



## DESENVOLVIMENTO DE NANORECOBRIMENTOS RETARDANTES DE CHAMA À BASE DE SILÍCIO

Soraya Nassar Sakalem

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro  
Agosto de 2019

DESENVOLVIMENTO DE NANORECOBRIMENTOS RETARDANTES DE  
CHAMA À BASE DE SILÍCIO

Soraya Nassar Sakalem

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

---

Prof. Renata Antoun Simão, Ph.D.

---

Prof. Ariane de Jesus Sousa Batista, Ph.D.

---

Dr. Joyce Rodrigues de Araújo, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2019

Sakalem, Soraya Nassar

Desenvolvimento de nanorecobrimentos retardantes de chama à base de silício/ Soraya Nassar Sakalem – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

VIII, 103 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 98-103.

1. Plasma. 2. HMDSO. 3. Antichama. 4. Tecidos. 5. Nanorecobrimentos. I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, por me conceder saúde e discernimento, por cada prece atendida durante minhas orações e por todas as bênçãos que me concedeu;
- Aos meus pais, Rachid e Jorgete, por sempre me incentivarem e terem me dado a oportunidade de estudar em excelentes instituições e ter tido acesso à educação de qualidade;
- Ao meu esposo Fabiano, pelo apoio, compreensão, companheirismo, carinho e principalmente por me motivar a sempre melhorar, como pessoa e como profissional;
- Ao Cadinho, por me fazer companhia nos estudos até altas horas;
- Às minhas irmãs Priscila e Emmanuelle, que mesmo de longe, sempre me apoiaram e me incentivaram;
- Aos meus familiares que sempre me apoiaram e torceram por minhas conquistas;
- À minha orientadora Renata Antoum Simão, que me acolheu e me ajudou e me guiou no desenvolvimento dessa dissertação, por todo conhecimento compartilhado, pela motivação, por todas as conversas construtivas e pela confiança no meu trabalho;
- Aos meus amigos/companheiros de laboratório por toda ajuda e motivação
- Aos técnicos do laboratório Jackson e Heleno, pelo suporte durante a realização da parte experimental;
- A todos os professores, amigos e funcionários do Programa de Engenharia da Nanotecnologia (PENt)/COPPE/UFRJ;
- Aos laboratórios multiusuários do PEMM/COPPE, que forneceram os equipamentos para análise de MEV e TGA;
- À CAPES pelo suporte financeiro nesse período.

*“Senhor, conceda-me a serenidade para aceitar aquilo que não posso mudar, a coragem para mudar o que me for possível e a sabedoria para saber discernir entre as duas” - Reinhold Niebuhr*

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## DESENVOLVIMENTO DE NANORECOBRIMENTOS RETARDANTES DE CHAMA À BASE DE SILÍCIO

Soraya Nassar Sakalem

Agosto/2019

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

O presente trabalho consistiu no estudo da modificação da superfície de tecidos sintético, natural e misto por plasma de hexametildissiloxano (HMDSO) e hexametildissiloxano (HMDSO) combinado com gás carbônico (CO<sub>2</sub>). O tratamento dos tecidos foi realizado pela técnica de deposição química em fase vapor (PECVD). As técnicas usadas na caracterização dos filmes foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), medidas de ângulo de contato, análise termográfica (TGA) e testes visuais de inflamabilidade. Os diferentes tratamentos realizados por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> tornaram a superfície dos tecidos hidrofóbica apresentando ângulos de contato maiores que 100°. O tratamento por plasma de HMDSO gerou um filme com grânulos em dimensões manométricas, apresentando uma única fase, enquanto que o tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> resultou em um filme com grânulos ainda menores, apresentando duas fases distintas. Os tecidos tratados com plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> apresentaram maior resistência à chama que os tecidos não tratado.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## DEVELOPMENT OF FLAME RETARDANT NANOCOATINGS SILICON BASED

Soraya Nassar Sakalem

August/2019

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Nanotechnology Engineering

The present work consisted in the study of the modification of the synthetic, natural and mixed fabric surface by hexamethyldisiloxane (HMDSO) plasma and HMDSO combined with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) plasma. The treatments were performed by the chemical vapor deposition technique (PECVD). The techniques used in the characterization of the films were: scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), contact angle measurements, thermogravimetric analysis (TGA) and visual tests of flammability. The different treatments performed by HMDSO and HMDSO combined with CO<sub>2</sub> plasma changed the surface of the fabrics, making them hydrophobic, with contact angles bigger than 100°. Plasma treatment of HMDSO generated a film with granules in nanometric dimensions, presenting a single phase, whereas plasma treatment of HMDSO combined with CO<sub>2</sub> resulted in a film with even smaller granules, presenting two distinct phases. The fabrics treated by HMDSO and HMDSO combined with CO<sub>2</sub> plasm showed higher flame resistance than untreated tissues.

## SUMÁRIO

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 1.     | INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| 1.1.   | Objetivo Geral.....  | 2  |
| 1.2.   | Objetivos Específicos .....  | 2  |
| 2.     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 3  |
| 2.1.   | Conceito de Fogo - formas de propagação e extinção .....                         | 3  |
| 2.2.   | Materiais Têxteis.....   | 5  |
| 2.3.   | Materiais têxteis e suas propriedades em relação ao fogo .....                   | 6  |
| 2.4.   | Tratamentos de materiais combustíveis.....                                       | 7  |
| 2.5.   | Deposição química em fase vapor .....  | 10 |
| 2.6.   | Deposição química em fase vapor assistida por plasma (PACVD).....                | 12 |
| 2.7.   | HMDSO (Hexametildissiloxano) como precursor.....                                 | 14 |
| 2.8.   | HMDSO (Hexametildissiloxano) combinado com o CO <sub>2</sub> como precursor..... | 15 |
| 3.     | METODOLOGIA.....   | 16 |
| 3.1.   | Tratamento da Superfície dos Tecidos por Plasma.....                             | 16 |
| 3.1.1. | Tratamento com HMDSO .....   | 18 |
| 3.1.2. | Tratamento com CO <sub>2</sub> .....   | 19 |
| 3.1.3. | Tratamento com HMDSO combinado com CO <sub>2</sub> .....                         | 20 |
| 3.2.   | Técnicas de Caracterização.....  | 20 |
| 3.2.1. | Medidas de Ângulo de Contato .....   | 21 |
| 3.2.2. | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                                  | 21 |

|   |    |
|---|----|
| 3.2.3. Microscopia de Força Atômica (AFM) .....                                 | 22 |
| 3.2.4. Análise Termogravimétrica (TGA) .....                                    | 22 |
| 3.2.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..... | 23 |
| 3.2.6. Teste visual de exposição à chama .....                                  | 23 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....   | 24 |
| 4.1. Medidas de Ângulo de Contato .....   | 24 |
| 4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                             | 27 |
| 4.3. Microscopia de Força Atômica (AFM) .....                                   | 34 |
| 4.4. Análise Termogravimétrica (TGA) .....                                      | 44 |
| 4.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....   | 52 |
| 4.5.1. Espectros do tecido de poliéster .....                                   | 52 |
| 4.5.2. Espectros do tecido de algodão .....                                     | 65 |
| 4.5.3. Espectros do tecido de algodão com poliéster.....                        | 76 |
| 4.6. Teste visual de exposição à chama .....                                    | 90 |
| 5. CONCLUSÕES .....   | 95 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....  | 97 |
| 7. REFERÊNCIAS .....  | 98 |



## 1. INTRODUÇÃO

Desde a pré-história o homem utiliza o fogo para as mais variadas atividades: aquecimento, têmpera de metais e preparo de alimentos. Porém, apesar de tantos préstimos, o fogo, quando fora de controle possui imensa capacidade de destruição e oferece riscos à vida e também de perda patrimonial [1], onde infelizmente, têm-se como exemplo dois grandes incêndios: Em Janeiro de 2013, houve a tragédia na Boate Kiss em Santa Maria – Rio Grande do Sul, que matou 242 pessoas e feriu outras 680, e mais recentemente, em setembro de 2018, o incêndio no Museu Nacional no Rio de Janeiro, que destruiu quase a totalidade do acervo histórico e científico construído ao longo de duzentos anos, além dos danos ao edifício em si. O Museu Nacional abrangia cerca de vinte milhões de itens catalogado e era a antiga residência oficial dos Imperadores do Brasil[2].

Diante dos riscos associados aos incêndios, há uma grande preocupação em minimizá-los, com isso, existe uma série de medidas de combate e prevenção ao fogo, como por exemplo, a implementação de legislações e normas de segurança rigorosas, pesquisas acerca de novos materiais e equipamentos para segurança contra incêndio e pânico e também pesquisas acerca do tratamento de materiais altamente combustíveis, como madeiras, plásticos e têxteis, de modo que passem a ter propriedades retardantes de chama ou até mesmo antichama [3].

Uns dos grandes aliados da indústria de proteção e combate ao incêndio são os tecidos com propriedades retardantes de chama, utilizados na confecção de artigos de proteção, como uniformes de bombeiros e também em revestimentos de áreas suscetíveis ao fogo. A eclosão dos primeiros acabamentos retardantes de chama para tecidos foi durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945) no intuito de promover mais segurança pessoal [4]. Posteriormente, outros fatores impulsionaram o desenvolvimento desses acabamentos, tais como o crescimento de indústrias fabricantes de fibras sintéticas e também a chegada do homem à lua (1969), que demandou a confecção dos trajes dos astronautas com fibras mais resistentes ao fogo, uma vez que a atmosfera das cápsulas espaciais é muito rica em oxigênio [4,5].

Pesquisas referentes aos acabamentos retardantes de chama utilizando compostos fosforados resultaram em uma patente datada em 1972, de Edward D. Weil, pela empresa Satuffer Chemicals [4,5], no entanto, no início da década de 1980, o interesse

por esse tipo de produto diminuiu devido à descoberta de que muitos dos materiais contendo fósforo em sua composição apresentavam riscos à saúde por serem tóxicos ou carcinogênicos [4],6]. Desde então, o grande desafio em relação aos materiais retardantes de chamas são os compostos utilizados em sua confecção, pois muitas vezes são prejudiciais à saúde e/ou geram grandes impactos ambientais, como por exemplo, o formaldeído e o bromo que são utilizados nesse tipo de tratamento [4,6].

Diante desse cenário o uso de nanopartículas como material antichama torna-se uma alternativa aos demais materiais utilizados, uma vez que não oferecem grandes prejuízos ao meio ambiente [4]. Como exemplo, pode-se citar a utilização de camadas contendo nanopartículas de silício [4] e também de argila [4] sobre tecidos de algodão com o intuito de retardar sua queima através da criação de uma barreira física, diminuindo seu contato com o meio. Já para os tecidos sintéticos, a adição de nanopartículas de argila durante o processo de fabricação também age como retardante de chamas, no entanto essa propriedade se dá através do aumento do ponto de fusão do tecido ao incluir essas nanopartículas em sua composição[4].

Dentro desse contexto, a dissertação de mestrado proposta teve por finalidade investigar a modificação da superfície de tecidos através da deposição de nanopartículas de silício, utilizando tratamento por plasma de hexametildisiloxano (HMDSO) e hexametildisiloxano (HMDSO) combinado com gás carbônico (CO<sub>2</sub>).

### **1.1. Objetivo Geral**

Produzir recobrimentos retardantes de chama em tecidos através de tratamentos a plasma utilizando HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> como precursores e verificar a viabilidade de sua aplicação nos setores têxtil e em empresas de segurança contra incêndio.

### **1.2. Objetivos Específicos**

- Avaliar as características estruturais e morfológicas dos filmes
- Avaliar a hidrofobicidade dos tecidos após os tratamentos por plasma
- Avaliar o potencial retardante de chama dos filmes nos tecidos

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Conceito de Fogo - formas de propagação e extinção

O fogo é um processo químico de transformação, sendo possível defini-lo como o resultado de uma reação química que desprende luz e calor devido à combustão de materiais diversos [1,7]. Para ele se manter são necessários quatro elementos: combustível, comburente, calor e reação em cadeia (figura ).



**Figura 1.** Elementos que compõem o fogo

- **Combustível:** elemento que, ao mesmo tempo em que alimenta o fogo, serve de campo de propagação para o mesmo. São todas e quaisquer substâncias sólidas, líquidas ou gasosas que, após atingir uma temperatura de ignição, combinem quimicamente com outra, gerando uma reação exotérmica, liberando calor e luminosidade [7].
- **Comburente (oxigênio):** é o elemento ativador do fogo, que se combina com os vapores inflamáveis dos combustíveis, dando vida às chamas e possibilitando a expansão do fogo [7].
- **Calor:** elemento que dá início ao fogo, ele também é responsável por fazer o fogo se propagar, pode ser uma faísca, uma chama ou até mesmo um super aquecimento em máquinas e aparelhos energizados [7].
- **Reação química em cadeia:** transferência de energia de uma molécula em combustão para outra intacta. Os combustíveis, após iniciarem a combustão, geram mais calor, esse calor provocará o desprendimento de mais gases ou vapores combustíveis, desenvolvendo uma transformação em cadeia, com uma transformação gerando outra transformação [7].

O fogo pode se propagar pelo contato da chama em outros combustíveis, através do deslocamento de partículas incandescentes e pela ação do calor. Para compreender a propagação do fogo é essencial conhecer como o calor pode ser transmitido. A transmissão de energia se processa através do ar atmosférico ou da própria estrutura do corpo combustível e dos líquidos e gases nas suas proximidades [1,7]. O calor se propaga sempre dos pontos mais quentes para os mais frios de três maneiras diferentes e, muitas vezes, associadas:

- **Condução:** a transferência de calor se faz por contato direto entre um corpo e outro, de molécula em molécula, ou através de um meio intermediário, sólido, líquido ou gasoso que seja condutor de calor[1,7].

