a amostra absorve energia, a onda evanescente é atenuada ou alterada. Essa onda evanescente é refletida de volta na direção do feixe inicial, em direção a um detector, e o espectro infravermelho é gerado (PERKINELMER LIFE AND ANALYTICAL SCIENCES, 2005).

2.3.2.3 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X (XPS)

A espectroscopia de fotoemissão de raios X é um método experimental de grande importância no estudo da estrutura eletrônica de moléculas, sólidos e superfícies. Por meio dessa técnica, diversos fenômenos fundamentais da física atômica, molecular e do estado sólido foram compreendidos, e suas aplicações se estendem a campos práticos, como a química de superfícies e a ciência dos materiais. A fotoemissão de raios X permite determinar uma série de informações valiosas, tais como a identificação e quantificação de elementos, a detecção de contaminações em materiais, a determinação da fórmula empírica, a medição da energia de ligação de estados eletrônicos, a análise do estado de ligação (valência) de elementos em amostras e a caracterização da espessura de diferentes camadas finas.

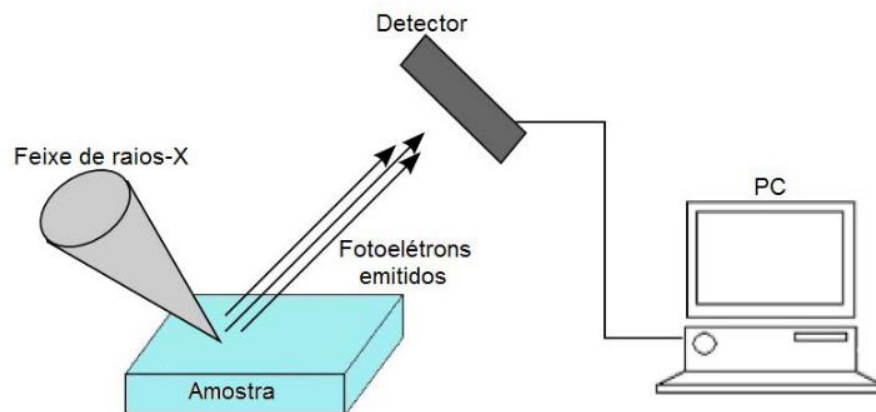
Conforme (BAGUS *et al.*, 2013) o princípio dessas técnicas baseia-se no efeito fotoelétrico. Nele, um fóton (raio-X) fornece energia suficiente para desprender um elétron de um átomo (ionização), permitindo que ele seja levado para a superfície do material e, caso possua energia suficiente para superar a ação que a superfície do material exerce sobre ele, seja ejetado. A energia desse elétron desprendido do material é proporcional à diferença da energia do fóton emitido com a energia necessária para ionizar o átomo e a função trabalho, conforme a conservação da energia (Equação 20).

$$E_c = h\nu - E_B - \phi \quad (20)$$

Sendo E_c a energia máxima do elétron desprendido do material, $h\nu$ a energia do fóton, E_B a energia de ligação do elétron e ϕ a função trabalho.

Conforme Watts (2003), ao conhecer a função trabalho e definir a energia do fóton emitido, é possível medir a energia do elétron ejetado para calcular a energia de ligação da qual ele origina. Isso permite relacionar a quantidade de elétrons liberados com suas energias de ligação correspondentes, formando o espectro de fotoemissão. Na Figura 18, é apresentado um esquema básico de um aparelho típico de XPS, composto por três partes: uma câmara de vácuo com uma porta amostra, uma fonte emissora de raios-X e um espectrômetro de massa com um detector.

Figura 18: Esquemático de um XPS.



Fonte: (NISHIME, 2015).

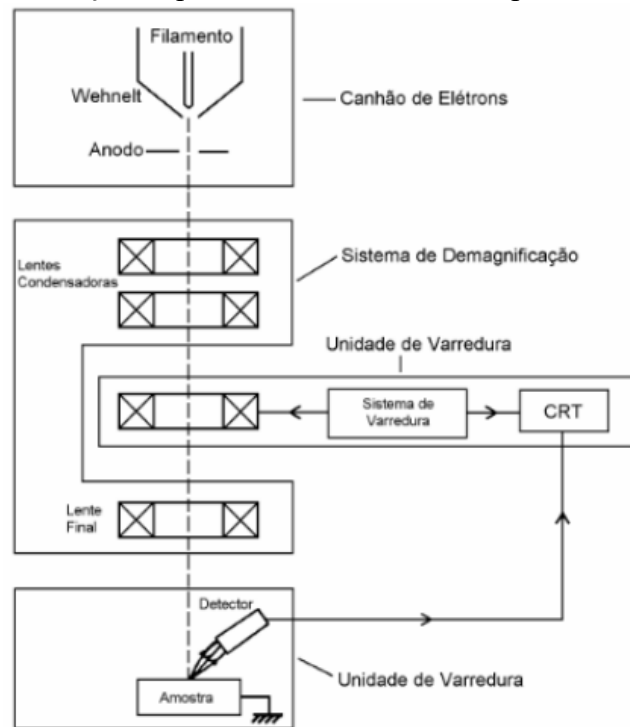
Uma vez em alto vácuo, as amostras são bombardeadas pelos feixes de raio-X. Os elétrons ejetados são então direcionados ao espectrômetro de massas que os separa conforme sua energia cinética e, por fim, o detector conta a quantidade de elétrons com a mesma energia.

2.3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia, assim como a espectroscopia, é uma técnica muito útil para avaliar as mudanças introduzidas pelo tratamento a plasma em materiais. Ao contrário das técnicas de microscopia óptica, que utilizam a interação da luz com o material para obter informações topográficas e podem atingir uma resolução de até 1 nm, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) emprega a interação de elétrons com a superfície dos materiais para descrever sua topografia, permitindo alcançar uma resolução de 0,5 μm .

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar ponto a ponto a superfície da amostra, transmitindo o sinal do detector para uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com a do feixe incidente (BOZOLLA; RUSSEL, 1999). Na Figura 19, é apresentado um esquemático típico de MEV.

Figura 19: Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: (TORRES; COSTA, 2016)

Conforme mostrado no esquema da Figura 19, um MEV típico é composto por uma fonte de emissão de elétrons, responsável pela produção dos feixes de elétrons, uma coluna óptica eletrônica que guia e focaliza o feixe, além de detectores. Esses detectores coletam os elétrons provenientes da amostra (seja por espalhamento direto ou emitidos pela própria amostra), e a energia, a intensidade (densidade numérica) e o local de emissão do elétron detectado são utilizados para compor a imagem (GOLDSTEIN, 1992).

3 METODOLOGIA

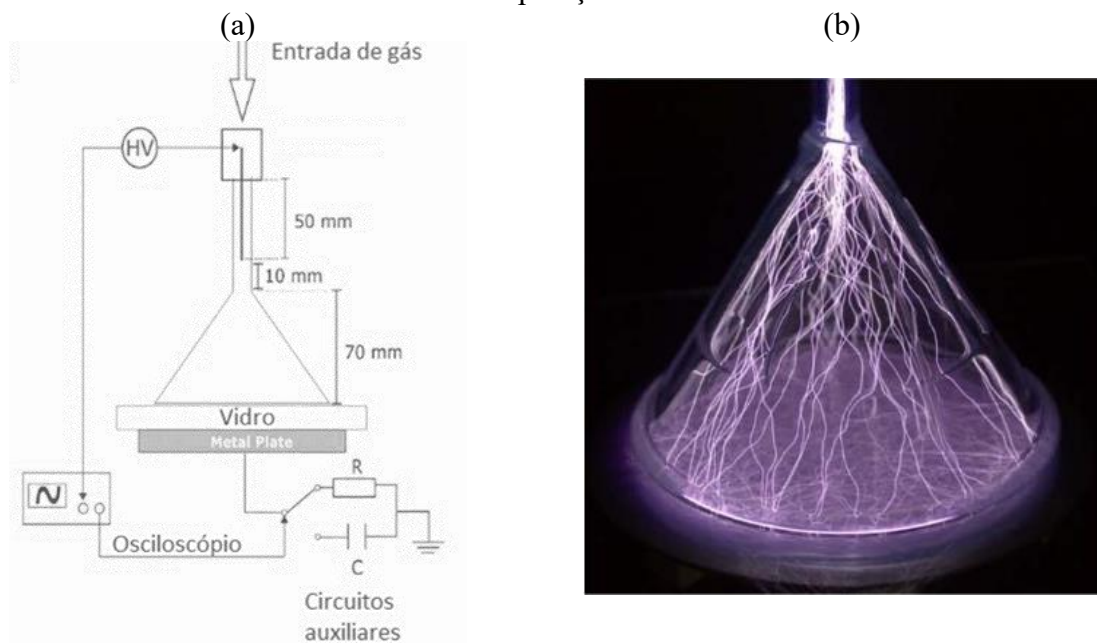
Neste capítulo, serão abordados a construção prática do experimento, as motivações teóricas e experimentais que levaram à escolha dos materiais e métodos empregados.

3.1 Jato no formato de plasma com saída no formato de funil

O jato no formato de funil (Figura 20 (b)) é um reator de plasma atmosférico com uma área de tratamento de pelo menos $44,18 \text{ cm}^2$. Ele consiste em um funil de vidro de 7,50 cm de diâmetro em sua extremidade mais larga. À extremidade mais estreita (0,5 cm de diâmetro interno) foi acoplada uma entrada de gás e um eletrodo tungstênio com formato de agulha. Externamente ao funil, logo abaixo da extremidade maior, é posicionado um eletrodo circular aterrado de 10,00 cm de diâmetro recoberto por uma barreira dielétrica de vidro com 0,4 cm de espessura. Entre o eletrodo circular e o terra, foram ainda associados dois circuitos em série para aferição da corrente e da carga transportada, contendo um resistor de 10Ω e um capacitor de 10nF, selecionados por uma chave.

Esse reator foi alimentado por uma fonte de alta tensão MINIPULS 6 acoplada a um gerador de sinais de tensão RIGOL 1012, a tensão da fonte e a nos circuitos auxiliares foi aferida por um osciloscópio digital Tektroniks TDS3032 e controle do fluxo foi realizado com controladores analógicos de pressão.

Figura 20: Esquemático do jato com saída no formato de funil (b) Reator em formato de funil em operação.



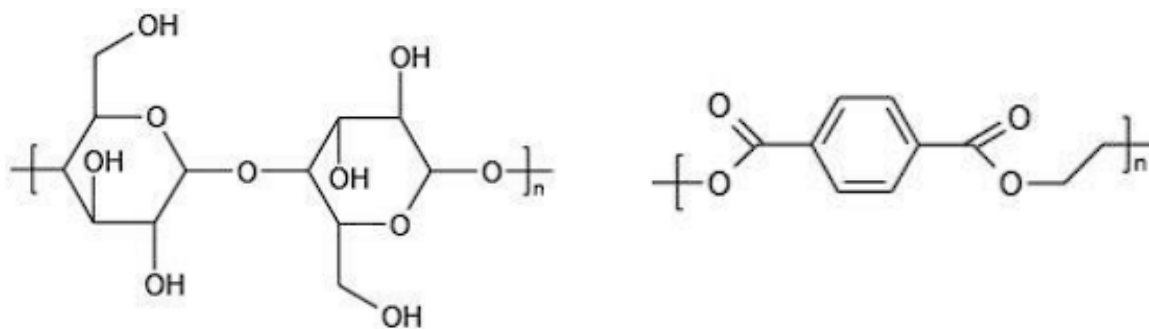
Fonte: adaptado de (KODAIRA *et al.*, 2023).

3.2 Preparação das amostras

Para realização deste estudo, foram utilizados tecidos feitos a partir de duas das fibras mais consumidas na atualidade: algodão e poliéster. O algodão é uma fibra natural composta por diversos componentes, sendo a celulose o mais abundante (MCCALL; JURGENS, 1951). Já o PES é uma família inteira de compostos poliméricos que possuem em sua cadeia principal o grupo funcional éster. O poliéster mais utilizado em aplicações têxteis é o polietileno tereftalato (PET), que possui em sua cadeia o grupo tereftalato. Ambas as representações moleculares típicas da celulose e poliéster têxtil (PET) são apresentadas na Figura 21.

O primeiro tecido estudado, dito CO, era composto exclusivamente por algodão, já o segundo (COPES) possuía em sua composição 33% algodão e 67% poliéster, ambos apresentando o entrelaçamento perpendicular de suas linhas, característica essa típica dos tecidos planos.

Figura 21: Estruturas moleculares (a) celulose (b) poliéster (PET).



Fonte: (ANDRIGHETTO et al., 2022).

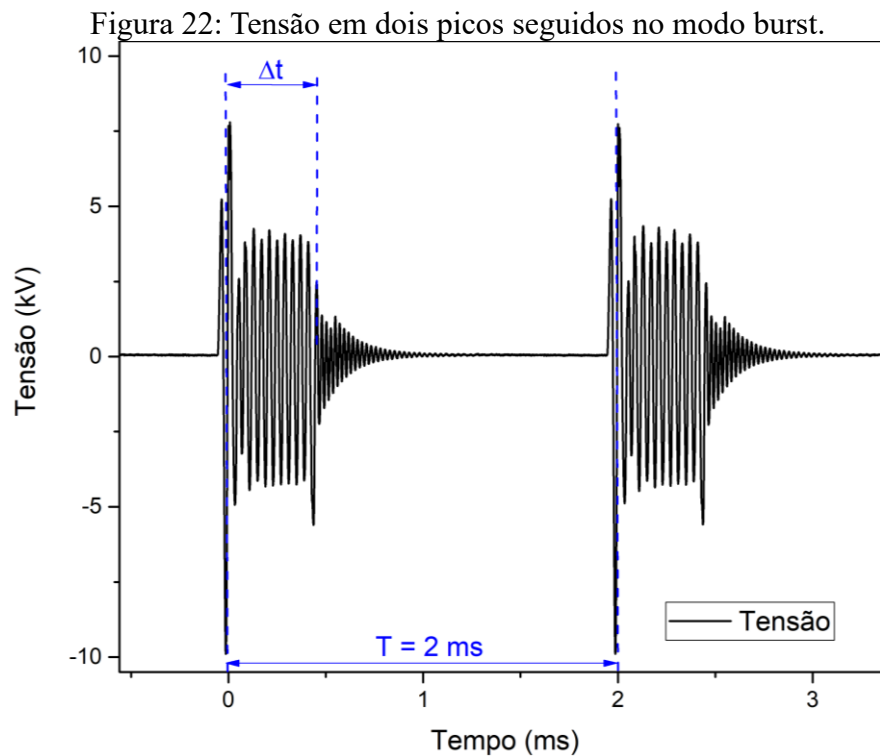
Os materiais usados para a confecção das amostras foram adquiridos de lojas de comércio de tecidos e não passaram por qualquer processo de limpeza ou esterilização prévio ao tratamento, visto o interesse direto nos possíveis efeitos que os tratamentos poderiam apresentar quanto a essas propriedades.

As amostras foram dimensionadas de maneira a se adequarem à área de atuação do reator, na qual o tratamento é considerado homogêneo, como apresentado no trabalho de MUI et al. (2018), que se encontra aproximadamente entre 30 e 35 mm do centro do funil. As amostras foram cortadas em formato retangular de 50 x 25 mm, nomeadas e armazenadas à temperatura ambiente (22 °C) em placa de pétri.

3.3 Tratamentos

Considerando a necessidade de uniformidade nos tratamentos, as amostras foram posicionadas centralmente sobre a base do reator, tratadas, caracterizadas ou renomeadas, e armazenadas para análises posteriores (regressão hidrofóbica).

O sinal da fonte utilizado foi uma onda senoidal no modo burst, com 12 ciclos, período de 2 ms, frequência de 25 kHz e tensão pico a pico de 8 kV (conforme ilustrado na Figura 22). O gás de trabalho utilizado foi o argônio (Ar), e o fluxo foi mantido constante em 2 L/min. Os tempos de tratamento variaram entre 1, 5 e 10 minutos. É importante ressaltar que os parâmetros elétricos e o fluxo de gás aplicados foram escolhidos com base em estudos anteriores, visando garantir a estabilidade da descarga.



Fonte: O Autor.

Conforme mostrado no perfil de tensão em dois pulsos consecutivos da Figura 22, é possível observar que no início dos pulsos há uma maior intensidade na primeira e segunda repetição, com valores de 15 e 13 kV, respectivamente. Em seguida, ocorrem 10 repetições com uma intensidade praticamente igual de 8 kV, antes do início do processo de amortecimento e finalização do pulso.

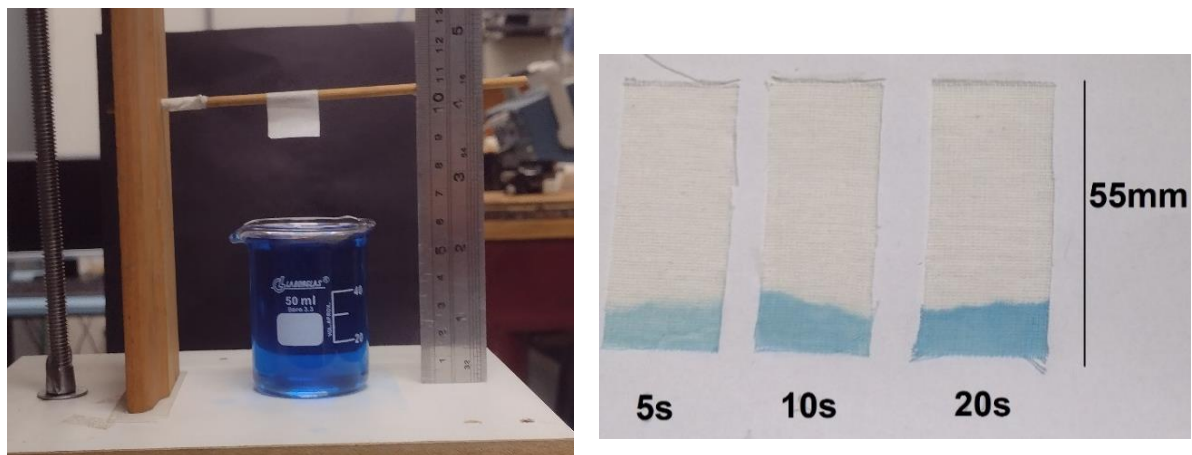
3.4 Caracterizações das amostras

3.4.1 Molhabilidade

Para esse ensaio, a amostra de tecido foi fixada na haste acima do béquer, de forma que uma extremidade ficava submersa a 0,5 cm de uma solução corante (azul de metileno aquoso diluído na proporção de 1/1000 de água); as amostras foram retiradas para caracterização após tempos de 5, 10 e 20 minutos de absorção.

Como ambas as caracterizações da molhabilidade dos tecidos deveriam ser realizadas imediatamente após os tratamentos, o procedimento de aferição foi padronizado da seguinte maneira: após os tratamentos, as amostras tiveram sua massa medida. Em seguida, foram submetidas ao teste de absorção por capilaridade. As amostras embebidas com a solução corante foram pesadas novamente, secas e, por fim, teve-se a altura da coluna atingida pela solução por capilaridade medidas. Esse procedimento foi repetido em 3 amostras para cada tempo de tratamento e absorção da solução. Na Figura 23 é apresentado o suporte caracterização utilizado na aferição da molhabilidade por capilaridade e amostras de após a realização dos testes.

Figura 23: (a) suporte para aferição de molhabilidade por capilaridade (b) amostra após a realização do teste.



Fonte: o autor.

3.4.2 Resistência a lavagem e regressão hidrofóbica

A resistência do tratamento a lavagem foi aferida novamente avaliando-se a molhabilidade, para tanto, as amostras foram submetidas a processo distinto, dando origem a quatro grupo.

O primeiro grupo de amostras não foi submetido a nenhum tipo de procedimento, sendo chamado de “Controle”. Um segundo grupo consistiu em amostras apenas lavadas com água destilada em banho ultrassônico por 20 minutos, denominado “Lavadas”. O terceiro grupo consistiu em amostras tratadas por 10 minutos, chamado de “Tratadas”. Por fim, algumas amostras foram tratadas por 10 minutos e, em seguida, lavadas em banho ultrassônico por 20 minutos, denominado “Tratadas e Lavadas”. Assim como na análise anterior, após os procedimentos as amostras eram então avaliadas quanto a massa absorvida por capilaridade e altura da coluna atingida.

A avaliação dos efeitos da regressão hidrofóbica do tratamento foi realizada novamente fazendo-se uso da análise por capilaridade. Para tanto, amostras tratadas por 10min, foram armazenadas individualmente a 22 °C e caracterizada após 5, 24, 48,72 e 168h dos tratamentos.

3.4.3 Espectroscopia do infravermelho

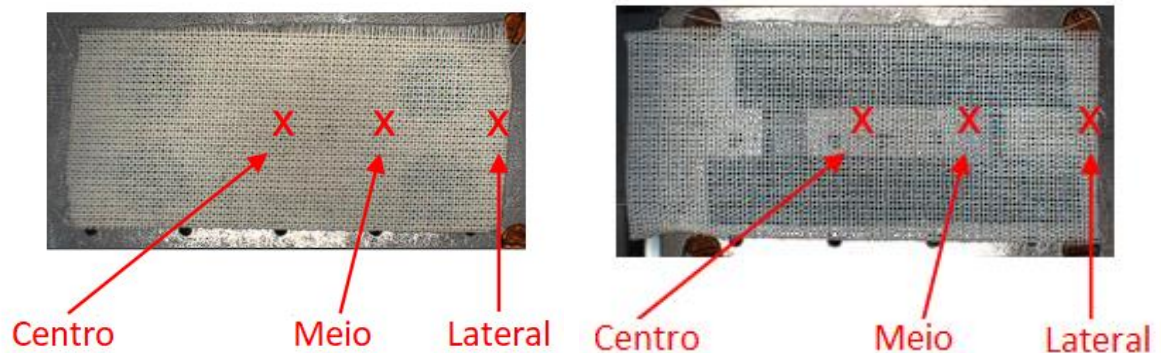
A caracterização química da superfície das amostras foi realizada por meio da técnica de FTIR-ATR. Para compreender os mecanismos das alterações promovidas pelos tratamentos, as amostras foram separadas em conjuntos e submetidas aos quatro processos distintos anteriormente apresentados antes da caracterização serem realizadas.

Todos os espectros do infravermelho foram coletados com um espectrômetro Spectrum 100 Perkin Elmer no modo de reflexão total atenuada. Isso permitiu a caracterização da estrutura molecular do material. Os parâmetros de precisão e o número de ciclos foram de 4 cm^{-1} e 128 ciclos.

3.4.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X

As caracterizações por XPS foram realizadas no espectrômetro fotoeletrônico de raio-X Axis Supra, Kratos, Manchester, localizado no Leibniz Institute for Plasma Science and Technology (INP Greifswald), na Alemanha. Foram analisadas três regiões distintas das amostras: centro (a região central da aplicação do jato), meio (a região entre o centro e a borda) e lateral (a borda da amostra), como pode ser visto na Figura 24. Foram enviadas para análise seis amostras no total, sendo uma tratada por 10min, uma tratada por 1min e uma não tratada para cada um dos materiais

Figura 24: Região das amostras analisadas por XPS (a) CO, (b) COPES.



Fonte: o autor.

3.4.5 Alterações morfológicas

Foram analisadas as alterações morfológicas ocasionadas pelo tratamento de 10 min, utilizando microscopia eletrônica de varredura. Para evitar o acúmulo de carga pela interação com o feixe de elétrons, já que se trata de um material dielétrico, foi necessária a metalização das amostras, ou seja, a deposição de uma fina camada de material metálico. No caso deste estudo, foi utilizada uma camada de ouro com aproximadamente 6,0 nm de espessura.