- **Convecção:** o calor se transmite através de uma massa de ar aquecida, que se desloca levando para outros locais quantidade de calor suficiente para que os materiais combustíveis aí existentes atinjam seu ponto de combustão[1,7].

- **Irradiação:** o calor se transmite por ondas caloríficas através do espaço, sem utilizar qualquer meio material[1,7].

A condição imprescindível para ocorrer o surgimento do fogo é a união dos elementos combustível, oxigênio e calor. A extinção se dá quando se elimina um desses elementos ou se interrompe o processo de reação em cadeia, impedindo que o fogo continue[1,7]. Como por exemplo:

- A retirada do material combustível que está pegando fogo ou próximo ao fogo.

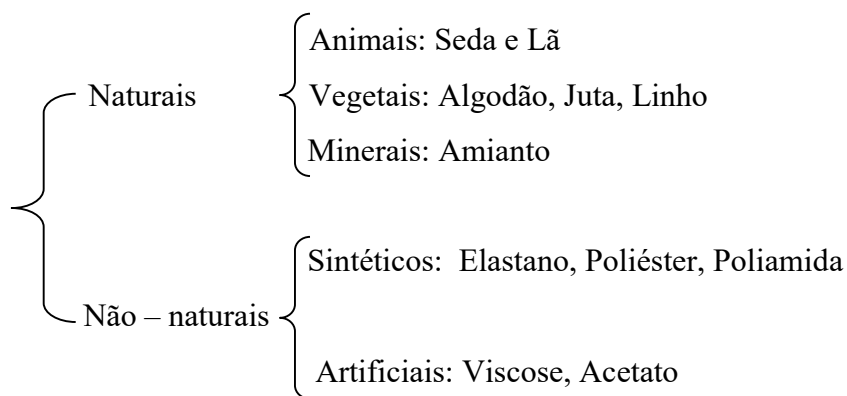
- A retirada do comburente através do abafamento, ou seja, o contato de oxigênio com o combustível é diminuído ou impedido.

- A diminuição da temperatura e eliminação do calor até que o combustível não gere mais gases ou vapores e se apague.

- A interrupção da reação em cadeia, através da introdução de agentes extintores ao fogo, fazendo com que suas moléculas se dissociem pela ação do calor e se combinem com a mistura inflamável, formando outra mistura não inflamável.

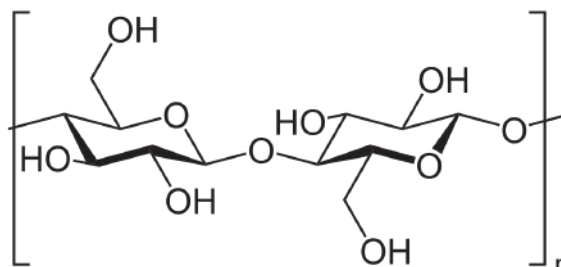
## 2.2. Materiais Têxteis

Os tecidos possuem aplicações diversas, como vestuário (roupas, uniformes e roupas de proteção) e decoração (tapetes e carpetes, cortinas e persianas, móveis e estofados, revestimento de parede e artigos têxteis de decoração). Eles são o produto da tecelagem de fios. Os fios, por sua vez, podem ser definidos como um agrupamento de fibras lineares ou filamentos, que formam uma linha contínua. As características do tecido são definidas a partir do material da fibra utilizado em sua confecção [8]. As fibras podem ser classificadas como:



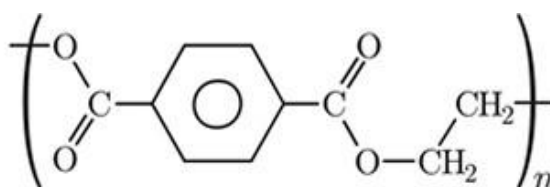
Neste trabalho foram usados três tecidos distintos: o algodão (A), o poliéster (P) e um tecido misto (AP), contendo 50% algodão e 50% poliéster.

O algodão constitui-se basicamente de celulose, ceras naturais e proteínas. A presença da celulose, devido ao seu grande número de grupos hidroxilas, confere ao tecido uma alta capacidade de absorção de água. A celulose (figura 2) é um polímero rígido, com moléculas assimétricas. Dentro da fibra, as macromoléculas estão, de modo geral, arranjadas ao longo do eixo principal [8].



**Figura 2.** Estrutura da celulose

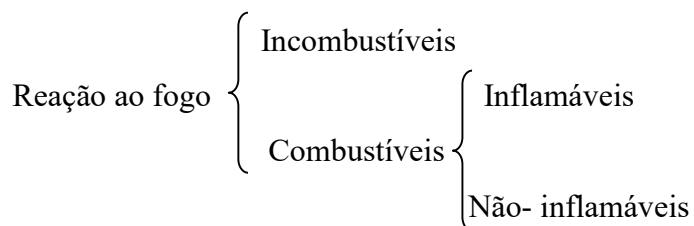
O poliéster(figura 3) é obtido através da reação do ácido tereftálico (DMT) com etileno glicol à quente na presença de catalisadores. A policondensação exige um período de 5 a 8 horas sendo efetuada sob pressão reduzida numa temperatura próxima de 300°C para que o polímero fique suficientemente fluido. A pureza do DMT e o uso de catalisadores específicos permite a atuação mais direta deste sobre o etileno glicol. O polímero recolhido no fim da policondensação é solidificado por jatos de água fria e cortado em grãos regulares que apresentam, muitas vezes, uma forma cúbica. O polímero é fundido é fiado e os fios são solidificados por uma corrente de ar frio c.



**Figura 3.** Estrutura do Poliéster

### 2.3. Materiais têxteis e suas propriedades em relação ao fogo

Cada material reage de um jeito quando submetido à chama, e isso confere a eles uma classificação[1,7,9]:



Os materiais incombustíveis não queimam, ou seja, esses materiais, por não entrarem em combustão, acabam sendo resistentes à chama, diferente dos materiais combustíveis, que tem a capacidade de queimar e serem destruídos. Os materiais combustíveis ainda podem ser inflamáveis ou não inflamáveis, onde os inflamáveis além de se destruírem, também são capazes de gerar chama, enquanto que os não-inflamáveis somente deixam resíduos após a queima[1,7,9] .

A inflamabilidade dos tecidos, sejam eles de origem natural ou não, pode ser influenciada por fatores químicos e físicos, como a estrutura têxtil e o tipo de fibra, por exemplo. Geralmente os tecidos confeccionados com fibras naturais queimam continuamente até que todo o material seja consumido, mesmo que a fonte de queima seja eliminada, enquanto que os tecidos feitos com fibras sintéticas, que não são resistentes à chama, fundem [9].

Um tecido inflamável pode agir como um difusor de incêndios, uma vez que a quantidade de calor liberada pela combustão da fibra pode ser um dos fatores responsáveis pela propagação do fogo. Nos tecidos resistentes à chama, a queima cessa quase que instantaneamente quando a fonte é retirada [1,7,9].

A resistência do tecido ao fogo também está relacionada com o tipo da fibra usada em sua confecção. As fibras celulósicas como o linho, viscose e algodão têm alta probabilidade de incendiar com facilidade, em temperaturas mais baixas, diferentemente das fibras proteicas como a lã e o pelo, que inflamam com temperaturas mais altas e ardem lentamente, não mantendo assim a combustão[1,7,9]. As fibras termoplásticas como a poliamida e o poliéster tem a propriedade de encolher na presença de uma chama, pois fundem a temperaturas relativamente baixas, uma vez que a temperatura de fusão é inferior à temperatura de ignição[1,7,9].

No caso dos tecidos usados nesse trabalho, ambos são combustíveis, no entanto um tem inflamabilidade de média a baixa (poliéster) e o outro tem alta inflamabilidade (algodão).

#### **2.4. Tratamentos de materiais combustíveis**

Um tratamento adequado em materiais combustíveis pode retardar sua ignição e/ou diminuir a propagação da chama, minimizando os riscos de incêndio, e conseqüentemente, os riscos à vida e de destruição de patrimônios[3].

Existem abordagens distintas no tratamento de materiais combustíveis para que eles adquiram propriedades antichamas, e dentre elas, algumas se destacam pela sua aceitação e aplicação diversificada, seja no domínio de elétricos e eletrônicos, na construção civil ou em têxteis [6].

Um dos tratamentos aplicados em materiais inflamáveis para que eles resistam ao fogo é a incorporação mecânica de aditivos retardantes de chama no material *bulk*.

Esta é uma técnica rápida e de baixo custo, no entanto pode causar danos às propriedades mecânicas do material, como por exemplo, a elasticidade [10][11].

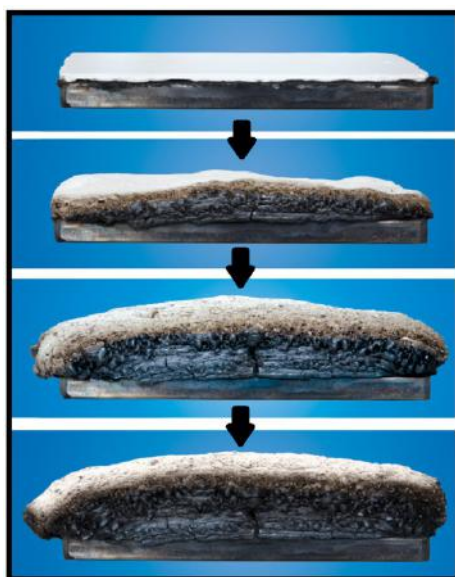
Outro método utilizado para introduzir características antichama aos materiais inflamáveis é a utilização de tratamento químico. Nessa abordagem, grupos funcionais com características antichama são ligados quimicamente ao material. Isso faz com que o efeito retardante da chama tenha maior eficiência e durabilidade, no entanto a morfologia e a propriedades físicas do material, tais como ponto de fusão e densidade, podem ser modificadas [12][13].

Uma alternativa menos agressiva para o tratamento de materiais inflamáveis é a modificação de sua superfície através de revestimentos à prova de fogo. Esse tipo de tratamento é um dos mais convenientes e eficientes, já que as propriedades antichama concentram-se na superfície do material, portanto, as propriedades intrínsecas ao material são preservadas [3]. Os revestimentos funcionam como uma espécie de proteção do material inflamável, e podem ser projetados para fornecer a barreira resistente ao fogo, ou para retardar a ignição do substrato, o que dificulta a propagação da chama[14].

Os revestimentos ignífugos podem ser classificados como sendo intumescentes e não intumescentes [3]. O revestimento intumescente pode ser descrito como uma mistura contendo uma fonte de carbono (que atua na formação do carbonato), uma fonte ácida (que age como um catalisador) e um agente de expansão (que auxilia na formação de uma barreira porosa). Essa mistura, quando exposta ao fogo, ao alcançar uma temperatura crítica, passa por uma série de reações químicas, originando uma espuma carbonizada com alto desempenho isolante [14][15].

O setor de construção civil tem trabalhado com tintas e revestimentos intumescentes. Em geral, essas tintas são empregadas para a proteção de estruturas metálicas e de madeiras, além de substratos plásticos e tecido [16]. A figura 4 ilustra o processo de formação de uma espuma carbonizada a partir de uma tinta intumescente exposta ao fogo.





**Figura 4.** Processo de formação da espuma. Adaptado de [17]

Já o revestimento classificado como não intumescente, quando exposto ao fogo não sofre uma expansão no volume. Esse tipo de revestimento pode atuar de distintas formas, o que irá definir sua forma de ação é o substrato em que será revestido. Em substratos porosos, o revestimento se carboniza, evitando a propagação de chamas e a liberação de gases combustíveis. Em substratos não porosos, o revestimento se decompõe liberando gases que inibem a chama, como por exemplo gás carbônico e vapor de água[16].

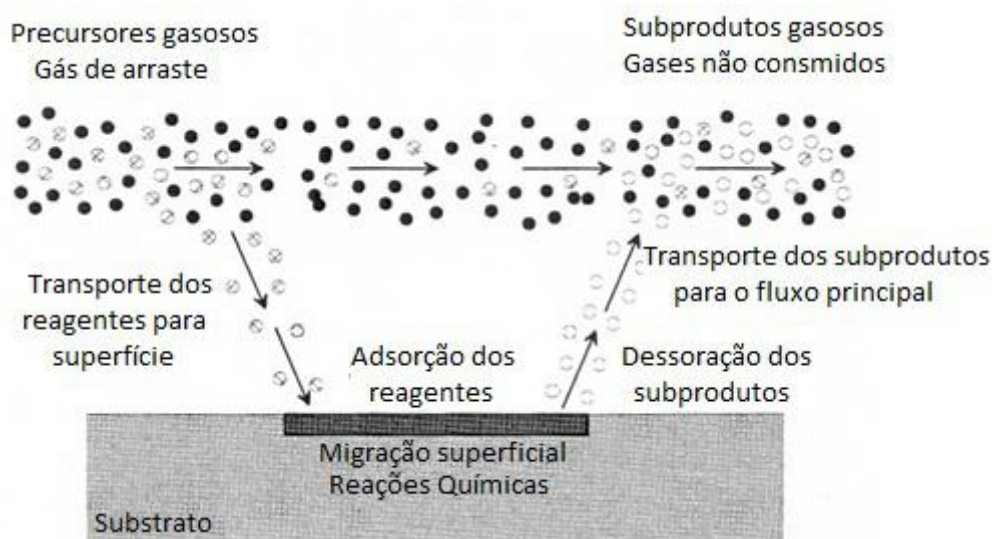
Os revestimentos ignífugos podem ser depositados sobre a superfície dos materiais inflamáveis por diversas técnicas simples, como por exemplo, através da pulverização da solução de revestimento sobre o material ou a imersão do material a ser revestido diretamente na solução de revestimento e também por meio de técnicas sofisticadas.