Após o tratamento prévio de metalização, as amostras foram encaminhadas à câmara de amostras do microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss EVO LS 15). Essa câmara foi evacuada e mantida a uma pressão de aproximadamente 10^{-3} Torr Além disso, para expulsar parcialmente o oxigênio presente na câmara, foi utilizado argônio 5,0. Foram analisadas duas amostras de cada material, sendo uma tratada e outra de controle.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, este capítulo abordará a análise do comportamento elétrico do reator, o que é fundamental para estabelecer qualquer tratamento. Em seguida, serão abordados os efeitos do tratamento na molhabilidade e, por fim, as modificações químicas e físicas na superfície dos tecidos serão discutidas.

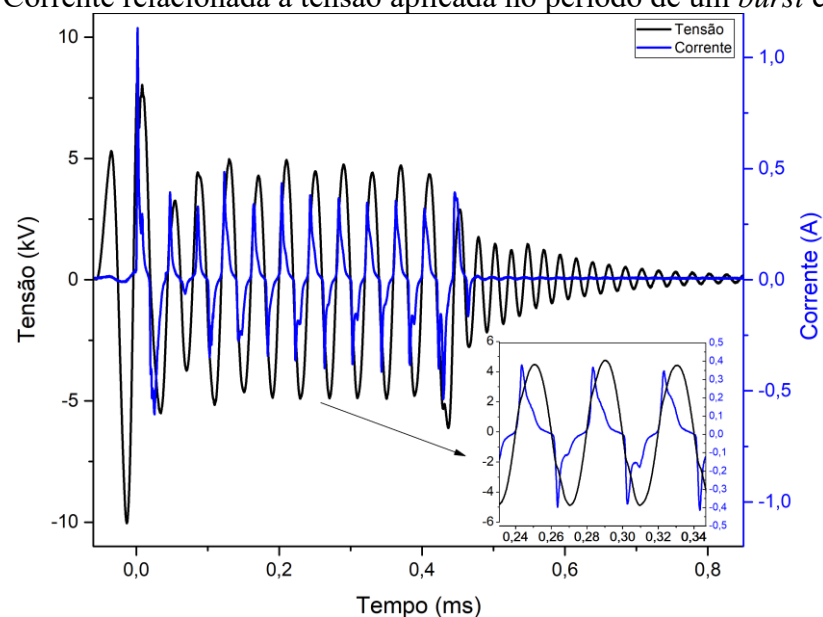
4.1 Caracterização do comportamento elétrico do reator e Determinação da dose de energia dos tratamentos

Usando os circuitos auxiliares em serie com reator apresentados em seções passadas, os valores da corrente e da carga transportada pelo reator foram obtidos a partir de uma média de 16 sinais, conforme mostrado nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

O comportamento da corrente (Figura 25) oscila consideravelmente, especialmente nos primeiros e nos últimos ciclos, mas mantém-se estável ao longo de 8 ciclos de 0,1 a 0,4 ms.

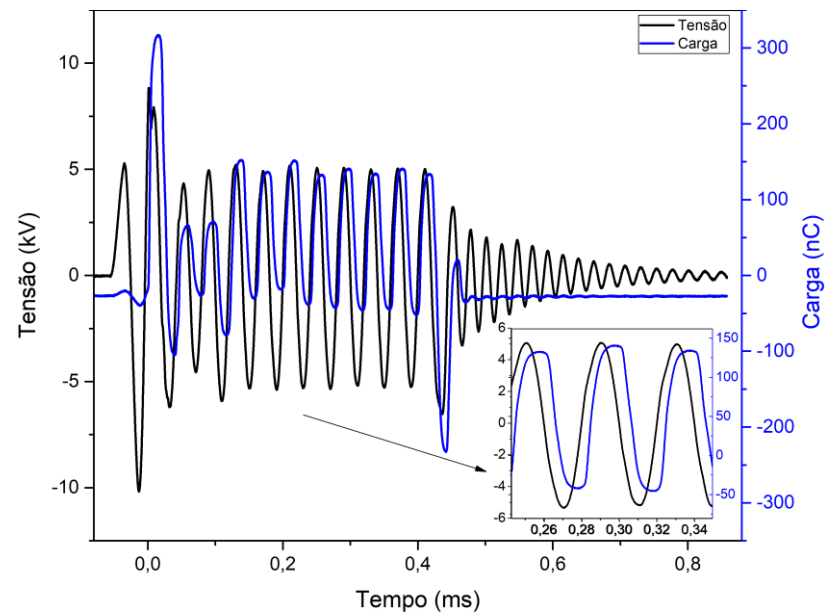
Como o reator opera no modo filamentar, conforme pode ser evidenciado foto do reator em operação da Figura 20, era esperado observar a presença de picos estreitos de corrente em cada ciclo, que são características desse modo de operação (FRIDMAN, 2008). No entanto, essa observação não foi possível, o que pode ter ocorrido pelo fato de os sinais obtidos terem sido calculados a partir do valor médio de 16 sinais.

Figura 25: Corrente relacionada a tensão aplicada no período de um *burst* completo



Fonte: O autor.

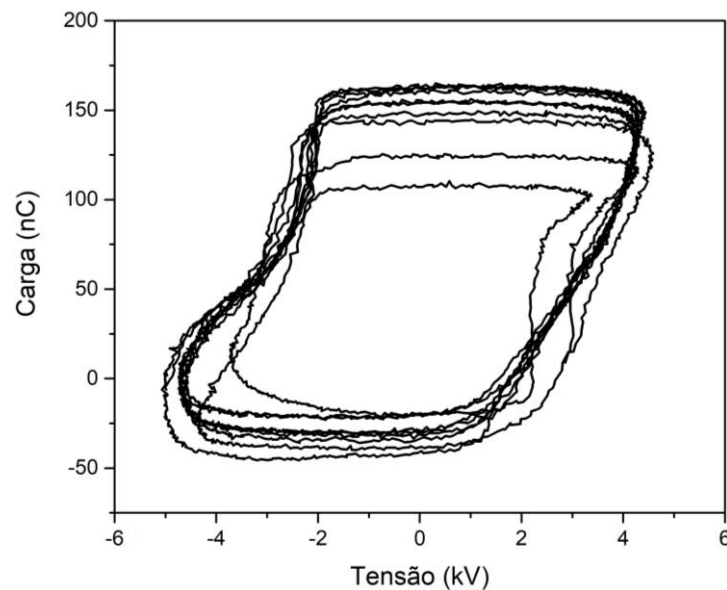
Figura 26: Carga transferida relacionada a tensão aplicada no período de um *burst* completo



Fonte: O autor.

Ao construir a figura de Lissajous para o sinal da carga (Figura 27), foi possível determinar a potência como sendo $8,7 \pm 0,5$ W. Para calcular as doses de energia dos tratamentos registrados na Tabela 4, a potência obtida foi multiplicada por cada tempo de tratamento e dividida pela área de tratamento, que corresponde à área de saída do reator. Essa abordagem nos permite quantificar a quantidade de energia aplicada em cada tratamento.

Figura 27: Figura de Lissajous obtida a partir da tensão e carga transportada do reator em formato de funil em um *burst*.



Fonte: O autor.

Tabela 4: Dose de energia conforme o tempo de tratamento

Material	Tempo de tratamento (s)	Dose (J/cm ²)
CO/COPEs	60	11,8
CO/COPEs	300	59,1
CO/COPEs	600	118,2

Fonte: Autor.

4.2 Molhabilidade dos tecidos

Após submeter os tecidos a tratamentos com diferentes doses de energia aplicada, eles foram testados para avaliar sua capacidade de absorção capilar da solução corante. A massa absorvida foi analisada percentualmente de acordo com a Equação 21:

$$m_r = \frac{m_m - m_a}{m_m} \times 100 \quad (21)$$

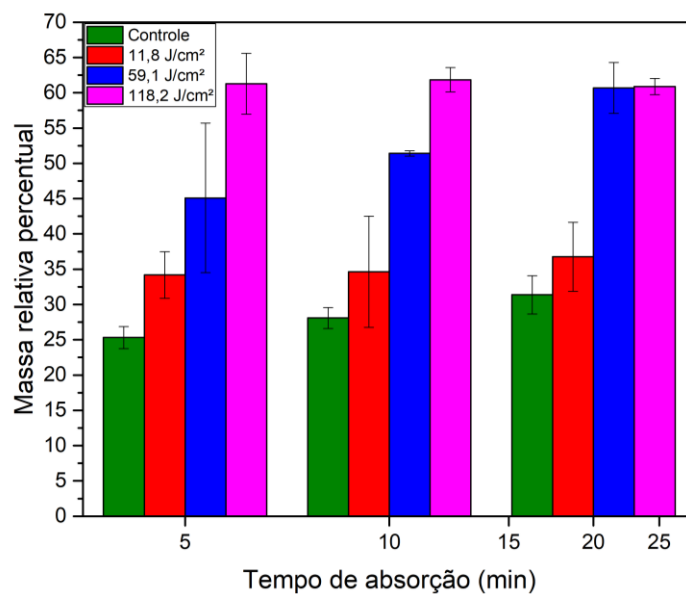
Sendo m_r a massa relativa percentual, m_m a massa da amostra após o teste, m_a a massa da amostra. Os resultados foram compilados nas figuras 33, 34, 35 e 36.

Na Figura 28, pode-se observar que o tecido CO apresentou uma melhoria significativa na absorção da solução. Os tratamentos com 118,2 J/cm² resultaram na máxima absorção a partir de 5 minutos. Os tratamentos com 59,1 J/cm² também alcançaram a saturação máxima, porém, apenas após 20 minutos de contato capilar. Já os tratamentos com 11,8 J/cm² não apresentaram mudanças significativas ao longo do tempo de contato.

A Figura 29 mostra a absorção do COPEs. Diferentemente do CO, todos os tratamentos proporcionaram um aumento significativo e próximo após 5 minutos de teste. No entanto, o tratamento com a dose de 118,2 J/cm² resultou em um aumento contínuo ao longo do tempo, ao contrário do caso do CO, onde a absorção máxima foi alcançada. O tratamento com 59,1 J/cm² também resultou em aumento, mas apenas se tornou relevante após 20 minutos de exposição a solução.

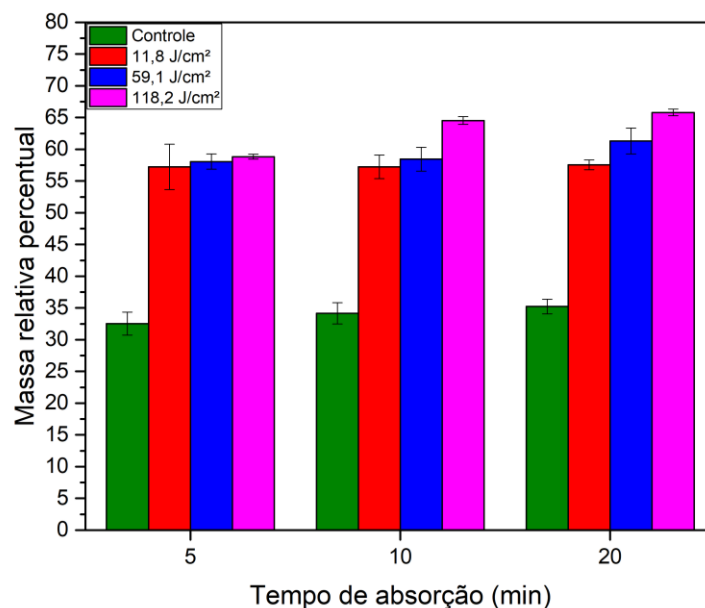
Com base nos dados apresentados, podemos concluir que o tratamento deve proporcionar um aumento significativo na absorção da solução corante, com dose de energia ideal entre 59,1 e 118,2 J/cm², no caso CO. No COPES, observa-se que os tratamentos não necessariamente resultam em um aumento progressivo na massa absorvida conforme do tempo de contato capilar, o que pode estar relacionado à capacidade de gerar microfraturas nas fibras têxteis, aumentando a capilaridade.

Figura 28: Absorção da solução corante conforme o tempo de tratamento das amostras de CO



Fonte: o autor.

Figura 29: Absorção da solução corante conforme o tempo de tratamento amostras de COPES



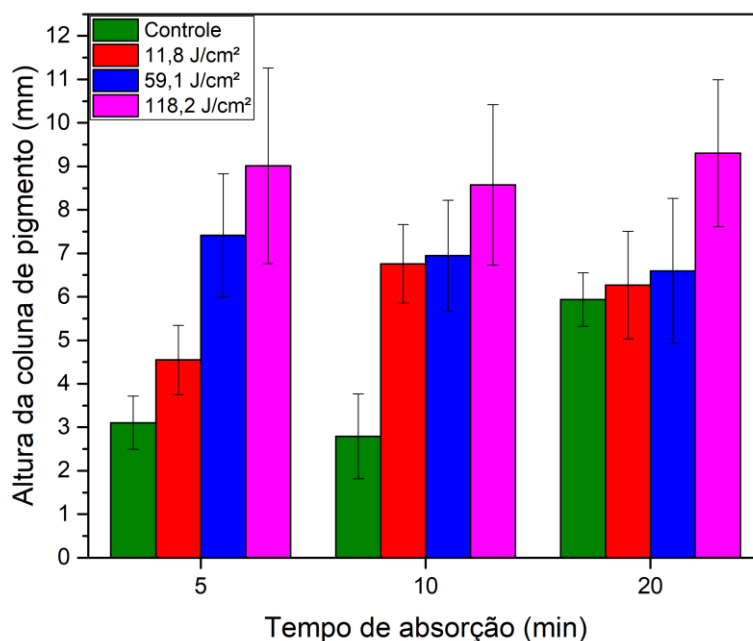
Fonte: O autor.

Como mostrado na Figura 30, a altura alcançada pela solução nas amostras de algodão variou de acordo com a dose de energia aplicada e o tempo de absorção. Mais uma vez, o tratamento de 118,2 J/cm² se destacou, alcançando a saturação da altura da solução na amostra a partir de 5 minutos de teste. Embora o tratamento de 59,1 J/cm² tenha proporcionado um aumento significativo na altura, ele permaneceu estável ao longo do tempo. Por outro lado, o tratamento de 11,8 J/cm² resultou em um aumento significativo entre 5 e 10 minutos de exposição à solução corante.

A Figura 31 apresenta os resultados da altura obtida pela solução corante nas amostras de COPES. Todos os tratamentos aumentaram a altura alcançada pela solução, mas a saturação foi observada em quase todos os tratamentos, exceto no tratamento de 11,8 J/cm², que mostrou mudanças após 10 minutos. É importante destacar que o tratamento de 118,2 J/cm² apresentou os melhores resultados.

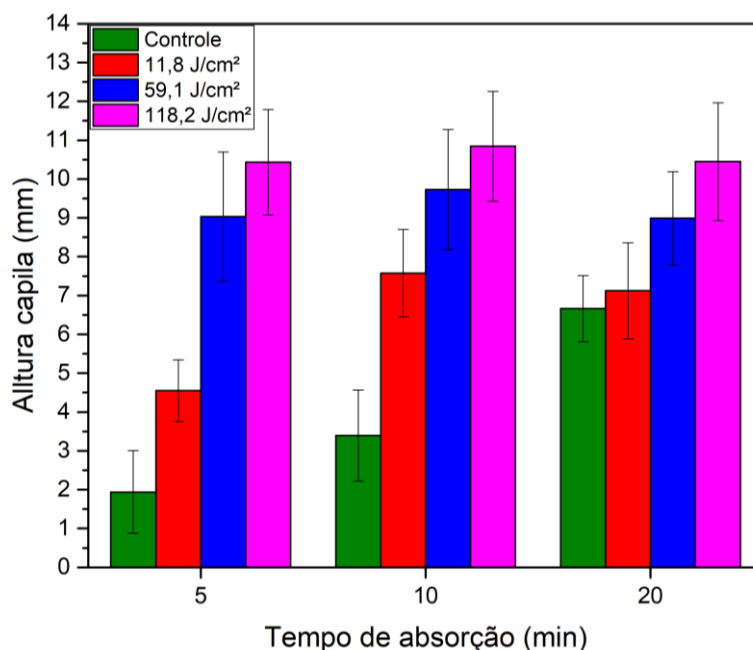
Portanto, conforme demonstrado, os tratamentos promoveram uma melhoria na ascensão capilar de acordo com a dose de tratamento. Esse comportamento está possivelmente relacionado a uma melhor remoção de contaminantes da superfície da fibra têxtil e à ação do plasma nas fibras.

Figura 30: Ascensão da solução corante conforme o tempo de tratamento das amostras de CO



Fonte: O autor.

Figura 31: Ascensão da solução corante conforme o tempo de tratamento para as amostras de COPES



Fonte: O autor.

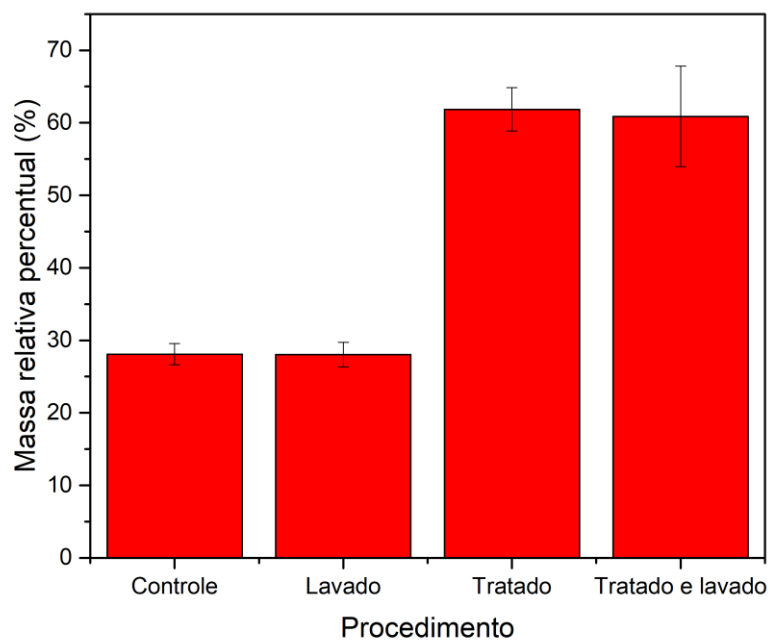
4.3 Resistência a lavagem e recuperação hidrofóbica dos materiais.

Para avaliar a durabilidade das alterações causadas pelos tratamentos, foram utilizadas amostras dos tecidos CO e COPES, divididas em quatro grupos: controle, lavadas, tratadas e tratadas e lavadas. Os resultados foram compilados nas figuras 32 a 35.

Conforme ilustrado na Figura 32, a lavagem com água destilada não apresentou alterações significativas na absorção do tecido CO. No entanto, após o tratamento com 118,2 J/cm², foi observada uma melhoria significativa na absorção. Além disso, o aumento na absorção proporcionado pelo tratamento a plasma não diminuiu após a lavagem das amostras de ambos os materiais em água, indicando a resistência das alterações em relação à água. Isso sugere que há uma baixa formação de moléculas fracamente ligadas à superfície, como os MOBPM, após os tratamentos.

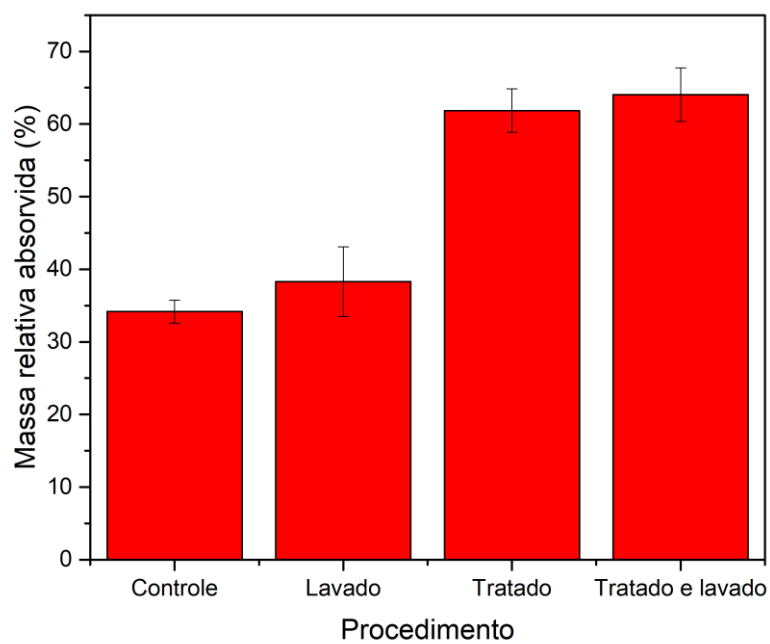
No caso do COPES (Figura 33), a lavagem prévia das amostras resultou em uma leve melhoria na absorção da solução, porém em níveis significativamente inferiores aos obtidos com o tratamento. A absorção das amostras tratadas não diminuiu após a lavagem, demonstrando a durabilidade das alterações promovidas pelo tratamento.

Figura 32: Massa absorvida de CO conforme o procedimento aplicado



Fonte: O autor.

Figura 33: Massa absorvida do COPES conforme o procedimento aplicado



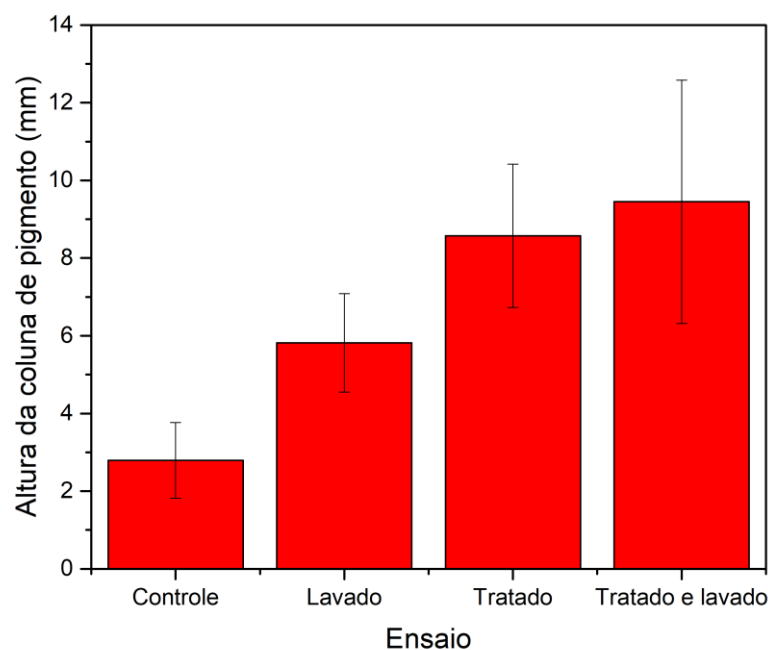
Fonte: O autor.

Na Figura 34, é possível observar que a altura atingida por capilaridade no tecido CO apresentou uma melhoria significativa após a lavagem das amostras. Essa melhoria pode estar relacionada à remoção de contaminantes hidrossolúveis pela água destilada, o que promove uma melhor interação entre a solução e o tecido. No entanto, o tratamento a plasma proporcionou um aumento ainda mais expressivo na altura máxima alcançada pela solução em comparação apenas com a lavagem. A resistência das alterações à lavagem está novamente presente.

De maneira semelhante, no caso do COPES da Figura 35, observa-se uma melhoria na altura atingida após a lavagem das amostras, mas essa melhoria é significativamente maior pelo tratamento a plasma. A altura alcançada pela solução após o tratamento e a lavagem posterior apresenta uma aparente redução, sugerindo a possível presença de moléculas fracamente ligadas ao material após o tratamento.