Alguns processos mais avançados como a deposição física em fase vapor (conhecida como PVD, do inglês physical vapor deposition), a deposição química em fase vapor (conhecida como CVD, do inglês chemical vapor deposition), a tecnologia de plasma, dentre outras técnicas, tem ganhado a atenção de pesquisadores na aplicação de revestimentos antichama. Isso acontece, pois essas técnicas permitem a deposição de filmes sobre substratos diversificados, consomem pouca quantidade de produtos químicos (minimizando as preocupações com toxicidade e problemas ambientais) e geram filmes uniformes e com excelente cobertura, ou seja, elas têm grande potencial para gerar revestimentos retardantes de chama [3]

A deposição química em fase vapor é uma técnica utilizada para a formação de filmes finos sólidos a partir da deposição de compostos ou elementos químicos e possui aplicação em diversos campos da nanociência e nanotecnologia. Neste trabalho será utilizado o processo de deposição química em fase vapor com o intuito de desenvolver recobrimentos retardantes a base de HMDSO.

## 2.5. Deposição química em fase vapor

No processo de deposição química em fase vapor, inicialmente, ocorre a introdução dos gases precursores na câmara de reação, em um fluxo principal. Posteriormente, as espécies reativas são direcionadas até a superfície do substrato, onde serão adsorvidas. Em seguida, essas espécies reativas migram pela superfície do substrato, onde ocorre a reação química que originará o filme. Paralelamente, os subprodutos da reação são desorvidos e direcionados para o fluxo principal, em seguida os subprodutos indesejados e os gases não consumidos no processo são removidos do sistema [18]. A figura 5 ilustra as etapas do processo de deposição química em fase vapor.



**Figura 5.** Representação esquemática processo CVD. Adaptado de [18]

As reações em um processo de CVD podem ser definidas como homogêneas, caso elas ocorram na fase gasosa; ou heterogêneas, caso elas ocorram na superfície do substrato. Quando o objetivo é formar um filme fino, o ideal é que a reação química seja heterogênea, ou seja, que ela ocorra na superfície do material, mais precisamente na interface entre a fase gasosa e o substrato, pois se a reação ocorrer no seio da fase

gasosa haverá a formação de pequenas partículas sólidas, o que não é desejável durante um processo de formação de um filme[18].

Os sistemas de deposição química em fase vapor constituem-se basicamente de Sistema de gases (que tem como função fornecer os gases precursores da reação); Câmara de reação (reator onde ocorre a reação que irá gerar o filme); Fonte de Energia para a Reação (aquecem os gases para que eles reajam e produzam o filme); Sistema de vácuo (tem como função limpar o sistema e remover os subprodutos gasosos da reação e os gases precursores não utilizados); Equipamentos de controlo de processo [19]. Ou seja, os sistemas de deposição química na fase vapor devem ser capazes de fornecer e controlar os gases precursores e os gases de arraste no reator, fornecer energia aos substratos para que a reação e a deposição possam prosseguir, além de remover o subproduto e os gases não utilizados no processo[20].

Segundo Ohring, a grande variedade de materiais depositados por métodos CVD inspirou o projeto e construção de um número igualmente grande de processos e sistemas. Além de parâmetros físicos como temperatura e pressão, que diferenciam as diversas técnicas CVD, a incorporação de características de deposição física, como plasmas e fontes de evaporação, também enriqueceu e expandiu o número de processos CVD [20].

Atualmente existem diversas técnicas híbridas, originadas a partir do processo de CVD, e estão em constante evolução em busca de melhorias na fabricação de filmes e revestimentos, dentre elas pode-se citar:

- A deposição química em fase vapor à pressão atmosférica (conhecida como APCVD, do inglês Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition), que é a técnica de CVD em que a deposição ocorre à pressão atmosférica, o que leva a um menor custo de equipamento, evita o uso de sistemas de vácuo e favorecendo a simplicidade de utilização e o controle dos parâmetros de processo [21];
- A deposição química em fase vapor à baixa pressão (conhecida como LPCVD, do inglês Low Pressure Chemical Vapour Deposition), que é a técnica em que deposição ocorre a baixa pressão, contribuindo para que os filmes finos depositados sejam homogêneos [21];
- A deposição química em fase vapor metalorgânica (conhecida como MOCVD, do inglês Metal-Organic Chemical Vapour Deposition), que é a técnica que

opera a temperaturas entre 300°C e 800 ° C e é utilizado para alcançar o crescimento epitaxial e deposição de materiais semicondutores [21];

- A deposição química em fase vapor assistida por plasma (Conhecida como PACVD, do inglês Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition), que é a técnica em que faz uso da energia elétrica para produzir um plasma, que irá ativar a reação que dará origem ao filme [21].

## **2.6. Deposição química em fase vapor assistida por plasma (PACVD)**

A técnica de deposição química em fase vapor assistida por plasma é utilizada para depositar filmes finos sólidos em um substrato a partir de um gás reagente. Neste processo, as reações químicas envolvidas ocorrem após um plasma dos gases reagentes ser gerado. Ou seja, a PACVD tem o mesmo princípio de funcionamento dos processos CVD em geral, sendo que a fonte de energia para reação é o plasma, que nada mais é que um gás que está parcialmente ou totalmente ionizado[20].

O plasma geralmente é uma mistura de elétrons, partículas carregadas e átomos neutros, com isso, o estado do plasma tem uma energia muito alta, no entanto, o plasma não tem carga líquida[20].

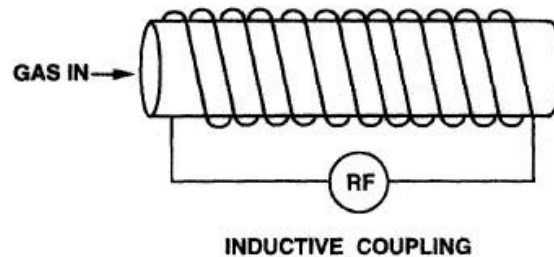
O uso do plasma para ativar a reação permite que a temperatura de deposição seja baixa, quando comparadas com outras técnicas, podendo até ser realizada à temperatura ambiente, evitando assim, possíveis danos ao substrato, por conta do contato com o calor. Isso só é possível uma vez que quando um precursor gasoso ou líquido com alta pressão de vapor é introduzido na câmara de reação, tanto a dissociação, quanto a ativação do precursor ocorrem na presença do plasma.

Essa característica da técnica é de grande apreço, pois possibilita o revestimento de materiais poliméricos e também de outros com baixa temperatura de fusão, além disso, ela também permite o uso de precursores variados, sejam eles orgânicos ou inorgânicos [21].

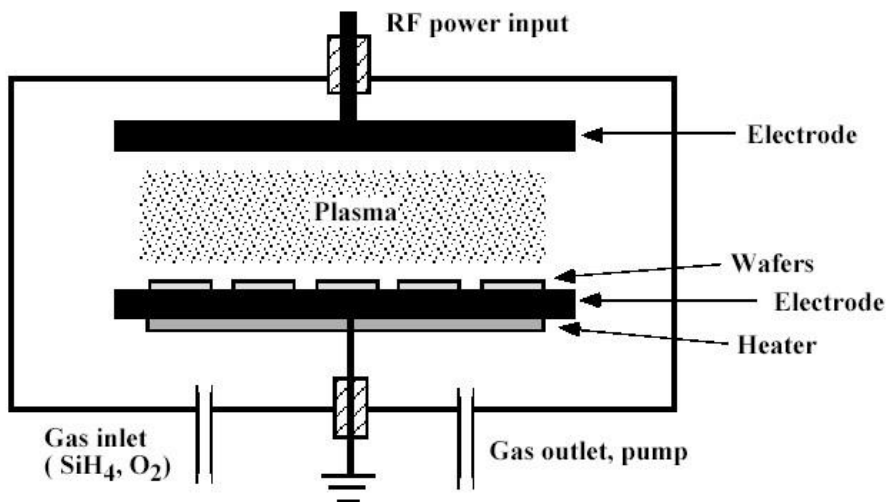
A geração do plasma necessita de uma fonte de energia externa, para ionizar os átomos e moléculas e também de um sistema de vácuo, para reduzir a pressão e manter o sistema plasmático. Um dos métodos utilizados para produção do plasma é o aquecimento do gás que irá gerar o plasma, o que demanda altas temperaturas, uma vez que as temperaturas de ionização dos gases são extremamente altas. Outra opção de fonte de energia seria o uso da energia elétrica, em várias faixas de frequência, podendo

originar plasmas com características variadas. Quando o plasma é originado pelo uso da energia elétrica, a fonte pode ser de corrente contínua (mais conhecida como DC, do inglês direct current) ou de radiofrequência, seja ela com acoplamento indutivo (onde utiliza-se uma bobina para gerar um campo magnético, conforme ilustrado na figura 6) ou capacitivo (onde utilizam-se placas paralelas para gera um campo elétrico, conforme ilustrado na figura 7). Dentre as frequências utilizadas, pode-se citar a frequência de áudio (10 ou 20 kHz), a frequência de rádio (tipicamente em 13,56 MHz) e também frequência de microondas (tipicamente em 2,45 GHz)[21].

No CVD assistido por plasma, a taxa de deposição do revestimento é controlada diretamente pela potência aplicada ou dissipada no plasma, pois é ele que está gerando a reação[18].



**Figura 6.** Fonte RF com acoplamento indutivo. Adaptado de [18]



**Figura 7.** Fonte RF com acoplamento capacitivo Adaptado de [18]

Independentemente da fonte que utiliza, a técnica PECVD permite a confecção de filmes com boa adesão, além de boa cobertura de degraus, apesar de ser uma técnica complexa, com vários parâmetros para se controlar. E também, apesar de se trabalhar em baixas temperaturas, ela possui uma taxa de deposição superior quando comparadas

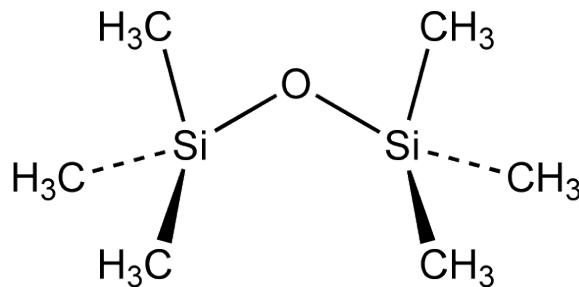
com outras técnicas, como LPCVD. Isso só é possível, pois, apesar da deposição ocorrer à temperatura ambiente, o que levaria a uma taxa de deposição pequena, a reação é excitada pelo plasma, conforme dito anteriormente.

## 2.7. HMDSO (Hexametildissiloxano) como precursor

A técnica de deposição química em fase vapor assistida por plasma, como mencionado no tópico anterior, pode ter diversos precursores, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Basta que ele seja um gás ou líquido com alta pressão de vapor.

Uma das substâncias que tem ganhado a atenção dos pesquisadores para a produção de revestimentos em geral, inclusive com características antichama, é o HMDSO (hexametildissiloxano)[22]. A composição química e a topografia de filmes finos de organossilício depositados a partir do HMDSO podem ser ajustadas para uma ampla gama de aplicações [22].

O HMDSO, cuja estrutura química está representada na figura 8, é um polidissiloxano linear, cuja fórmula química é  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ . Ele é um reagente de organossilício com alta pressão de vapor, e é comumente utilizado como precursor na deposição de filmes finos de compostos de silício.



**Figura 8.** Estrutura química do HMDSO

Os filmes de silício, produzidos por deposição química em fase vapor utilizando HMDSO, podem ser usados como camadas hidrofóbicas, sensores de umidade, revestimentos para materiais biocompatíveis, camadas de proteção contra corrosão e filmes de barreira para alimentos e embalagens farmacêuticas [22].

O grupo de pesquisadores do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos realizou uma série experimentos para avaliar as características dos filmes utilizando como precursor o HMDSO, onde depositaram filmes de HMDSO em substratos de cobre e silício pela técnica PECVD. Os tratamentos foram realizados em diferentes potenciais

de autopolarização (-60 V, -90 V e -120 V), e as características dos filmes depositados foram estudadas. Nesses estudos, observou-se que existem diferentes espécies no plasma, provenientes do bombardeio à molécula de HMDSO, tais como Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, Si-O-Si, Si-OH e Si-C. Algumas dessas espécies depositam-se preferencialmente no anodo, outras no catodo e algumas nos dois eletrodos, diante disso, os filmes produzidos no ânodo têm diferentes funcionalidades quando comparados com os filmes produzidos no catodo. Outro aspecto observado é que o potencial de autopolarização aplicado ao sistema e conseqüentemente o bombardeamento dos íons tem influência direta na composição do filme gerado, uma vez que ele determina a energia com que os íons chegam à superfície durante o crescimento do filme. Nesse estudo em especial, foi identificado que nos tratamentos realizados em um potencial de autopolarização à -90V os filmes depositados no anodo possuíam caráter orgânico, enquanto que no catodo possuíam caráter inorgânico [22][23].

## **2.8. HMDSO (Hexametildissiloxano) combinado com o CO<sub>2</sub> como precursor**

A fim de atender um amplo espectro de aplicações, os filmes de organossilício podem ter suas características e propriedades manipuladas, através de alterações nos parâmetros de deposição, e uma maneira de fazer isso é variando a composição do gás precursor a partir de uma mistura de gases, como por exemplo, na combinação de HMDSO com CO<sub>2</sub> [24].

Pesquisadores realizaram um estudo para avaliar a composição dos filmes formados a partir da mistura em diferentes concentrações de HMDSO e CO<sub>2</sub> em tratamentos por PECVD, onde descargas de barreira dielétrica (DBD) foram utilizadas para gerar o plasma. Neste estudo foi observado que quanto menor a concentração de HMDSO e maior a concentração de CO<sub>2</sub>, menor o teor de carbono no filme. Isso acontece pois ao incluir o CO<sub>2</sub> no processo, diminui-se a concentração de HMDSO no sistema, o que leva ao aumento da quantidade de energia plasmática por molécula de HMDSO, e também a um maior grau de decomposição dessa molécula. Como conseqüência disso, os grupos alquil gerados a partir dessa decomposição reagem com os oxigênios liberados na decomposição da molécula de CO<sub>2</sub>, gerando moléculas fugitivas, as quais não se depositam no filme [24].