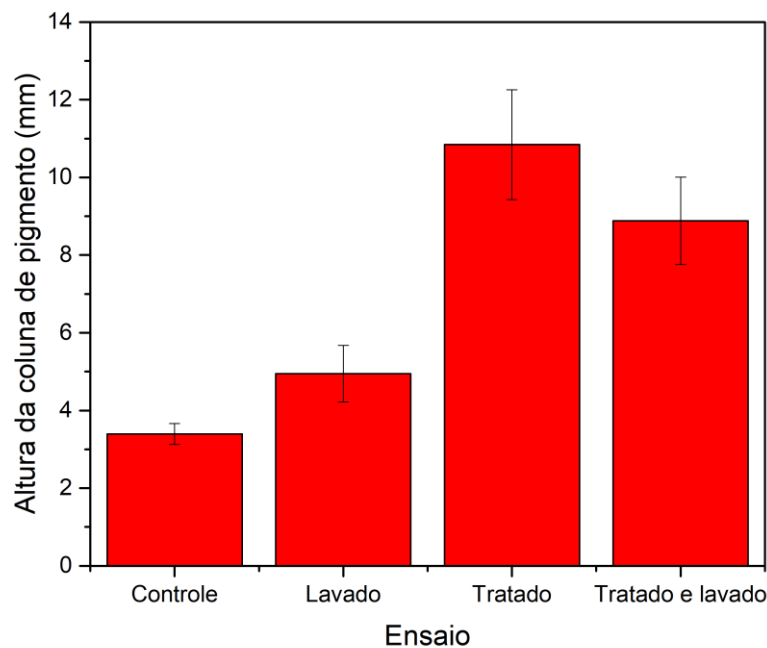
Portanto, tanto a lavagem quanto os tratamentos resultaram em um aumento na altura máxima alcançada pela solução nas amostras, sendo que os tratamentos proporcionaram resultados mais expressivos. No caso do COPES, também foi possível identificar um possível indício de formação de moléculas fracamente ligadas ao material.

Figura 34: Ascensão da solução no CO conforme o procedimento aplicado



Fonte: O autor.

Figura 35: Ascensão da solução conforme no COPES conforme o procedimento aplicado



Fonte: o autor.

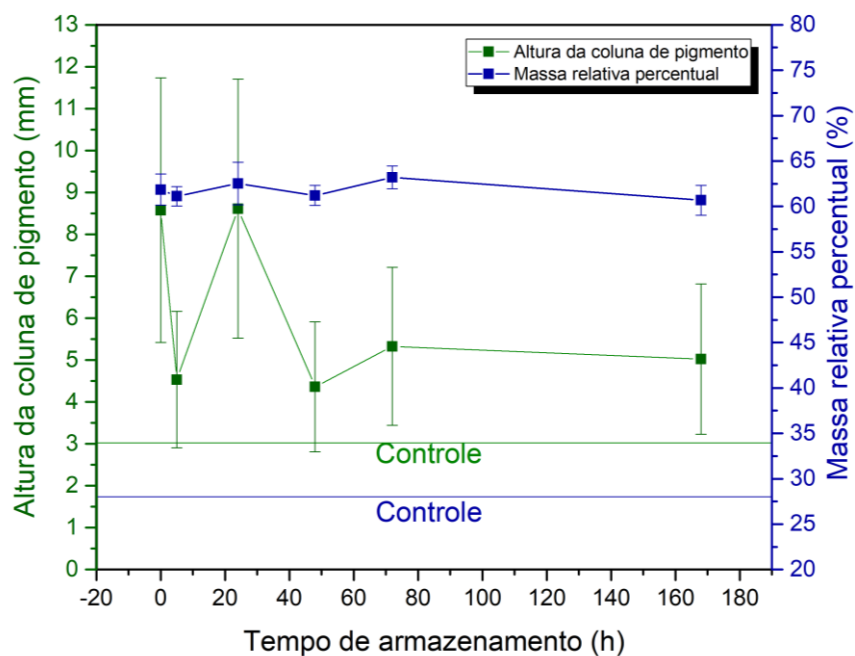
Para avaliar a regressão hidrofóbica dos tecidos, foi realizada a análise da molhabilidade após o armazenamento, e os resultados foram registrados nas figuras 36 e 37.

Ao analisar os gráficos, pode-se observar uma diferença significativa na precisão dos dois métodos aplicados, sendo a medição da massa absorvida considerada o método mais preciso. Isso se deve à escala de medição utilizada em cada método, que é determinada pelo tamanho da amostra. Além disso, a determinação da altura da solução atingida por capilaridade no tecido dependia de observação direta, o que dificultava a reprodutibilidade do método, enquanto a medição da massa absorvida era feita de forma indireta, utilizando uma balança.

Os resultados obtidos indicaram que as amostras de tecido CO e COPES apresentaram uma redução mínima na molhabilidade ao longo do período de armazenamento de 168 horas, não retornando ao valor inicial. Isso sugere que o armazenamento dos tecidos por longos períodos não resulta em alterações significativas nas características relacionadas à hidrofobicidade induzida pelo tratamento a plasma. Essa constatação pode ser atribuída à baixa incorporação de grupos fracamente ligados à superfície do tecido, uma vez que a mobilidade e perda desses grupos podem afetar a velocidade da regressão hidrofóbica.

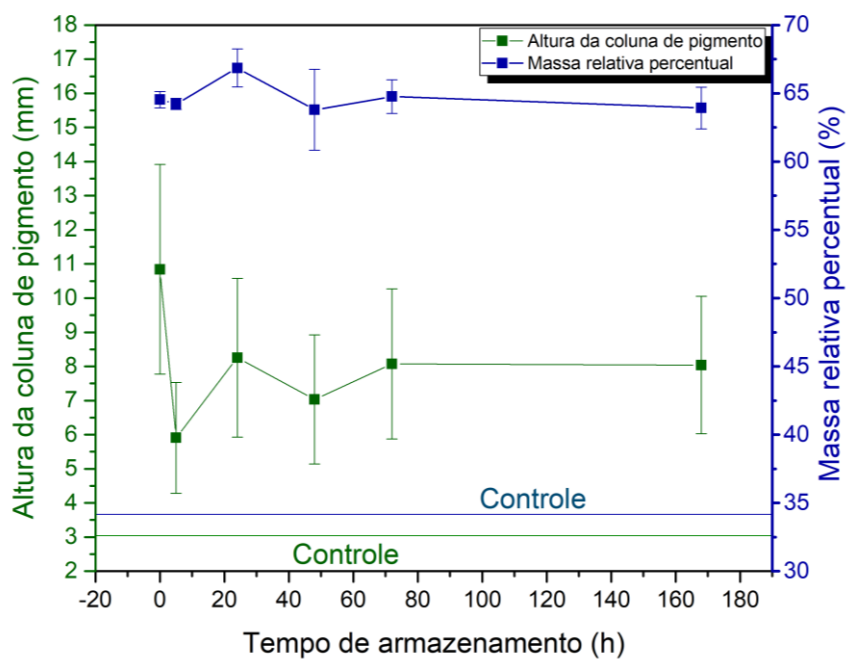
Esses resultados têm relevância para a indústria, onde frequentemente os tecidos são armazenados entre as etapas de produção.

Figura 36: Regressão hidrofóbica das amostras de CO



Fonte: O autor.

Figura 37: Regressão hidrofóbica das amostras de COPES



Fonte: O autor.

4.4 A ação dos tratamentos

Para analisar as alterações químicas promovidas pelo plasma na superfície dos tecidos, foram utilizadas técnicas de FTIR-ATR e XPS, enquanto a análise das alterações morfológicas foi realizada por meio de SEM.

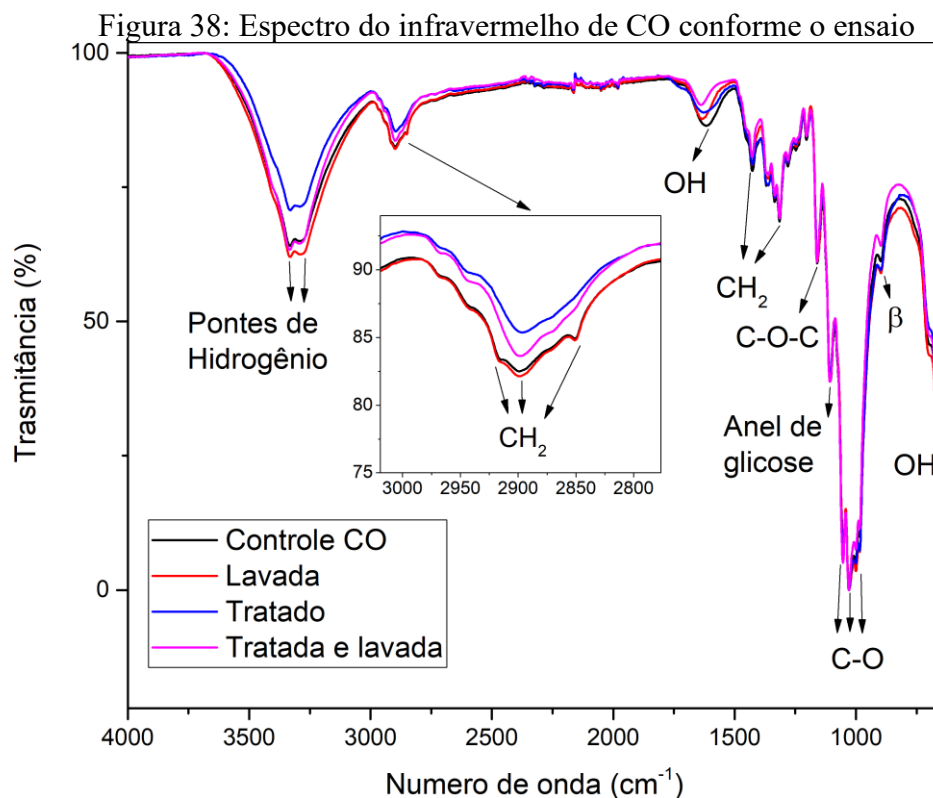
4.4.1 Funcionalização

As figuras 38 e 39 apresentam os espectros de infravermelho obtidos por FTIR após a aplicação dos diferentes procedimentos nas amostras. As bandas de absorção características do tecido CO e do COPES foram identificadas e organizadas na Tabela 5.

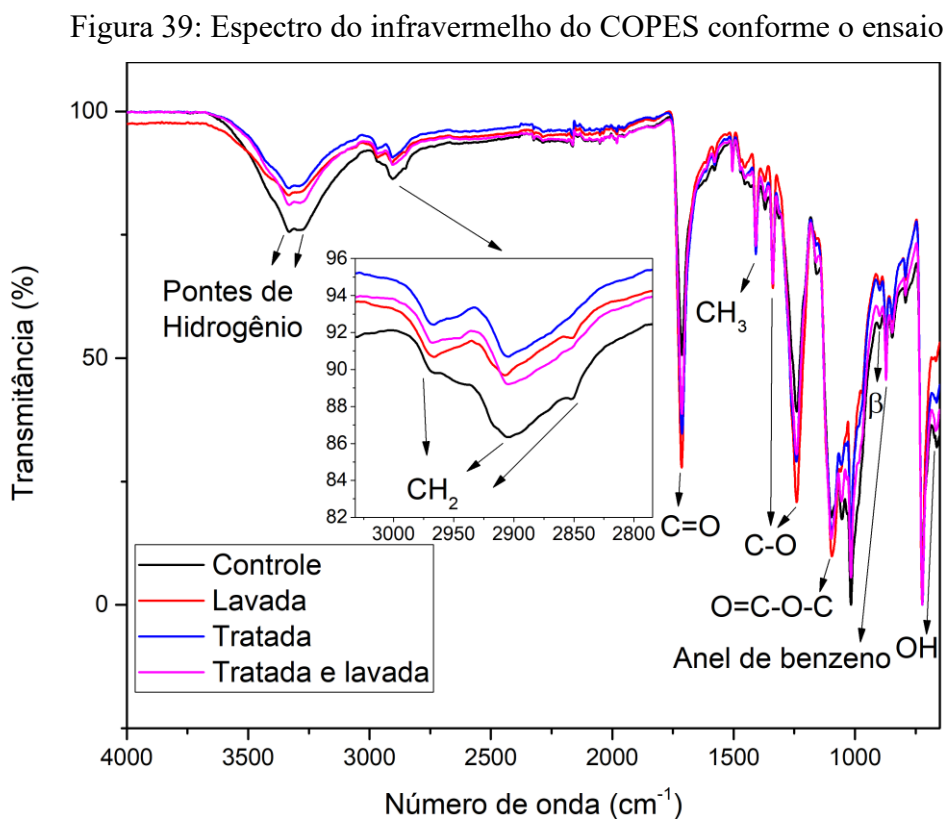
Ao analisar as Figuras 38 e 39, não foram observadas perdas ou incorporações de bandas nas amostras apenas lavadas em comparação com o espectro de controle, o que indica que ambos os materiais devem ter permanecido quimicamente inalterados. Em outras palavras, a lavagem não promoveu a remoção de contaminantes superficiais fracamente ligados ou a remoção não ocorreu em quantidade suficiente para ser detectada pela técnica.

No tecido CO, foi observada a perda das bandas de estiramento simétrico e assimétrico de CH_2 (2917 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , respectivamente) após o tratamento, enquanto no tecido COPES, foi observada a perda da banda de estiramento assimétrico de CH_2 (2856 cm^{-1}). Essas alterações nos espectros foram mantidas após o tratamento e a lavagem, o que pode indicar a remoção de contaminantes ou a funcionalização de algum grupo na componente celulósica da fibra que não foi detectada. Vale ressaltar que essa técnica considera o sinal obtido em uma profundidade de até 1000 nm (Figura 14), portanto, modificações muito superficiais podem ser difíceis de detectar devido à interferência das camadas excedentes do material, que também contribui para o sinal obtido.

Para analisar a possível funcionalização, três amostras de cada material em diferentes condições de tratamento foram submetidas à análise por XPS. Essa técnica considera apenas o sinal proveniente de até 10 nm de profundidade. As amostras foram caracterizadas em termos de composição atômica, permitindo assim estabelecer a relação entre átomos de C/O e a quantidade de ligações carbono-oxigênio encontradas. Esses resultados foram compilados nas figuras 40 a 43.



Fonte: O autor.



Fonte: O autor.

Tabela 5: Ligações identificadas através dos espectros de CO e COPES

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação
3331, 3330	Ponte de hidrogênio intramolecular C(3))H...O(5) C(6)...(O)H
3271, 3281	Ponte de hidrogênio intermolecular C(3)OH...C(6)O
2917, 2969	Estiramento simétrico de CH ₂
2899, 2900	Estiramento de C-H
2850, 2856	Estiramento assimétrico de CH ₂
1714	Estiramento de C=O
1614	Banda de O-H de água absorvida
1408	Deformação de CH ₃ assimétrica no plano
1428	Deformação de CH ₂ simétrica no plano
1339	Estiramento C-O
1314	Deformação de CH ₂ assimétrico no plano
1240	Estiramento assimétrico C-O
1156	Estiramento da ponte antissimétrica C-O-C
1097	Vibração do éster aromático O=C-O-C
1035, 1059, 1027, 1016, 1000	Estiramento de C-O e modos vibracionais do anel de glicose
899	Ligação β da celulose
723	Deformação fora do plano do C-H do anel de benzeno e do C=O
661	OH deformação fora do plano

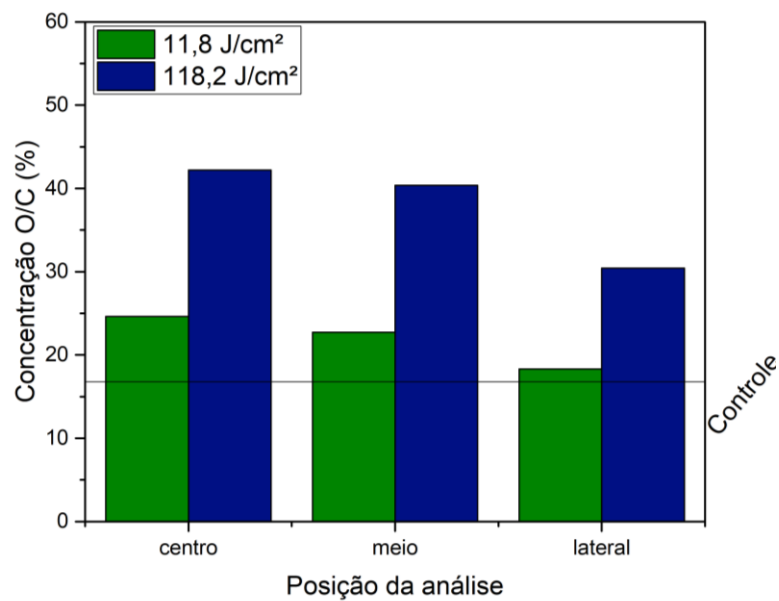
Fonte: (CÉLINO *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2010; PEETS *et al.*, 2019).

A análise da composição atômica da superfície dos materiais revelou que a amostra de controle de CO continha aproximadamente 83% de carbono (C) e 15% de oxigênio (O), enquanto a amostra de COPES apresentava cerca de 79% de C e 20% de O. Além disso, foram detectados traços de nitrogênio (N), cálcio (Ca), potássio (K), silício (Si), fósforo (P) e enxofre (S) em todas as amostras analisadas, possivelmente provenientes do material complementar à celulose na fibra de algodão. É importante ressaltar que a presença de uma maior quantidade de oxigênio na amostra de COPES era esperada devido à presença do poliéster em sua composição.

Nas Figuras 40, 41 são apresentadas as razões O/C para as amostras de CO e para as de COPES, respectivamente, após os tratamentos de 118,2 e 11,8 J/cm².

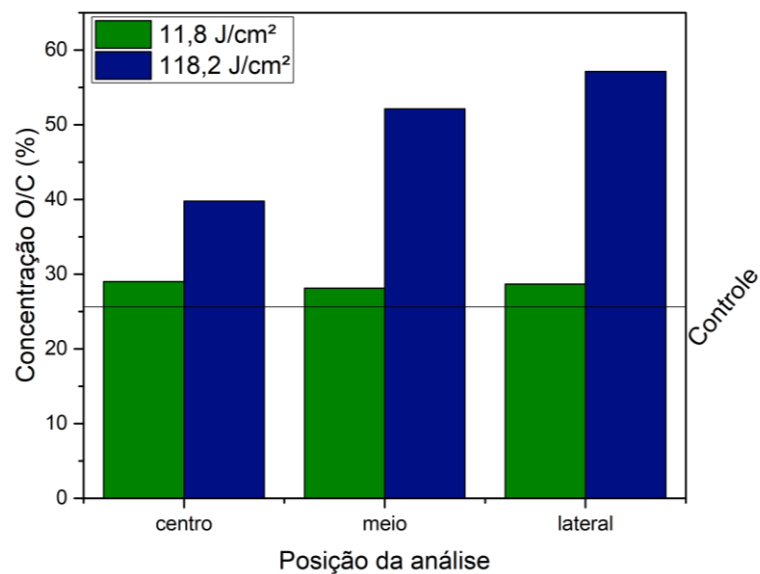
A razão O/C do CO apresentada na Figura 45 aumentou em todas as amostras tratadas, sendo maior quanto maior o tempo de tratamento e a proximidade ao centro da amostra. Destaca-se o centro da amostra tratada com 118,2J/cm², que exibiu um aumento da concentração para 42%.

Figura 40: Razão O/C do CO.



Fonte: O autor.

Figura 41: Razão O/C do COPES.



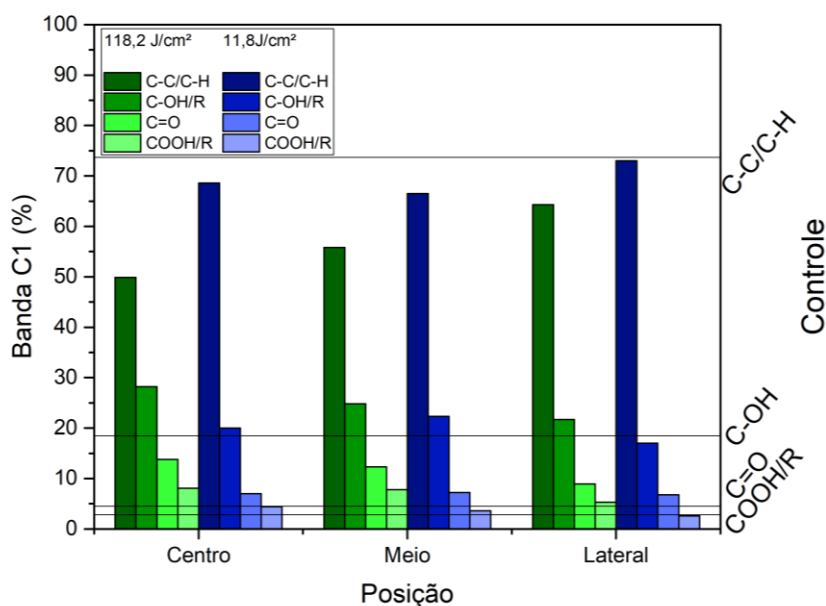
Fonte: O autor.

Diferentemente do caso anterior, a razão O/C do COPES (Figura 41) apresentou dois comportamentos distintos de acordo com a dose de energia aplicada. Os pontos analisados com o tratamento de 11,8 J/cm² mostraram um aumento similar na razão O/C, indicando uma certa uniformidade na distribuição de oxigênio na superfície. Por outro lado, os tratamentos de 118,2 J/cm² resultaram em um aumento mais intenso da razão O/C à medida que a distância da região central da amostra aumentava.

Esse comportamento pode estar relacionado a uma tendência do plasma tratar a lateral da amostra, o que pode ter ocorrido devido a uma combinação de fatores. Entre eles, o acúmulo de Ar nas laterais do reator, o que provoca a tendência das descargas percorrerem a lateral do mesmo. Outra possibilidade é que esse comportamento seja ocasionado pela natureza química e topográfica da amostra. Além disso, devido à baixa massa das amostras, é possível que a parte não medida da lateral tenha se deslocado em direção às paredes do reator devido ao fluxo de gás, resultando em uma aparente inversão no comportamento observado no CO.

A Figura 42 apresenta as ligações de carbono nas amostras de CO. Conforme mostrado, o tratamento reduziu a quantidade de ligações C-C, que são as ligações mais frequentes na celulose, e aumentou as ligações com oxigênio C-OH, C=O e COOH. É interessante destacar novamente a região central da amostra tratada com 118,2 J/cm², que exibiu o maior aumento nas ligações de oxigênio.

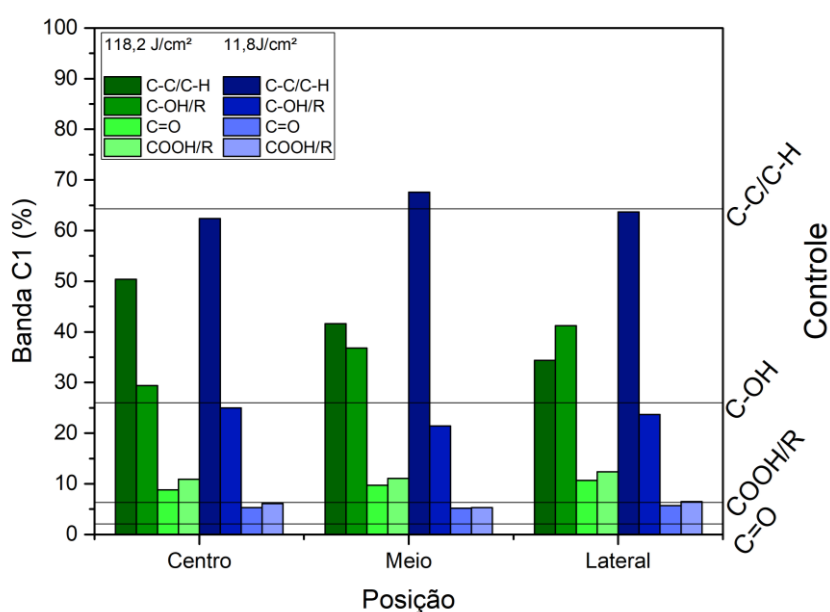
Figura 42: Ligações de carbono das amostras de CO tratadas.