Os resultados apresentados nessa pesquisa se mostraram um grande incentivo para a realização dos tratamentos dos tecidos utilizando a combinação do HMDSO com o CO<sub>2</sub>, a possibilidade de gerar um filme de organosilício com teor de carbono inferior ao filme de HMDSO puro é de grande interesse em um recobrimento antichama, sem contar que essa mistura também baratearia o custo do tratamento dos tecidos, tendo uma maior visibilidade para aplicação industrial.

### **3. METODOLOGIA**

#### **3.1. Tratamento da Superfície dos Tecidos por Plasma**

Como dito anteriormente, neste trabalho, foram utilizados três tecidos distintos: Um completamente natural (A), cuja composição é 100% algodão; um sintético (P), cuja composição é 100% poliéster e um tecido misto (AP), contendo 50% algodão e 50% poliéster.

Os tecidos foram submetidos a três tipos de tratamento (Tabela 1), um somente com o plasma de HMDSO, a fim de formar sobre a superfície do tecido um filme de organosilício, um com o plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, no intuito de formar um filme de organosilício com menor concentração de carbono e outro somente com plasma de CO<sub>2</sub>, para avaliar como esse precursor se comportaria sozinho e como se daria sua interação com o substrato.

Os tempos de deposição foram definidos com base em estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisas do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos e a tensão de autopolarização foi limitada pela resistência dos tecidos, pois durante os testes iniciais nas condições de deposição verificou-se que em tensões superiores a -90V os tecidos iniciavam seu processo de degradação, onde foram observadas alteração na cor e no aspecto dos tecidos[5].

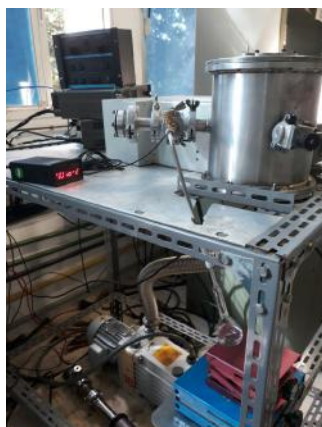
Em todos os tratamentos realizados, inicialmente, os tecidos foram submetidos ao plasma de argônio, que por ser um gás inerte, limpa e ativa a superfície dos tecidos.



**Tabela 1.** Tratamento por plasma – Gás precursor, tempo de exposição e tensão de autopolarização.

| Substrato | 1° Gás precursor | Tempo (min) | Tensão de Autopolarização (V) | 2° Gás precursor        | Tempo (min) | Tensão de Autopolarização (V) |
|-----------|------------------|-------------|-------------------------------|-------------------------|-------------|-------------------------------|
| A, P e AP | Argônio          | 10          | -90                           | HMDSO                   | 30          | -90                           |
| A, P e AP | Argônio          | 10          | -90                           | CO <sub>2</sub>         | 30          | -90                           |
| A, P e AP | Argônio          | 10          | -90                           | HMDSO + CO <sub>2</sub> | 30          | -90                           |

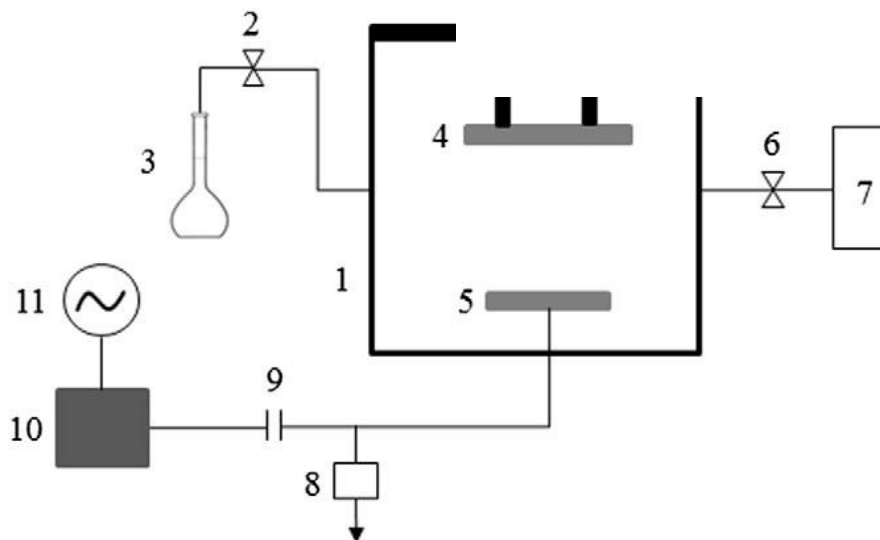
Os tratamentos por plasma foram realizados no reator do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE (figura 9), que consiste em uma câmara de deposição conectada a uma bomba de vácuo e possui em seu interior dois eletrodos circulares de aço inoxidável, planos e paralelos, o catodo e o anodo.



**Figura 9.** Reator do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos

O catodo, que fica na parte inferior do sistema é alimentado por uma fonte de rádio frequência com 13,56 MHz, sendo que a conexão da fonte ao eletrodo é realizada por meio de um circuito casador de impedâncias. Neste eletrodo, a tensão de autopolarização pode variar de 0 a - 400 V dependendo da potência de radiofrequência aplicada e da pressão de operação. A energia com que os íons vão bombardear a superfície do substrato durante a deposição é estabelecida pela tensão de autopolarização junto com a pressão de operação. Já o outro eletrodo, o anodo, fica na parte superior e é aterrado. O sistema de vácuo deste equipamento é composto por uma bomba mecânica de alto vácuo. A figura 10 ilustra uma representação esquemática do sistema de plasma utilizado, onde :

- |                                  |                              |
|----------------------------------|------------------------------|
| 1. Reator                        | 7. Bomba de vácuo,           |
| 2. Válvula agulha                | 8. Voltmetro DC ,            |
| 3. Balão de vidro contendo HMDSO | 9. Capacitor de acoplamento, |
| 4. Anodo                         | 10. Casador de impedância,   |
| 5. Catodo                        | 11. Fonte de R.F.            |
| 6. Válvula Agulha                |                              |



**Figura 10.** Esquema do PACVD utilizado. Adaptado de [22]

### 3.1.1. Tratamento com HMDSO

Para realizar o tratamento somente com HMDSO, inicialmente posicionou-se os tecidos no catodo do reator, prendendo-os com auxílio de uma barrinha metálica e um parafuso, em seguida fechou-se o sistema e ligou-se a bomba mecânica. Após a estabilização da pressão de base (8 Pa), abriu-se a válvula agulha, permitindo a entrada do gás argônio no reator, essa válvula foi aberta até alcançar a pressão de operação (17 Pa), aguardou-se 10 minutos para a estabilização da pressão dentro do reator. Feito isso, abriu-se o plasma por meio da fonte de radiofrequência (plasma observado possui coloração rosada, bem intensa), realizou-se 10 minutos de tratamento, em seguida desligou-se a fonte de rádio frequência e manteve-se a entrada de gás aberta por mais 10 minutos. Após o tratamento com Argônio aguardou-se novamente a estabilização da pressão de base para dar inicio a segunda etapa do tratamento, em seguida abriu-se a outra válvula agulha, dessa vez, permitindo a entrada do vapor de HMDSO no reator até alcançar a pressão de trabalho (17 Pa), aguardou-se 10 minutos para a estabilização da

pressão dentro do reator e abriu-se novamente o plasma por meio da fonte de radiofrequência (plasma observado é roxo escuro) , realizou-se 30 minutos de tratamento, desligou-se a fonte de radiofrequência e manteve-se a entrada de gás aberta por mais 10 minutos, fechou-se a válvula impedindo a passagem de gás para a câmara de reação e aguardou-se 20 minutos para a abertura do reator e coleta das amostras tratadas.

Vale ressaltar que ao colocar o HMDSO no frasco do reator é preciso realizar o processo de degaseificação para garantir que entre no reator somente vapor de HMDSO, livre de ar e contaminantes. Para realizar esse procedimento, o sistema precisa estar fechado e com o vácuo estabilizado, feito isso, solidifica-se o HMDSO contido no balão, posicionando-o dentro de um frasco de isopor contendo Nitrogênio Líquido, após a solidificação abre-se a válvula agulha até estabilização do vácuo, fecha-se a válvula, retira-se o frasco de isopor e aguarda-se o HMDSO voltar ao estado líquido. Este procedimento é repetido até que ao abrir a válvula agulha a pressão de base se mantenha constante.

### **3.1.2. Tratamento com CO<sub>2</sub>**

Para realizar o tratamento somente com CO<sub>2</sub>, inicialmente posicionou-se os tecidos no catodo do reator, prendendo-os com auxílio de uma barrinha metálica e um parafuso, em seguida fechou-se o sistema e ligou-se a bomba mecânica. Após a estabilização da pressão de base (8 Pa), abriu-se a válvula agulha, permitindo a entrada do gás argônio no reator, essa válvula foi aberta até alcançar a pressão de operação (17 Pa), aguardou-se 10 minutos para a estabilização da pressão dentro do reator. Feito isso, abriu-se o plasma por meio da fonte de radiofrequência (plasma observado possui coloração rosada, bem intensa), realizou-se 10 minutos de tratamento, em seguida desligou-se a fonte de rádio frequência e manteve-se a entrada de gás aberta por mais 10 minutos. Após o tratamento com argônio aguardou-se novamente a estabilização da pressão de base para dar início a segunda etapa do tratamento, após a estabilização abriu-se a outra válvula agulha, permitindo a entrada do gás carbônico (CO<sub>2</sub>) no reator. Neste caso, o cilindro do gás fica conectado à uma controladora de fluxo, portanto ajustou-se o fluxo de entrada do gás no reator para 10 cm<sup>3</sup>/min, feito isso, aguardou-se 10 minutos para a estabilização da pressão dentro do reator e abriu-se novamente o plasma por meio da fonte de radiofrequência (plasma lilás), realizou-se 30 minutos de tratamento, desligou-

se a fonte de radiofrequência e manteve-se a entrada de gás aberta por mais 10 minutos, fechou-se a válvula impedindo a passagem de gás para a câmara de reação e aguardou-se 20 minutos para a abertura do reator e coleta das amostras tratadas.

### **3.1.3. Tratamento com HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>**

Para realizar o tratamento do HMDSO combinado com o CO<sub>2</sub>, inicialmente posicionou-se os tecidos no catodo do reator, prendendo-os com auxílio de uma barrinha metálica e um parafuso, em seguida fechou-se o sistema e ligou-se a bomba mecânica. Após a estabilização da pressão de base (8 Pa), abriu-se a válvula agulha, permitindo a entrada do gás argônio no reator, essa válvula foi aberta até alcançar a pressão de operação (17 Pa), aguardou-se 10 minutos para a estabilização da pressão dentro do reator. Feito isso, abriu-se o plasma por meio da fonte de radiofrequência (plasma observado possui coloração rosada, bem intensa), realizou-se 10 minutos de tratamento, em seguida desligou-se a fonte de rádio frequência e manteve-se a entrada de gás aberta por mais 10 minutos. Após o tratamento com argônio aguardou-se novamente a estabilização da pressão de base para dar início a segunda etapa do tratamento, após a estabilização abriu-se a outra válvula agulha, permitindo a entrada do gás carbônico (CO<sub>2</sub>) no reator. Neste caso, o cilindro do gás fica conectado à uma controladora de fluxo, portanto ajustou-se o fluxo de entrada do gás no reator para 10 cm<sup>3</sup>/min, feito isso, aguardou-se 10 minutos para a estabilização da pressão dentro do reator em seguida, abriu-se a outra válvula, liberando a entrada do HMDSO no reator, aguardou-se 10 minutos para a homogeneização da atmosfera da câmara de reação e estabilização da pressão, após esse período abriu-se novamente o plasma por meio da fonte de radiofrequência (plasma roxo claro), realizou-se 30 minutos de tratamento, desligou-se a fonte de radiofrequência e manteve-se a entrada dos gases abertas por mais 10 minutos, fecharam-se as válvulas impedindo a passagem dos gases para a câmara de reação e aguardou-se 20 minutos para a abertura do reator e coleta das amostras tratadas.

## **3.2. Técnicas de Caracterização**

Os revestimentos produzidos tiveram suas características estruturais e superficiais analisadas através das técnicas de ângulo de contato, MEV (Microscópio Eletrônico de

Varredura), AFM (Microscópio de Força Atômica), TGA (Análise Termogravimétrica) e FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier). Testes comparativos visuais de inflamabilidade também foram realizados.

### **3.2.1. Medidas de Ângulo de Contato**

O grau de hidrofiliabilidade dos tecidos após o tratamento por plasma foi obtido por meio de medidas de ângulo de contato utilizando-se o goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00, operado em ar e temperatura ambiente. Uma gota de água destilada foi depositada sobre a superfície do tecido recoberto com o filme e a imagem da gota foi capturada por uma câmera que está acoplada ao equipamento. Os ângulos de contato foram calculados automaticamente e armazenadas em computador que está conectado ao equipamento.

Para realizar esta análise, medidas de três regiões distintas do filme foram obtidas, e a evolução do comportamento da gota foi medida no intervalo de 4 segundos em um tempo total de 600 segundos, totalizando 150 medidas.