Fonte: O autor.

Na Figura 43 são apresentadas as ligações de carbono das amostras de COPES. Observa-se que as amostras de COPES apresentam majoritariamente ligações C-C e uma quantidade maior de ligações com oxigênio em comparação com o CO. Nas amostras tratadas com 11,8 J/cm², foram detectados apenas aumentos nas ligações de C=O. No entanto, nos tratamentos de 118,2 J/cm², ocorreram aumentos consideráveis em todas as ligações, sendo mais intensos à medida que a distância do centro da amostra aumentava.

Figura 43: Ligações de carbono das amostras de COPES.



Fonte: O autor.

Portanto, os tratamentos resultaram na funcionalização da superfície de ambos os tecidos, o que contribuiu para a melhoria da molhabilidade. No entanto, é importante observar que nas amostras de COPES tratadas com 11,8 J/cm², que também apresentaram um aumento significativo na massa absorvida por capilaridade, a contribuição da funcionalização para a melhoria da molhabilidade pode ser menos expressiva em comparação com a alteração morfológica da superfície da fibra. É possível que a funcionalização desempenhe um papel mais relevante em períodos de tratamento mais longos, como também sugerido pela análise da molhabilidade.

4.4.2 Alteração da morfologia

Motivados a analisar novamente o impacto na morfologia superficial das fibras, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura em amostras tratadas com a dose de 118,2 J/cm² e amostras de controle. Os resultados foram registrados na Figura 44.

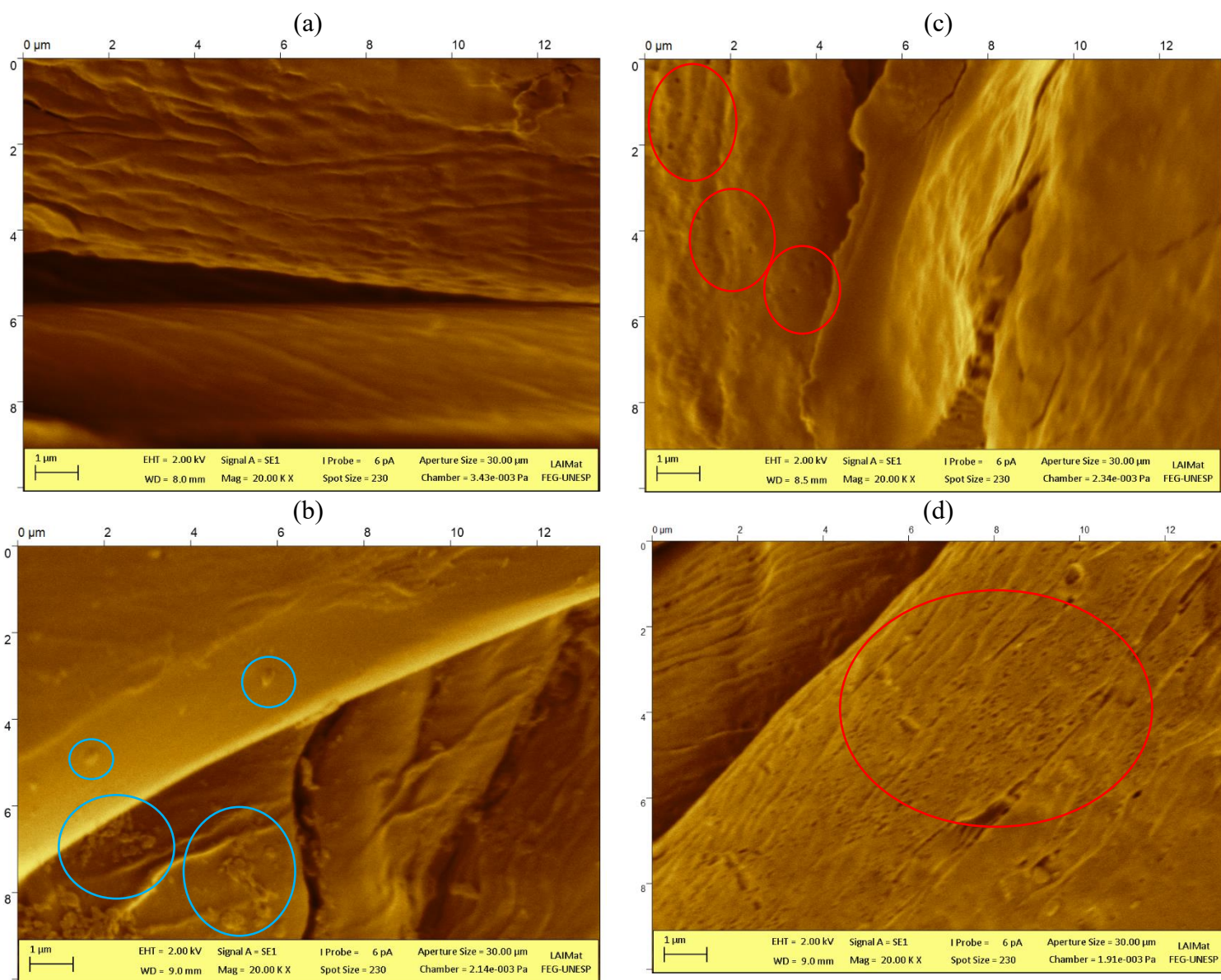
A alteração na morfologia das fibras pode facilitar o processo de absorção e difusão de líquidos. No entanto, uma deterioração intensiva das fibras pode comprometer a resistência à tração dos tecidos, reduzindo sua aplicabilidade na indústria.

Conforme as figuras 44 (a) e (b) as superfícies têxteis sem aplicação de qualquer tratamento se apresentam como lisas. No caso do COPES, é possível ainda observar a presença de estruturas globulares sutis na região inferior da imagem, as quais apresentam grande semelhança com partículas superficiais fibrosas. Essas estruturas podem representar os contaminantes superficiais da fibra.

Na Figura 44 (d), podemos observar claramente as alterações na topografia do COPES decorrentes da interação com o plasma. São formados pequenos orifícios na superfície dos fios do tecido, semelhantes a pequenas crateras, que cobrem toda a extensão da fibra. Embora não seja tão evidente na Figura 44 (c), a fibra de CO também apresenta sinais de mudança na topografia, como pode ser observado na extremidade superior esquerda.

É importante ressaltar que, após os tratamentos, nenhuma das superfícies apresentou estruturas análogas às partículas encontradas nas amostras de controle. Isso sugere que, além da ação na fibra mencionada anteriormente, o tratamento também é capaz de remover partículas contaminantes da superfície do material.

Figura 44: Imagem de MEV da superfície do (a) CO não tratado (b) COPES não tratado (c) CO tratado (d) COPES tratado.



Fonte: O autor.

5 CONCLUSÃO

O jato no formato de funil foi caracterizado eletricamente quanto à sua corrente e carga transportada. Através da técnica da figura de Lissajous, foi obtida a potência do tratamento, o que possibilitou a obtenção da dose de energia de cada tratamento. Foi demonstrado que o tratamento pelo jato de plasma no formato de funil consegue melhorar a molhabilidade do CO e COPES e que o aumento está relacionado à dose de energia do tratamento aplicada nele.

Ao analisar a molhabilidade, constatou-se a resistência do tratamento quanto à lavagem, o que sugere uma baixa incorporação superficial de moléculas fracamente ligadas. Além disso, foi realizada uma análise de regressão hidrofóbica, na qual as amostras demonstraram tendência em manter a molhabilidade mesmo após 168 horas do tratamento. Isso pode estar relacionado à baixa presença de moléculas fracamente ligadas na superfície.

Analizando os materiais por ATR-FTIR, foram detectadas alterações nas bandas de estiramento de CH₂ nas amostras, as quais se mostraram resistentes à lavagem com água destilada. Isso remete novamente à hipótese da baixa ação de moléculas fracamente ligadas, mas ainda mantém a possibilidade de funcionalização ou limpeza pelo tratamento a plasma.

A análise por XPS indicou a presença de resíduos de N, Ca, K, Si, P e S, possivelmente provenientes de materiais complementares à celulose na fibra têxtil. Além disso, permitiu verificar a incorporação de oxigênio ao longo da superfície das amostras conforme a dose de tratamento aplicada. Foi possível observar um aumento nas bandas de C-OH, C=O e COOH, em detrimento de C-H, indicando assim uma efetiva funcionalização resultante do tratamento.

Por fim, a análise morfológica da superfície das amostras mostrou o efeito físico do plasma na abertura de microcrateras na fibra têxtil. Além disso, foi reiterada a capacidade dos tratamentos em remover possíveis contaminantes da superfície têxtil.

Portanto, o tratamento promoveu a limpeza superficial de contaminantes, o aumento da rugosidade superficial e a funcionalização, proporcionando a ativação da superfície e o aumento da molhabilidade de forma relativamente regular na superfície das amostras, conforme a dose de energia aplicada.

6 POSSIBILIDADES DE PESQUISAS FUTURAS

- Conforme a degradação da fibra pode ocasionar redução na tensão máxima suportada pela estrutura têxtil, é de extrema importância analisar os efeitos que o tratamento realizado neste trabalho pode ter na tensão de ruptura do tecido.
- O aumento da energia superficial abordado pode indicar um aumento na capacidade dos tecidos de aderir não apenas a pigmentos, mas também a diversos outros tipos de recobrimentos, abrindo assim uma ampla possibilidade de pesquisa com as mais diversas finalidades de melhoria têxtil, como o aumento da proteção contra radiação UV, o retardamento contra chamas, entre outros.

REFERÊNCIAS

- ALGHUNAIM, A.; KIRDPONPATTARA, S.; NEWBY, B. M. Z. **Techniques for determining contact angle and wettability of powders**. [S. l.]: Elsevier, 2016.
- ALVES, C.; SILVA, D. A. **Estudo comparativo entre a purga convencional e purga enzimática**. 2019. 1–47 f. [s. l.], 2019.
- ANDRIGHETTO, R.; DE MATTOS ROHTE, X.; DE, N.; DUARTE, M.; SEBASTIANI, V. **Etiquetas no ensino de química: tecidos e suas relações com a problemática dos microplásticos**. [S. l.: s. n.], 2022.
- ANSELMO, G. **Comparativo entre as propriedades física de um tecido índigo cru e tratado com produto anti-chamas**. 2015. 1–34 f. Graduação - Centro Estadual e Tecnologia Paula Souza, Americana 2015.
- BAGUS, P. S.; ILTON, E. S.; NELIN, C. J. **The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties**. [S. l.: s. n.], 2013.
- BELTRAME, L. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. [S. l.: s. n.], 2000.
- BLÖSSL, Y. **Chair of Processing of Composites Impregnation of natural fiber reinforcements in liquid composite molding processes**. [S. l.: s. n.], 2021.
- BORMASHENKO, E.; CHANIEL, G.; GRNYOV, R. Towards understanding hydrophobic recovery of plasma treated polymers: Storing in high polarity liquids suppresses hydrophobic recovery. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 273, p. 549–553, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.078>.
- BOZOLLA, J.; RUSSEL, L. **Eletron Microscopy: principles and techniques for biologists**. 2°ed. Sadbury: MA Jones and Bartlett, 1999. 1999.
- CASTRO, A. **Desenvolvimento e caracterização de jatos de plasma em pressão atmosférica e sua aplicação para deposição**. Guaratinguetá: [s. n.], 2017.
- CÉLINO, A.; GONÇALVES, O.; JACQUEMIN, F.; FRÉOUR, S. Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 101, n. 1, p. 163–170, 2014.
- CLARK, M. **Handbook of textile and industrial dyeing. Volume 2, Applications of dyes**. [S. l.]: Woodhead Pub, 2011. 2011.
- CONRADS, H.; SCHMIDT, M. **Plasma Sources Science and Technology Plasma generation and plasma sources Related content Plasma generation and plasma sources** Plasma Sources Sci. Technol. [S. l.: s. n.], 2000.
- CPRH, C. P. de R. H. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para tipologia têxtil**. Recife: [s. n.], 2001.
- FERREIRA, L. **Revestimentos hidrofóbicos**. 2013. 1–77 f. [s. l.], 2013.