### **3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura permite obter imagens de alta resolução de superfícies rugosas. A análise morfológica dos filmes foi realizada por meio desta técnica, operando com modo de visualização por elétrons secundários. As amostras foram previamente recobertas por uma fina camada de ouro por evaporação. Isto é necessário para que a superfície da amostra se torne condutora e a imagem fique com boa qualidade. Nesta análise foi utilizado o microscópio modelo VEGA 3 da marca TESCAN do Núcleo de Microscopia da COPPE.

### **3.2.3. Espectroscopia de dispersão em energia (EDS)**

Esta é uma técnica de microanálise de raios-X que pode fornecer informações sobre a composição química de uma amostra, pois nesta análise um feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra em um microscópio eletrônico de varredura, os elétrons do feixe primário ao interagirem com a amostra, podem deslocar elétrons das camadas mais internas dos átomos, ionizando-os, e que ao voltarem para o estado fundamental,

emitem raios X característicos. O feixe de elétrons pode ser varrido sobre uma área da amostra para produzir mapas de distribuição de elementos em áreas maiores da imagem observada, chamados de mapas composicionais. Nesta análise foi utilizado o microscópio modelo VEGA 3 da marca TESCAN do Núcleo de Microscopia da COPPE.

#### **3.2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)**

O AFM permite obter desde uma simples visualização da morfologia da superfície até uma avaliação mais avançada das características morfológicas (rugosidade, presença de fases distintas, topografia etc.), estruturais e moleculares do filme.

Imagens de alta resolução da superfície dos filmes foram obtidas em ar no modo contato intermitente para não provocar danos na superfície dos mesmos. Para realizar estas análises uma fita dupla face foi colocada sobre uma placa de vidro e, sobre a mesma, colocou-se a amostra. Nesta análise foi utilizado o microscópio do modelo 1 M *plus* da JPK Instruments (Alemanha) do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos.

#### **3.2.5. Análise Termogravimétrica (TGA)**

A termogravimetria é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas começam a decompor.

Análises termogravimétricas foram realizadas a fim de verificar o comportamento das amostras com e não tratado quando submetidas a uma programação de temperatura. Para esta análise utilizou-se o equipamento do laboratório multiusuários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), onde realizou-se o aquecimento de 30°C à 900°C, tendo como taxa de aquecimento 10°C/min.

### 3.2.6. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas ( $1 \times 10^{-6}$  até  $3 \times 10^{-4}$  m). Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Nesta técnica, quando as moléculas são irradiadas no infravermelho a energia associada pode causar vibrações da molécula toda, de ligações individuais ou de grupos funcionais, se a frequência da radiação for igual a da molécula, então a energia é absorvida e detectada. Na região do infravermelho, a energia absorvida é liberada na forma de calor.

Os espectros de FTIR foram obtidos a fim de verificar quais grupos estão presentes nos filmes depositados. Para esta análise utilizou-se o equipamento modelo Nicolet 6700 da Thermo Scientific no modo ATR (Refletância Total Atenuada).

### 3.2.7. Teste visual de exposição à chama

Para uma análise prévia da aplicabilidade do filme como retardante de chama foram realizados testes visuais de inflamabilidade. Neste teste as amostras foram posicionadas à aproximadamente 3 cm de distância da chama de uma vela que estava dentro de uma placa de petri contendo água (para prevenir quaisquer imprevistos) e verificou-se as condições das amostras após 40 segundos em contato com o calor da chama. A figura 11 mostra uma foto do esquema montado.



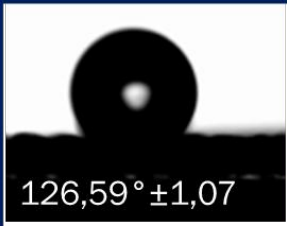

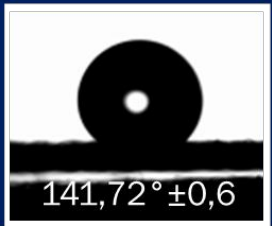
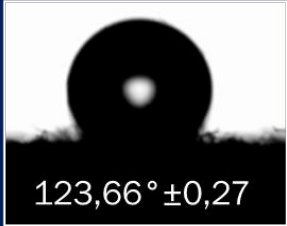

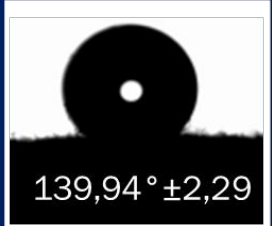
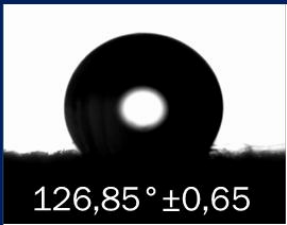
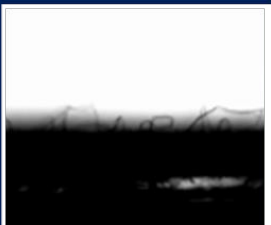
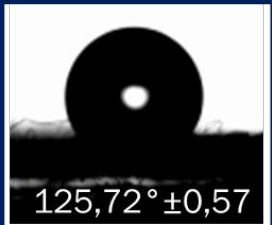
**Figura 11.** Sistema utilizado para o teste visual de inflamabilidade

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Medidas de Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato dos tecidos poliéster (P), algodão (A) e algodão com poliéster (AP), tratadas com plasma de HMDSO, CO<sub>2</sub> e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> encontram-se na tabela 2.

**Tabela 2.** Medidas de ângulo de contato com a água.

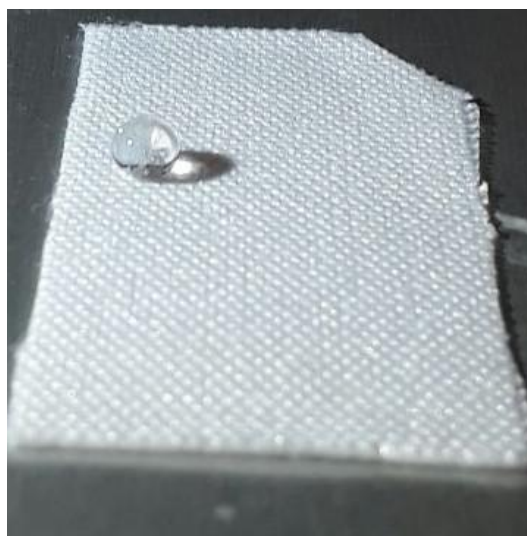
|                             | HMDSO  | CO <sub>2</sub>  | HMDSO+ CO <sub>2</sub>   |
|-----------------------------|--|--|--|
| Poliéster (P)               | <br>126,59° ±1,07   |    | <br>141,72° ±0,6    |
| Algodão (A)                 | <br>123,66° ±0,27  |   | <br>139,94° ±2,29  |
| Algodão +<br>Poliéster (AP) | <br>126,85° ±0,65 |  | <br>125,72° ±0,57 |

As medidas indicam que os tecidos em que foram depositados filmes de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> tiveram sua hidrofobicidade modificada, enquanto que no filme de CO<sub>2</sub> não se observou nenhuma alteração. Antes do tratamento todos os tecidos apresentavam superfície hidrofílica, não foi possível realizar nenhuma medida, pois a gota era absorvida imediatamente e após o tratamento. Os tecidos tratados com HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> tornaram-se hidrofóbicos e os tecidos tratados com CO<sub>2</sub> permaneceram hidrofílicos. O comportamento hidrofóbico dos tecidos após o tratamento com HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> deve-se a presença grupos apolares, além de metilas terminais e grupos Si—, que podem estar



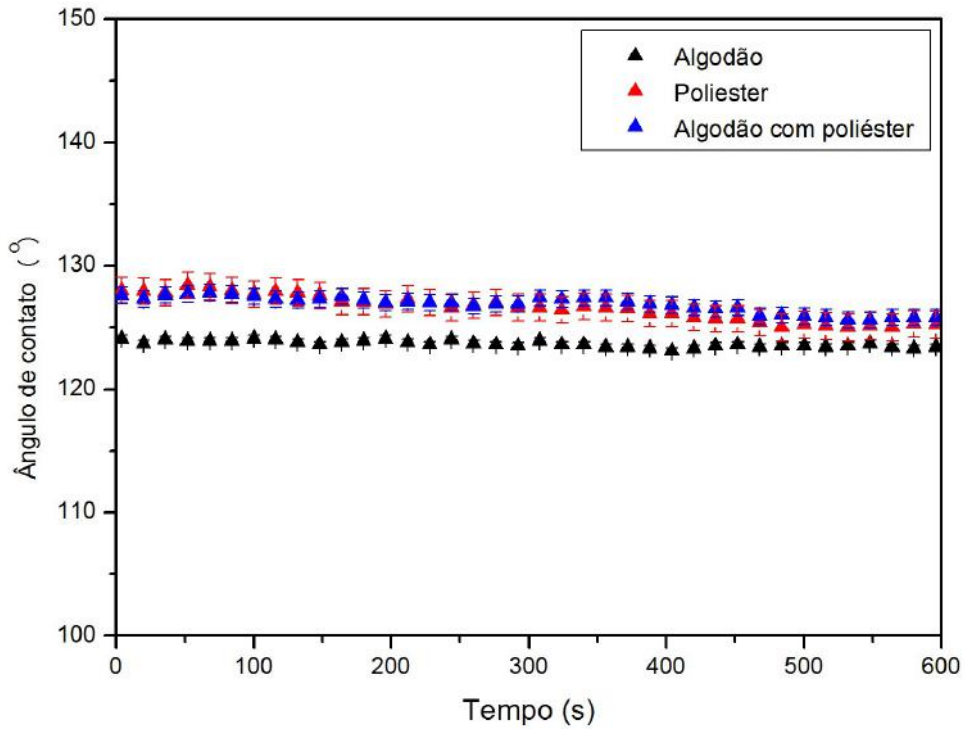
orientados de modo a aumentar a tensão superficial, fornecendo ângulos de contato relativamente altos, superiores a  $100^\circ$  (figura 12).

Já os tecidos tratados com  $\text{CO}_2$  apresentaram comportamento hidrofílico antes e após o tratamento, uma vez que nos dois casos, as gotas foram absorvidas imediatamente. Estes resultados podem indicar duas hipóteses, ou o tratamento gerou um filme hidrofílico, contendo radicais como  $-\text{OH}$ , ou o tratamento realizou o desbaste da superfície.

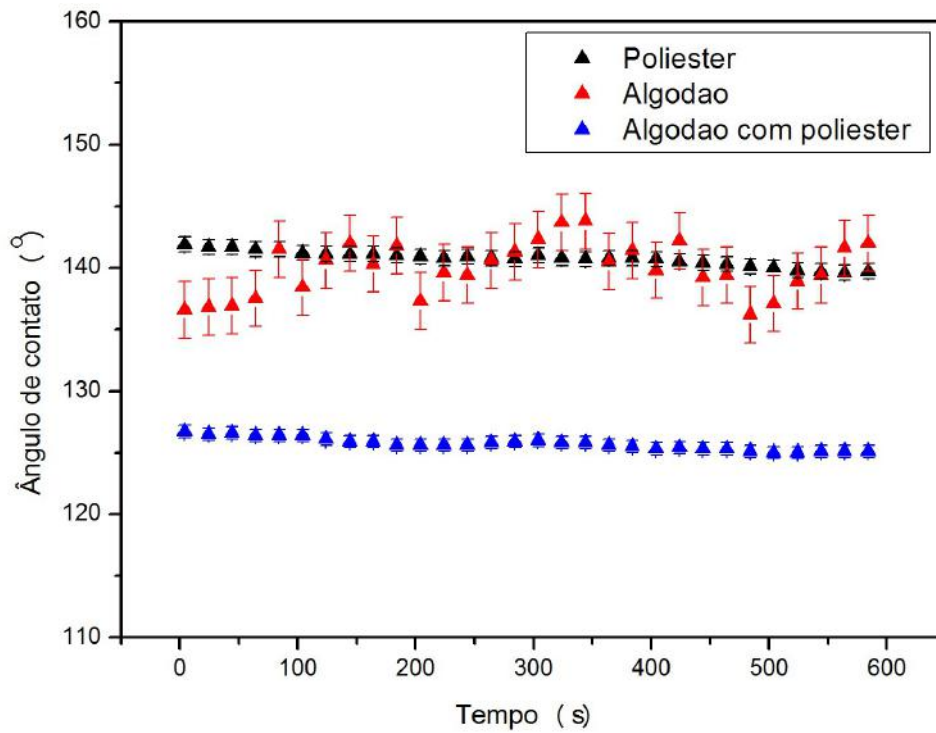


**Figura 12.** Gota de água sobre o poliéster (tecido sintético) após o tratamento com plasma de HMDSO

As medidas de ângulo de contato realizadas durante um intervalo de tempo permitem acompanhar a evolução da gota, auxiliando na verificação da homogeneidade do filme. Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea não há grandes variações nas medidas realizadas ao decorrer do tempo, pois a gota encontra-se na conformação de maior estabilidade, ou seja, há um equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas no sistema ar, líquido e sólido. As figuras 13 e 14 indicam que os filmes formados a partir dos plasmas de HMDSO e HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$  são homogêneos, pois as medidas encontram-se relativamente estáveis no decorrer dos 10 minutos de análise.



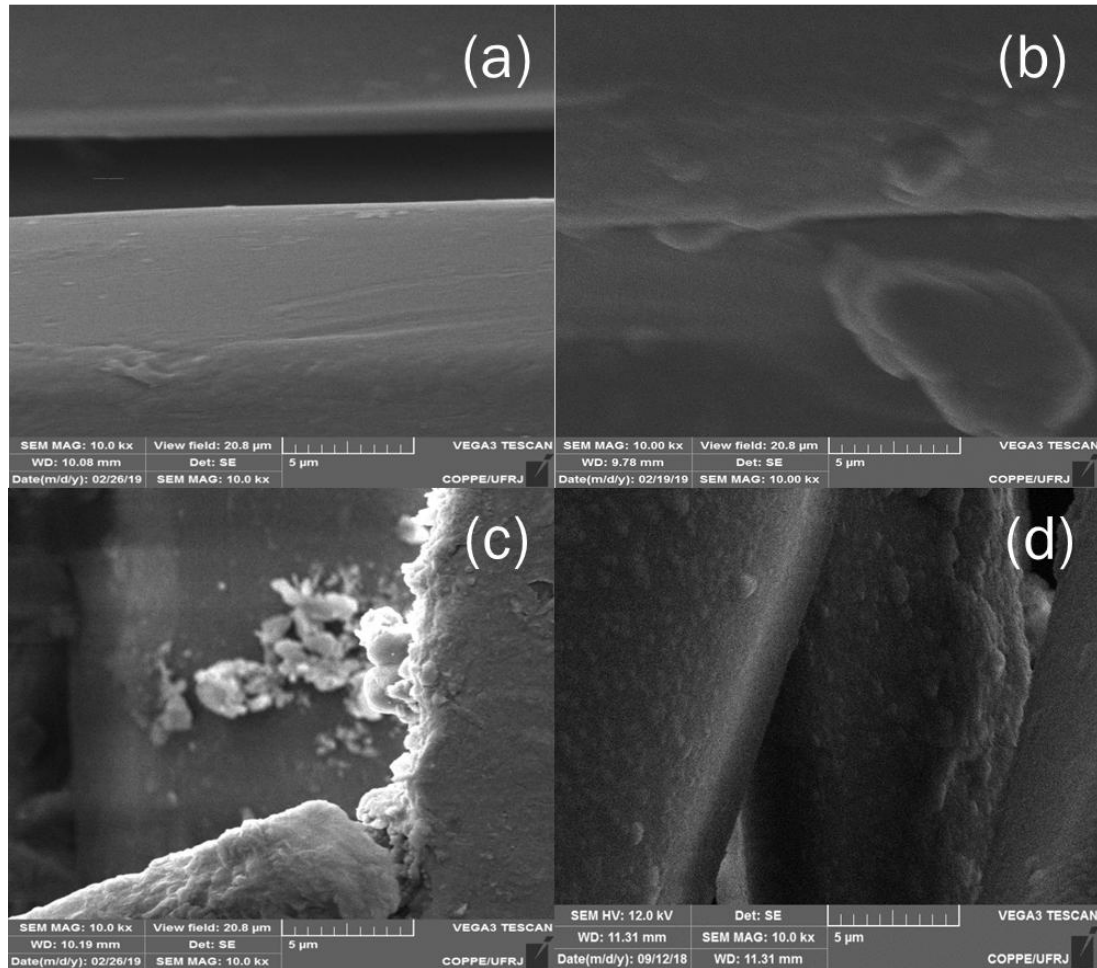
**Figura 13.** Perfil do ângulo de contato das amostras tratadas com HMDSO



**Figura 14.** Perfil do ângulo de contato das amostras tratadas com HMDSO combinadas com CO<sub>2</sub>

## 4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 15 mostra as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) com um aumento de 10000x do poliéster não tratado (a) e tratado com os plasmas de HMDSO (b), CO<sub>2</sub> (c) e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (d).

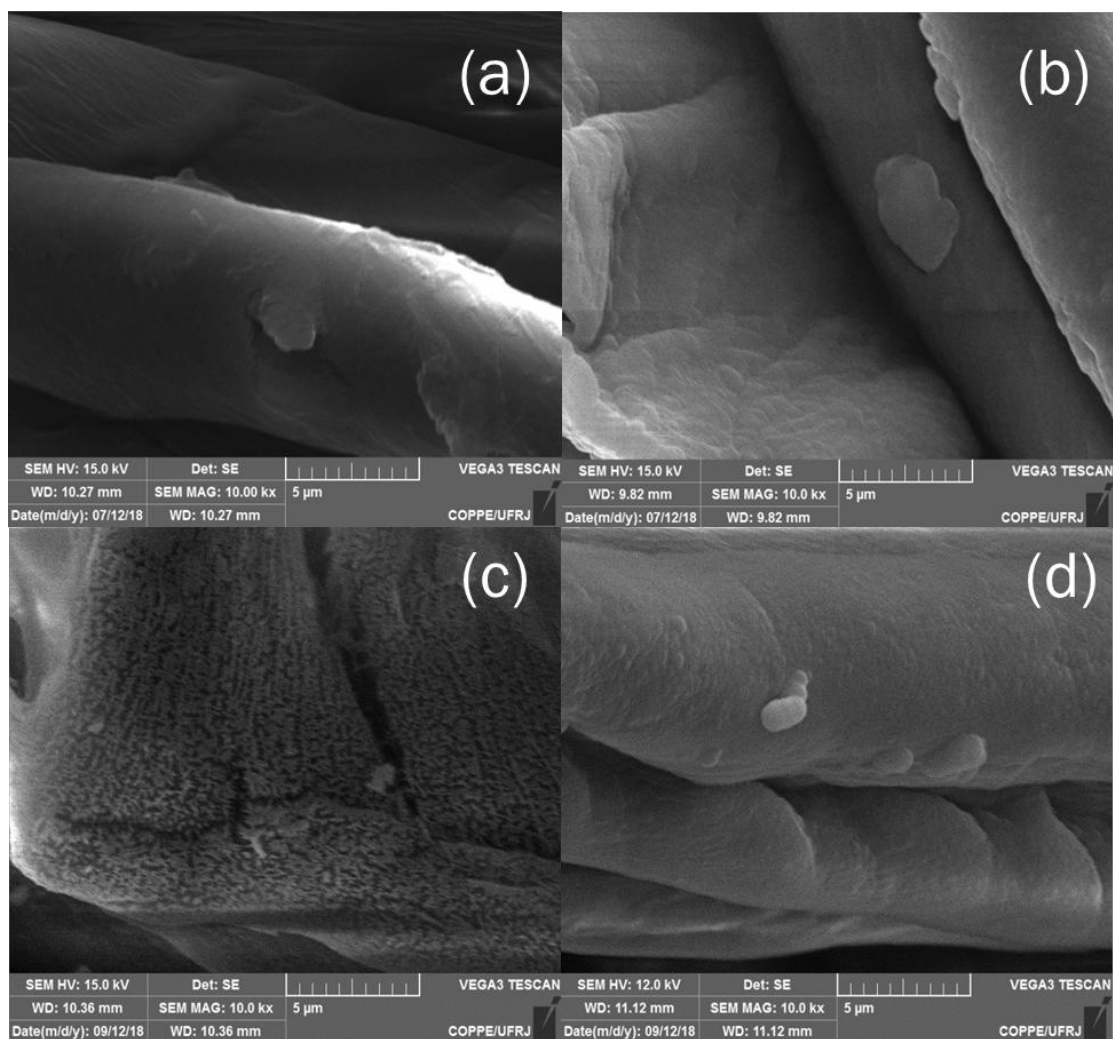


**Figura 15.** MEV do tecido poliéster (a) não tratado (b) com tratamento por plasma de HMDSO (c) com tratamento por plasma de CO<sub>2</sub> (d) com tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>

A partir da figura 15 é possível observar que o tecido não tratado apresentou microscopia diferenciada dos tecidos tratados. O poliéster tratado por plasma de HMDSO (b) apresentou em sua superfície um filme formado por pequenos grânulos e alguns aglomerados desses grânulos, o poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (d) apresentou um filme formado por grânulos com tamanho aproximado aos grânulos do filme formado no poliéster tratado por plasma de HMDSO puro (b), além disso, nesse filme é possível observar também a presença de alguns grânulos aglomerados, no entanto há uma maior quantidade de grânulos aglomerados. O

poliéster tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (c), diferente dos demais tratamentos, apresentou uma superfície rugosa e não definida, sugerindo que houve a formação de filme com espessura ínfima.

A figura 16 mostra as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) com um aumento de 10000x do algodão não tratado (a) e tratado com os plasmas de HMDSO (b), CO<sub>2</sub> (c) e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (d).

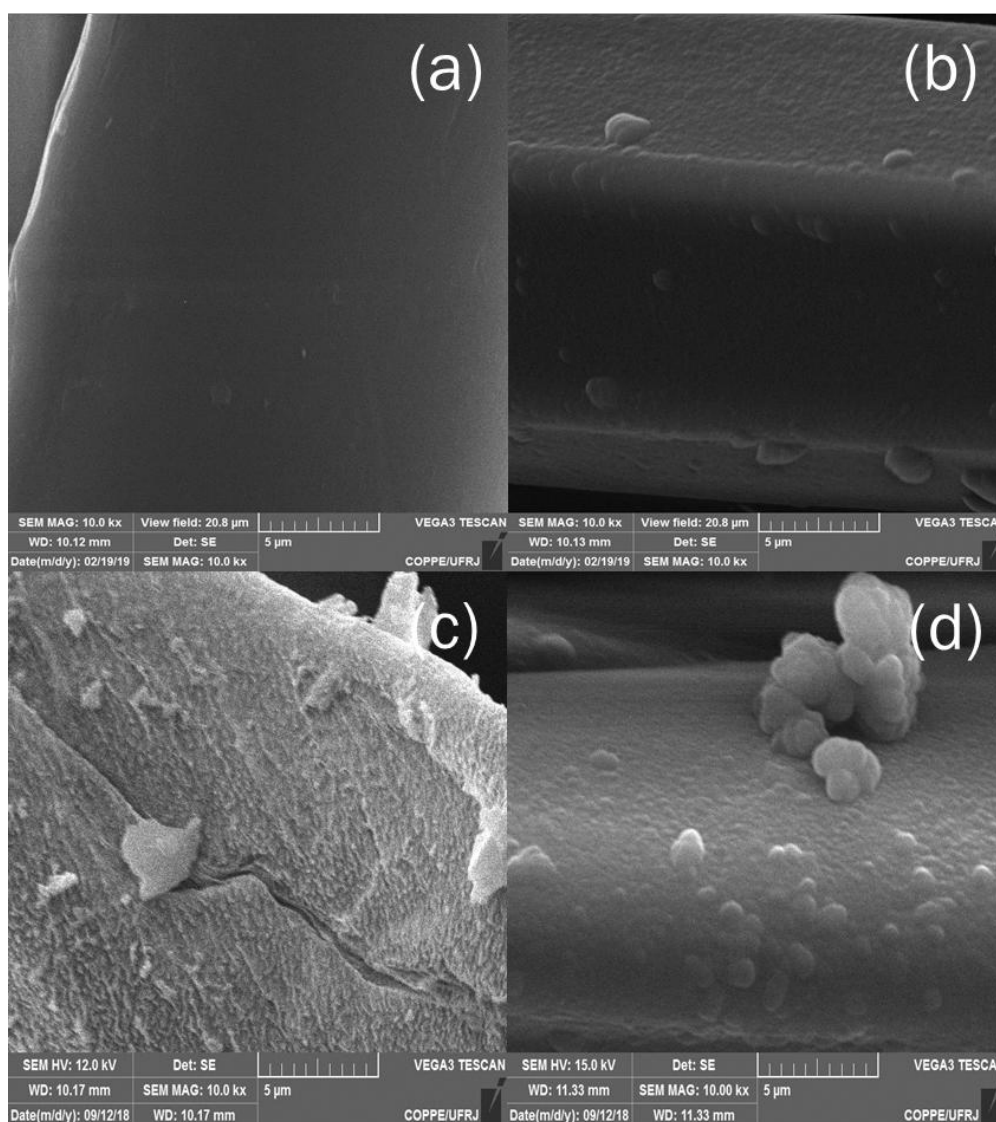


**Figura 16.** MEV do tecido algodão (a) não tratado (b) com tratamento por plasma de HMDSO (c) com tratamento por plasma de CO<sub>2</sub> (d) com tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>

A partir da figura 16 é possível observar que o tecido não tratado apresentou microscopia diferenciada dos tecidos tratados. O algodão tratado por plasma de HMDSO (b) apresentou em sua superfície um filme formado por pequenos grânulos e alguns aglomerados desses grânulos, já o algodão tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (d) apresentou um filme formado por grânulos similares aos do tratamento por plasma de HMDSO puro (b), além disso, nesse filme se veem alguns

grânulos aglomerados. Vale ressaltar que essas microscopias apresentaram grande semelhança com as microscopias dos mesmos filmes, porém depositados em poliéster. O algodão tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (c), diferente dos demais tratamentos, apresentou em sua superfície uma série de bastonetes dispostos de forma não ordenada, sugerindo que o tratamento causou desbaste da superfície.

A figura 17 mostra as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) com um aumento de 10000x do algodão com poliéster não tratado (a) e tratado com os plasmas de HMDSO (b), CO<sub>2</sub> (c) e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (d).