FRANCKE, K.-P.; RUDOLPH, R.; MIESSNER, H. **Design and Operating Characteristics of a Simple and Reliable DBD Reactor for Use with Atmospheric Air.** [S. l.: s. n.], 2003.

FRIDMAN, A. A. **Plasma chemistry.** [S. l.]: Cambridge University Press, 2008. 2008.

FRIDMAN, A.; KENNEDY, L. **Plasma Physics and Engineering.** CRC Pressed. [S. l.: s. n.], 2011. 2011.

FRIZONI, P. **Processo ecológico para o tingimento do algodão: purga ezimática.** 2011. TCCAmericana 2011.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; JONES, D. E. **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.** [S. l.: s. n.], 2012.

GIORDANO, J. B.; CAMPOS, J. S. C. **Aumento de absorção de água em tecidos de algodão tratados com descarga corona.** Campinas: [s. n.], 2009.

GOLDSTEIN, J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis : a text for biologists, materials scientists, and geologists.** [S. l.]: Plenum Press, 1992. 1992.

GOTOH, K. **Application of atmospheric pressure plasma oxidation and plasma-induced polymer coating to surface functionalization of textiles.** [S. l.]: Society of Fiber Science and Technology, 2020.

HE, H.; WU, P.; YANG, Z.; SHI, Z.; YU, W.; LIU, F.; ZHU, F.; ZHENG, Q.; ZHANG, D.; LI, S. A Facile Way to Modify Polyester Fabric to Enhance the Adhesion Behavior to Rubber. **Coatings**, [s. l.], v. 12, n. 9, 2022.

JANAINA RODRIGUES DE ALMEIDA, É.; DILARRI, G.; RENATO CORSO, C. A **indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes.** [S. l.: s. n.], 2016.

JORGE, M. **Regulamento Técnico Mercosul Sobre Etiquetagem de Produtos Têxteis.** Brasil: Ministério do Desenvolvimento, indústria e comércio exterior, 6 maio 2008.

KODAIRA, F. **Filmes biocompatíveis obtidos da polimerização a plasma das misturas dos monômeros HEMA/ DEAEMA e THFMA/MOx para aplicações em drug delivery.** 2020. [s. l.], 2020.

KODAIRA, F. **Filmes finos depositados pela técnica de implantação iônica por imersão em plasma e deposição (IIPD), utilizando o monômero HMDSN e os gases argônio, hélio e nitrogênio.** 2016. 1–67 f. [s. l.], 2016.

KODAIRA, F. V. de P.; LEAL, B. H. S.; TAVARES, T. F.; QUADE, A.; HEIN, L. R. de O.; CHIAPPIM, W.; KOSTOV, K. G. Simultaneous Treatment of Both Sides of the Polymer with a Conical-Shaped Atmospheric Pressure Plasma Jet. **Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 2, 2023.

KOSTOV, K. G.; NISHIME, T. M. C.; MACHIDA, M.; BORGES, A. C.; PRYSIAZHNYI, V.; KOGA-ITO, C. Y. Study of Cold Atmospheric Plasma Jet at the End of Flexible Plastic Tube for Microbial Decontamination. *Em: PLASMA PROCESSES AND POLYMERS*,

2015a, [s. l.], . **Anais [...]**. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag, 2015. p. 1383–1391.

KOSTOV, K. G.; NISHIME, T. M. C.; MACHIDA, M.; BORGES, A. C.; PRYSIAZHNYI, V.; KOGA-ITO, C. Y. Study of Cold Atmospheric Plasma Jet at the End of Flexible Plastic Tube for Microbial Decontamination. *Em: PLASMA PROCESSES AND POLYMERS*, 2015b, [s. l.], . **Anais [...]**. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag, 2015. p. 1383–1391.

KUSANO, Y. **Atmospheric pressure plasma processing for polymer adhesion: A review**. [S. l.]: Taylor and Francis Inc., 2014.

LI, L.; FREY, M.; BROWNING, K. J. **Biodegradability Study on Cotton and Polyester Fabrics**. [S. l.: s. n.], 2010.

LU, X.; LAROUCSI, M.; PUECH, V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. **Plasma Sources Science and Technology**, [s. l.], v. 21, n. 3, 2012.

LU, X.; XIONG, Q.; XIONG, Z.; HU, J.; ZHOU, F.; GONG, W.; XIAN, Y.; ZOU, C.; TANG, Z.; JIANG, Z.; PAN, Y. Propagation of an atmospheric pressure plasma plume. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 105, n. 4, 2009.

LUÍSA, A.; DA CUNHA, A. **Design de um Casaco com Auto Aquecimento Baseado em Tinta Condutora**. 2022. 1–89 f. [s. l.], 2022.

MACIEL, H.; SAGÁS, J. **Descargas elétricas e plasma I**. São Jose dos campos: [s. n.], 2010. 2010.

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**, [s. l.], v. 99, p. 7–11, 2014.

MARTINS, M.; LIMA, O. A.; LEAL FILHO, L. S. **Determinação do ângulo de contato pelo método da ascensão capilar: análise hidrodinâmica do sistema**. [S. l.: s. n.], 2009.

MCCALL, E. R.; JURGENS, J. F. Chemical Composition of Cotton. **Textile Research Journal**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 19–21, 1951.

MEZARоба, C.; BECKER, D.; NAHORNY, J.; RECCO, A. A. C.; FONTANA, L. C. Nano-roughness on PEAD polymer produced through N₂/O₂ RF plasma. **Revista Materia**, [s. l.], v. 23, n. 4, 2018.

MOREAU, E. Airflow control by non-thermal plasma actuators. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 605–636, 2007.

MOREIRA JÚNIOR, P. **Caracterização de plasma através da espectrometria de massa**. 2012. TCC - UNESP, Guaratinguetá 2012.

MUI, T. S. M.; MOTA, R. P.; QUADE, A.; HEIN, L. R. de O.; KOSTOV, K. G. Uniform surface modification of polyethylene terephthalate (PET) by atmospheric pressure plasma jet with a horn-like nozzle. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 352, n. May, p. 338–347, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.014>.

NA, H.; PARK, J. W.; CHOI, H.; CHO, Y. S. Radio frequency thermal plasma-processed Ni-

W nanostructures for printable microcircuit electrodes. **Materials & Design**, [s. l.], v. 191, p. 108590, 2020.

NAPARTOVICH, A. P. **Overview of Atmospheric Pressure Discharges Producing Nonthermal Plasma 1** **Plasmas and Polymers**. [S. l.: s. n.], 2001.

NEHRA, V.; KUMAR, A.; DWIVEDI, H. K. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. **International Journal of Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 1, 2008.

NEMANI, S. K.; ANNAVARAPU, R. K.; MOHAMMADIAN, B.; RAIYAN, A.; HEIL, J.; HAQUE, M. A.; ABDELAAL, A.; SOJOUDI, H. **Surface Modification of Polymers: Methods and Applications**. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag, 2018.

NEUNKIRCHEN, S.; BLÖSSL, Y.; SCHLEDJEWSKI, R. A porous capillary tube approach for textile saturation. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 230, 2022.

NISHIME, T. **Aplicação da descarga por barreira dielétrica (dbd) em diferentes frequências no tratamento de polipropileno**. [S. l.: s. n.], 2013.

NISHIME, T. **Jato de plasma frio em pressão atmosférica para tratamento de materiais e esterilização**. [S. l.: s. n.], 2015.

NUNES, G. R. **Geração e tratamento de efluentes da indústria têxtil**. 2019. TCC - UFU, Uberlândia 2019.

OCAMPO, I. N. D.; MALAPIT, G. M.; BACULI, R. Q. Ar/O₂ atmospheric pressure plasma jet treatment of pure cotton fabric for antibacterial application. **Plasma and Fusion Research**, [s. l.], v. 13, 2018.

PARANHOS, A.; VECCHIA, D.; BELTRAME, M. **Capilaridade : um fenômeno de superfície com aplicações cotidianas**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to spectroscopy**. [S. l.: s. n.], 2013.

PEETS, P.; KAUPMEES, K.; VAHUR, S.; LEITO, I. Reflectance FT-IR spectroscopy as a viable option for textile fiber identification. **Heritage Science**, [s. l.], v. 7, n. 1, 2019.

PERAN, J.; ERCEGOVIĆ RAŽIĆ, S. **Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification**. [S. l.]: SAGE Publications Ltd, 2020.

PERKINELMER LIFE AND ANALYTICAL SCIENCES. **FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)**. Shelton: PerkinElmer, 2005.

PORTELLA, E. H.; ROMANZINI, D.; ANGRIZANI, C. C.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Influence of stacking sequence on the mechanical and dynamic mechanical properties of cotton/glass fiber reinforced polyester composites. **Materials Research**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 542–547, 2016.

R. SHISHOO. **Plasma technologies for textiles**. CRC Pressed. [S. l.: s. n.], 2007. 2007. Disponível em: www.woodheadpublishing.com.

ROCHA, V. Esterilização de materiais termossensíveis através de aplicação de plasma gerado em pressão atmosférica por descaga com barreira dielétrica (DBD). [s. l.], 2009.

SANTOS, A. **Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica**. 2010. Mestrado - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá 2010.

SCHLEDJEWSKI, R.; BLÖSSL, Y.; NEUNKIRCHEN, S. Capillary Driven Saturation of Textile Reinforcing Structures Proposal for an Extension of Lucas-Washburn Equation. *Em: KEY ENGINEERING MATERIALS*, 2022, [s. l.], . **Anais [...]**. [S. l.]: Trans Tech Publications Ltd, 2022. p. 1372–1378.

SCHÜTZE, A.; JEONG, J. Y.; BABAYAN, S. E.; PARK, J.; SELWYN, G. S.; HICKS, R. F. The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources. **IEEE Transactions on Plasma Science**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 1685–1694, 1998.

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P. **Atmospheric pressure plasmas: A review**. [S. l.: s. n.], 2006.

TORRES, F. R.; COSTA, D. A. **Microscopia eletrônica de varredura: potencialidades e aplicações**. [S. l.: s. n.], 2016.

VESEL, A.; PRIMC, G. Investigation of surface modification of polystyrene by a direct and remote atmospheric-pressure plasma jet treatment. **Materials**, [s. l.], v. 13, n. 11, 2020. VOHRER, U.; MÜLLER, M.; OEHR, C. Glow-discharge treatment for the modification of textiles. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 98, n. 1–3, p. 1128–1131, 1998.

VON WOEDTKE, T.; REUTER, S.; MASUR, K.; WELTMANN, K. D. **Plasmas for medicine**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2013.

WAGNER, H. E.; BRANDENBURG, R.; KOZLOV, K. V.; SONNENFELD, A.; MICHEL, P.; BEHNKE, J. F. The barrier discharge: Basic properties and applications to surface treatment. *Em: VACUUM*, 2003, [s. l.], . **Anais [...]**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2003. p. 417–436.

WANG, C. X.; LIU, Y.; XU, H. L.; REN, Y.; QIU, Y. P. Influence of atmospheric pressure plasma treatment time on penetration depth of surface modification into f. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 254, p. 2499–2505, 2008.

WANG, X.; PUTYERA, K. **Materials Characterization and Problem Solving**. [S. l.: s. n.], 2011. Disponível em: www.ceramicindustry.com.