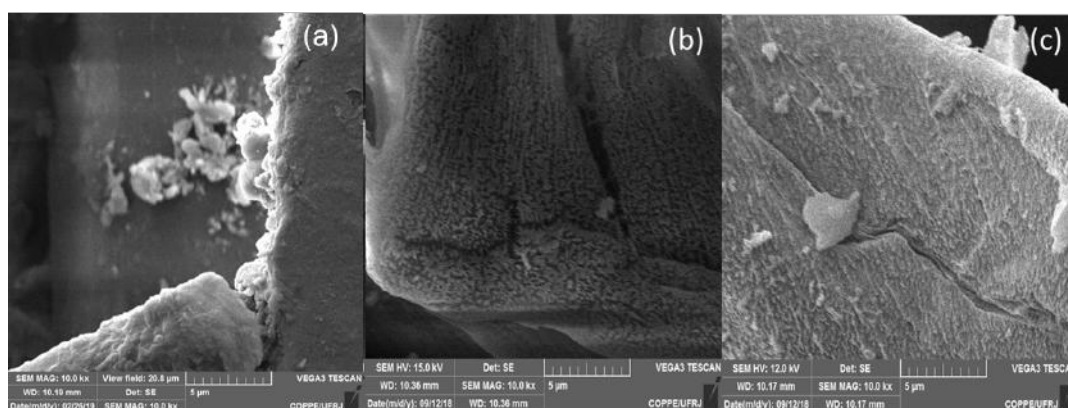


**Figura 17.** MEV do tecido algodão com poliéster (a) não tratado (b) com tratamento por plasma de HMDSO (c) com tratamento por plasma de CO<sub>2</sub> (d) com tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>

A partir da figura 17 é possível observar que o tecido não tratado apresentou microscopia diferenciada dos tecidos tratados. O poliéster com algodão tratado por

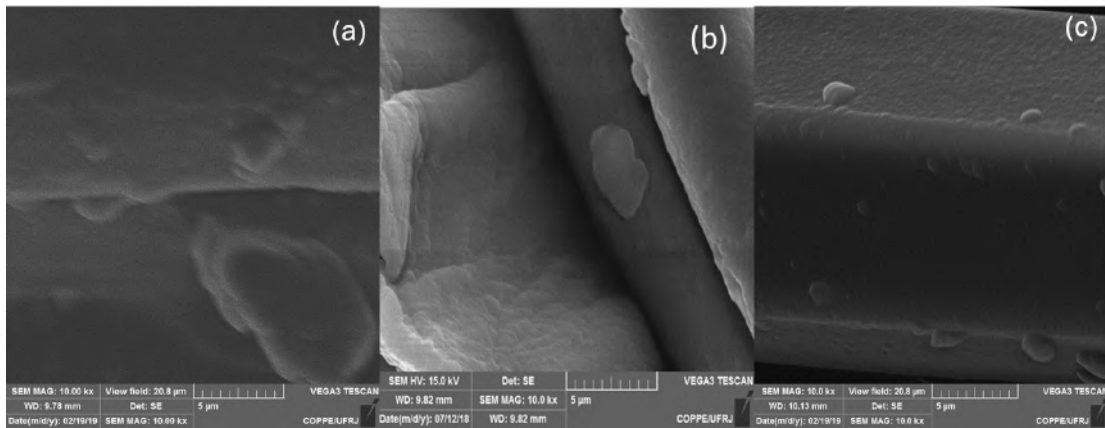
plasma de HMDSO (b) apresentou em sua superfície um filme formado por pequenos grânulos e alguns aglomerados desses grânulos, o algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (d) também apresentou um filme formado por grânulos além disso, nesse filme é possível observar também a presença de alguns grânulos aglomerados formando uma espécie de ilha. O algodão com poliéster tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (c), assim como no poliéster tratado por plasma de CO<sub>2</sub> apresentou regiões rugosas e sem forma definida, esta microscopia sugere que houve formação de filme.

As figuras 18, 19 e 20 apresentam as imagens com aumento de 10000x dos tratamentos dos três tecidos distintos com plasmas de CO<sub>2</sub>, HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, respectivamente.

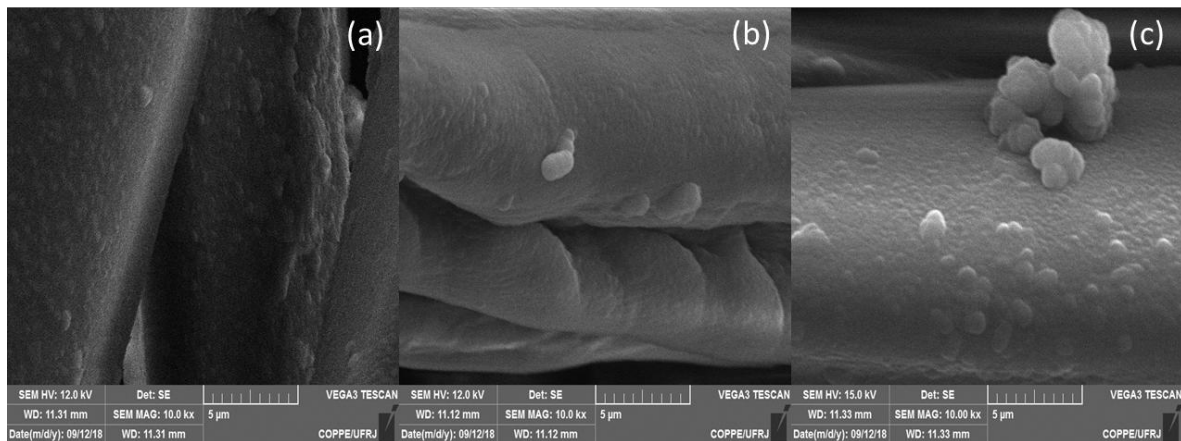


**Figura 18.** Tecidos recobertos com filme de CO<sub>2</sub> (a) poliéster (b) algodão (c) algodão com poliéster

A figura 18 indica que o tratamento por plasma de CO<sub>2</sub> nos tecidos de poliéster (a), algodão (b) e algodão com poliéster (c) apresentaram características diferentes. No poliéster houve a deposição de um filme de aspecto rugoso e com formas não definidas, já no tecido de algodão, a presença de bastonetes dispostos de forma homogênea, porém desordenada, indica que houve ablação da superfície, e o tecido de algodão com poliéster após o tratamento apresentou um filme com características rugosas e sem forma definida, ou seja, é possível observar características semelhantes ao tecido de poliéster.



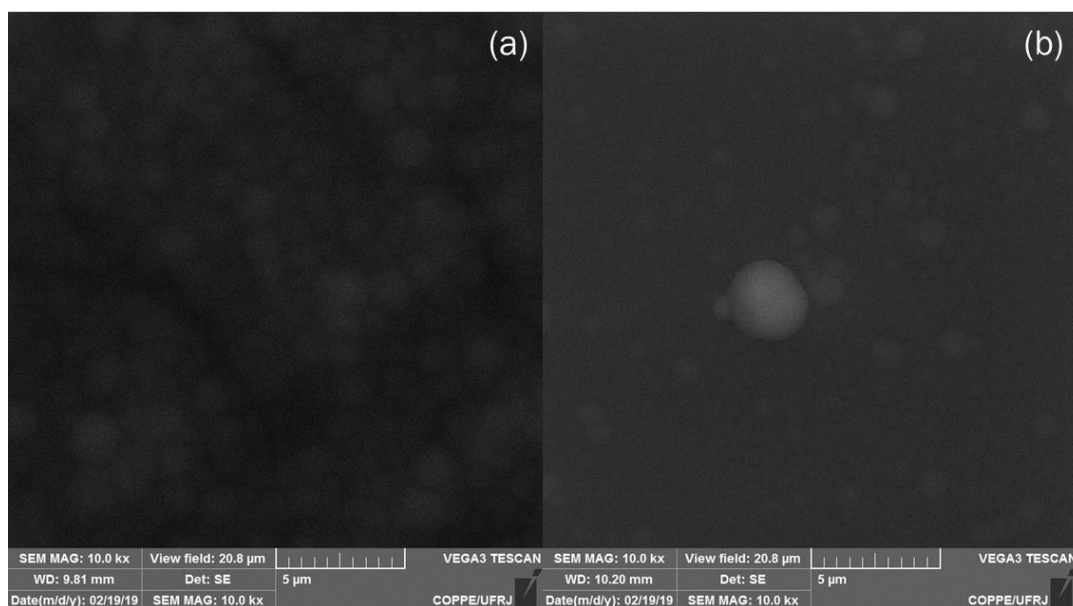
**Figura 19.** Tecidos recobertos com HMDSO (a) poliéster (b) algodão (c) algodão com poliéster



**Figura 20.** Tecidos recobertos com filme de HMDSO com CO<sub>2</sub> (a) poliéster (b) algodão (c) algodão com poliéster

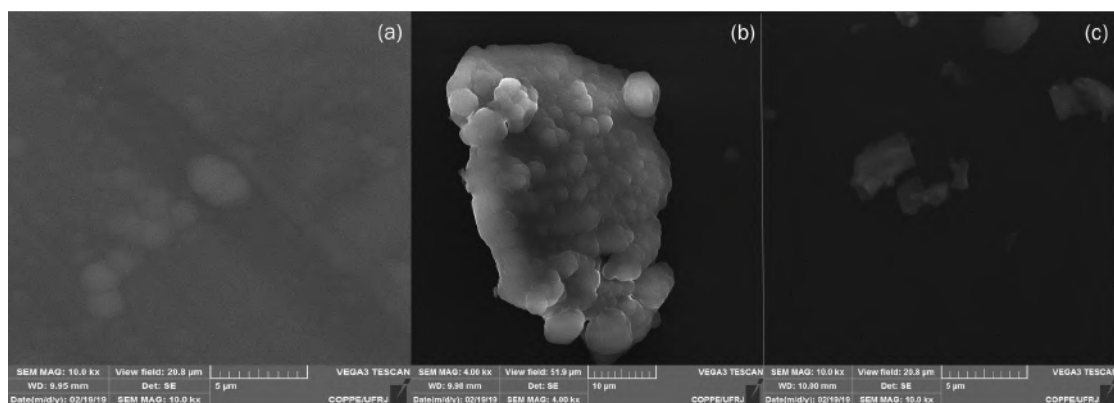
As figuras 19 e 20 indicam que os filmes de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, independente da natureza dos tecidos apresentaram filmes compostos por pequenos grânulos que eventualmente se aglomeram, e que o filme de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> apresentou grânulos com tamanhos similares aos dos grânulos dos filmes de HMDSO.

Os filmes de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> também foram depositados em placas de alumínio e silício, e as imagens com aumento de 10000x dessas amostras encontram-se a seguir (figuras 21 e 22). Por ser um material condutor, não foi necessário fazer a metalização da amostra de alumínio para gerar as imagens.



**Figura 21.** Microscopia dos filmes de HMDSO depositados em (a) alumínio (b) silício

A partir da figura 21 é possível observar que nas placas de alumínio e silício tratadas com plasma de HMDSO também houve a formação de pequenos grânulos e alguns aglomerados desses grânulos, essa é uma característica intrínseca do filme, uma vez que em todos os substratos o filme apresentou a mesma conformação.



**Figura 22.** Microscopia dos filmes de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> depositados em (a) alumínio (b) e (c) silício

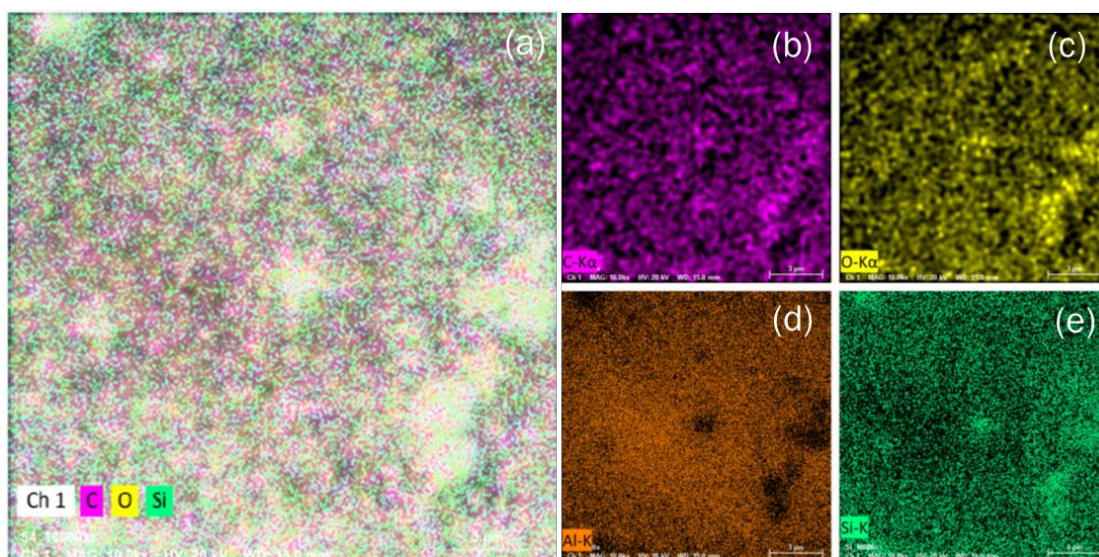
A partir da figura 22 é possível observar que nas placas de alumínio e silício tratadas com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> também houve a formação de pequenos grânulos, ainda menores que no filme formado por plasma de HMDSO puro, e também alguns aglomerados desses grânulos, além disso, na placa de silício foi possível observar uma região onde foram formadas partículas com formato não definido. O fato de os filmes formados por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> gerarem pequenos grânulos, independente do substrato onde são depositados



leva a crer que o HMDSO é o responsável pela formação dos grânulos e o CO<sub>2</sub> tem influência no tamanho desses grânulos, já que quando ele foi adicionado ao processo, observou-se a formação de grânulos menores.

### 4.3. Espectroscopia de dispersão em energia (EDS)

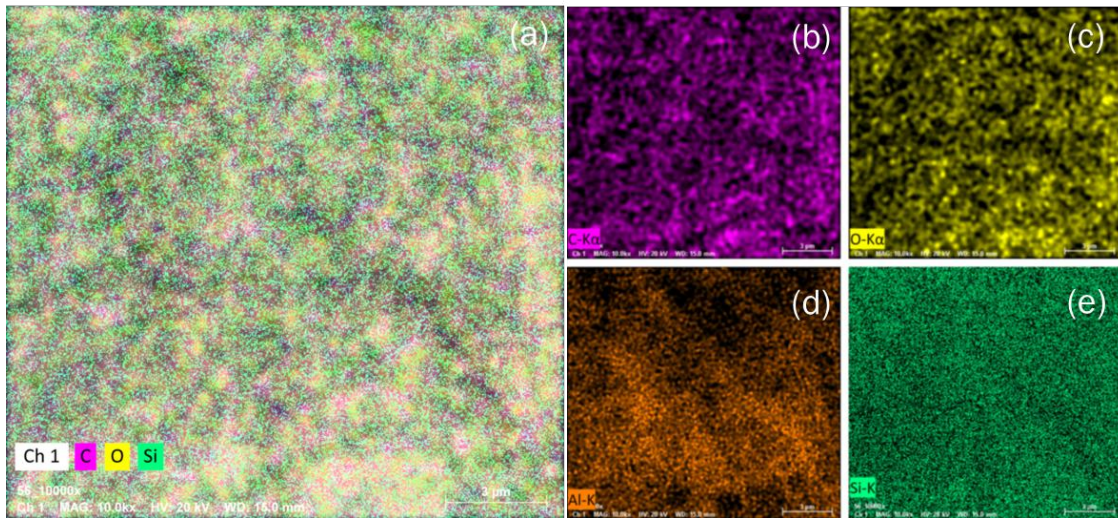
A fim de verificar se além das semelhanças morfológicas, os filmes produzidos por plasmas de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> apresentam, também, semelhanças em sua composição química, foram realizadas imagens dos mapas composicionais dos dois filmes depositados em alumínio. Vale ressaltar que esse substrato foi o escolhido para essa análise já que em nenhum dos precursores do filme há esse elemento, evitando assim, que a composição do substrato fosse confundida com a composição do filme. Nas figuras 23 e 24 encontram-se os mapas composicionais das amostras de alumínio tratadas com plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, respectivamente.



**Figura 23.** Mapa composicional da micrografia da amostra de alumínio tratada com plasma de HMDSO (Figura 21 – a)

Na figura 23 (a) encontra-se o mapa composicional da amostra de alumínio tratada com HMDSO, nessa imagem é possível observar a presença a majoritária de silício (em verde) e carbono (em rosa), também foi observada a presença de oxigênio (em amarelo), porém em menor quantidade. Nesta figura também se observa a distribuição de carbono (b), oxigênio (c), alumínio (d) e silício (e) na amostra,

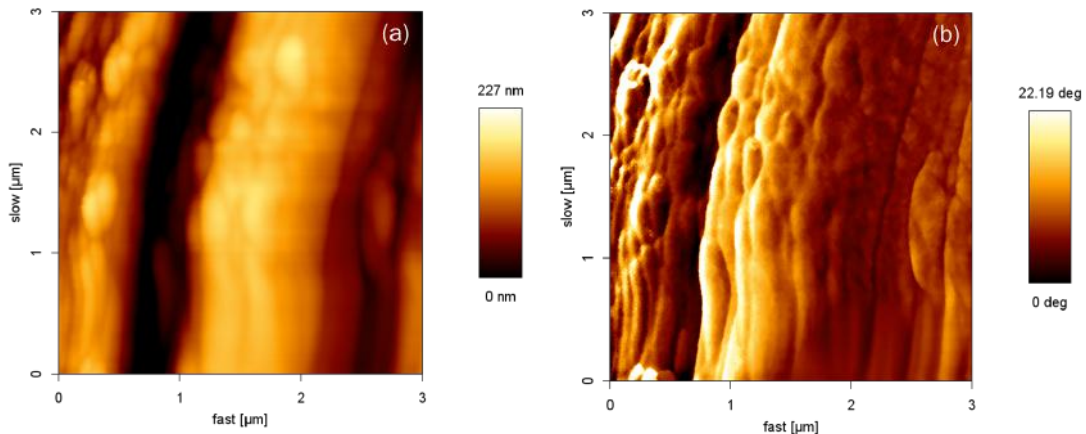
indicando que o carbono, o oxigênio e o silício se encontram por toda a extensão da amostra, com alguns pontos de maior concentração e outros de menor concentração.



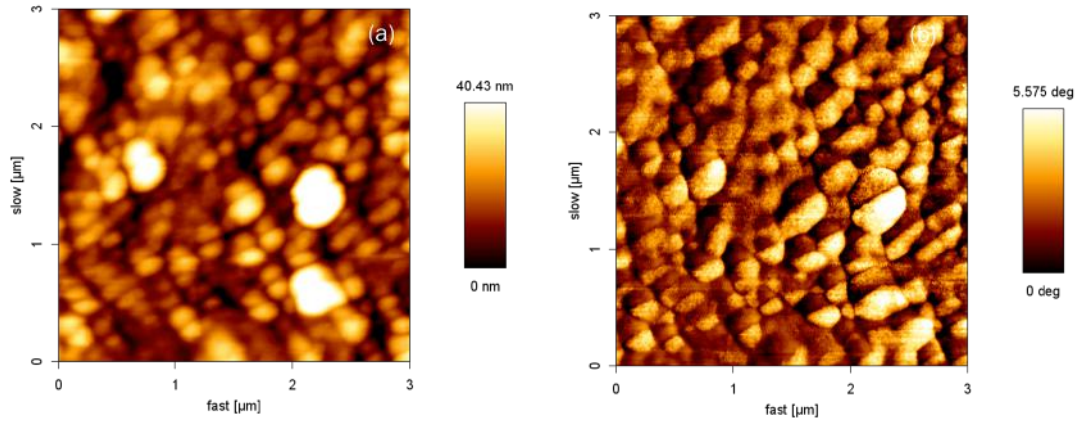
**Figura 24.** Mapa composicional da micrografia da amostra de alumínio tratada com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (Figura 22 – a)

#### 4.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

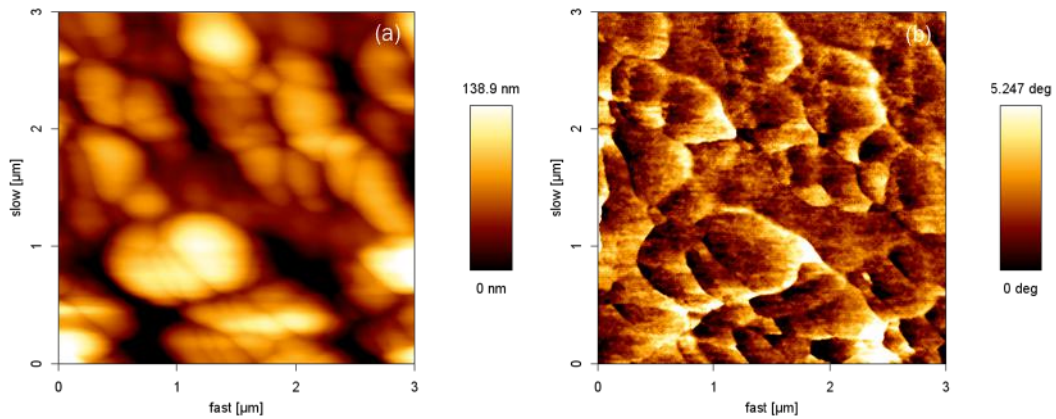
Nas figuras 25, 26, 27 e 28 encontram -se as imagens de AFM dos tecidos de poliéster, não tratado, tratado com plasma HMDSO, tratado com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> e tratado com plasma de CO<sub>2</sub>, respectivamente.



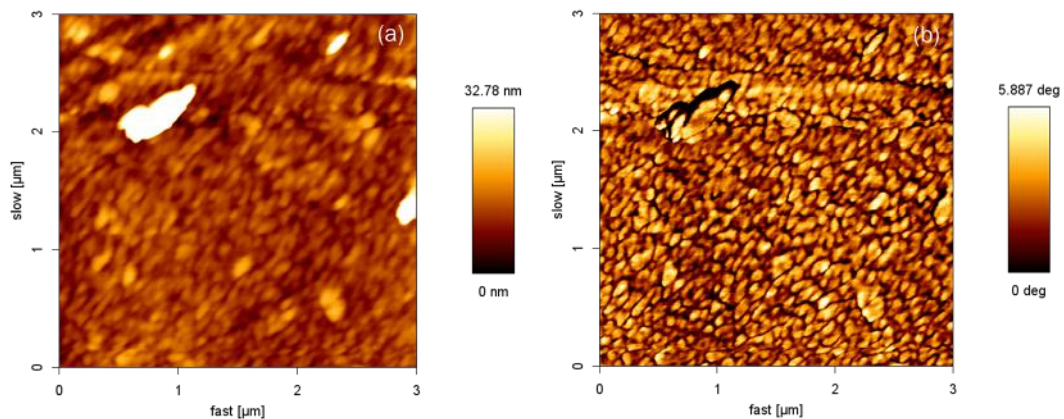
**Figura 25.** Imagens de AFM do poliéster não tratado (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 26.** Imagens de AFM do poliéster tratado com plasma de HMDSO (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 27.** Imagens de AFM do poliéster tratado com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 28.** Imagens de AFM do poliéster tratado com plasma de CO<sub>2</sub> (a) topografia (b) contraste de fases

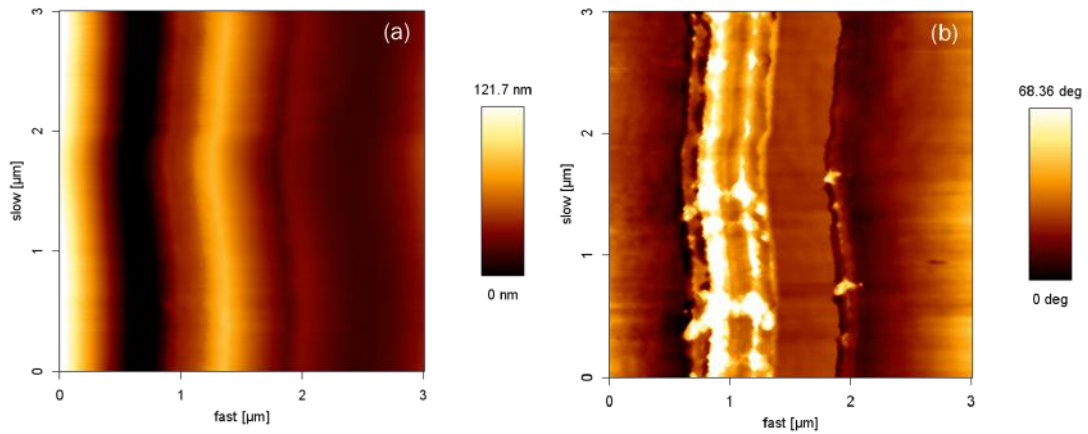
Ao comparar as imagens de AFM, tanto de topografia, quanto de contraste de fases do tecido não tratado com as imagens de AFM dos tecidos tratados é possível observar que houve modificação da superfície após os tratamentos.

Na figura 26 encontram-se as imagens referentes ao tratamento do poliéster com plasma de HMDSO, ao avaliar a imagem de topografia (a), observou-se que este tratamento modificou de forma considerável a topografia da superfície do tecido, onde foi possível observar que houve revestimento do tecido por pequenos grânulos e alguns aglomerados desses grânulo. Também foi possível verificar que a imagem de contraste de fases (b) acompanha a imagem de topografia, uma vez que através delas também foi possível observar os grânulos, além disso, é possível observar um leve contraste de fases, com alguns grânulos mais macios e outros mais rígidos. Essa diferença na fase dos grânulos deve-se à variação na composição química das partículas formadas no rearranjo dos radicais gerados pelo plasma.

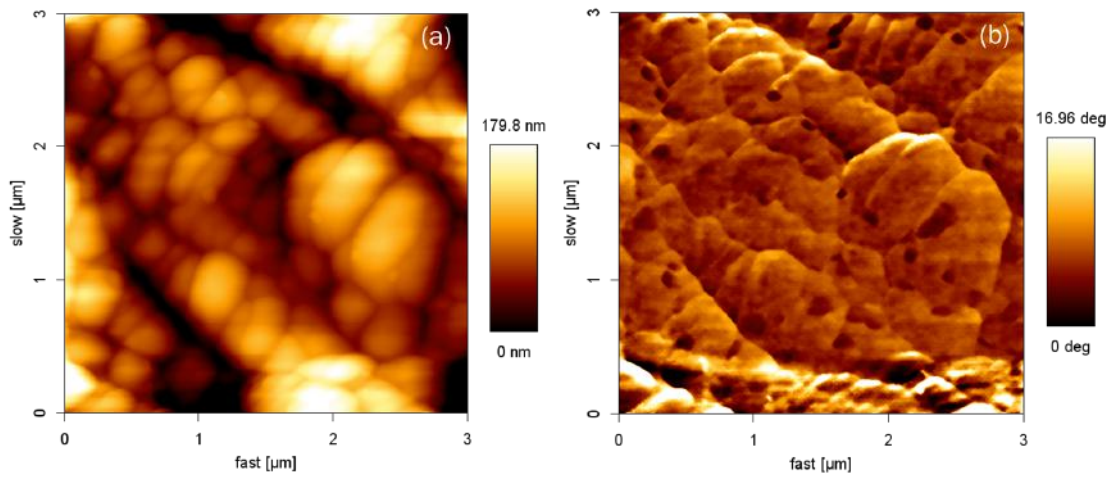
Na figura 27 encontram-se as imagens referentes ao tratamento do poliéster com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, ao avaliar a imagem de topografia (a), observou-se que o tratamento modificou de forma considerável a topografia da superfície do tecido, essa diferença se deve ao revestimento do tecido por pequenos grânulos, que neste caso encontram-se em sua maioria de forma aglomerada. Ao avaliar a imagem de contraste de fases (b) também foi possível observar os aglomerados dos grânulos e verificou-se que há a formação de um filme homogêneo, com uma única fase.

Na figura 28 encontram -se as imagens referentes ao tratamento do poliéster com plasma de CO<sub>2</sub>, ao avaliar a imagem de topografia (a), observou-se que o tratamento modificou de forma considerável a topografia da superfície do tecido, essa diferença se deve ao revestimento do tecido por pequenas partículas com formas não definidas. Ao avaliar a imagem de contraste de fases (b) também foi possível observar as mesmas partículas e verificou-se que há a formação de um filme com somente uma fase.

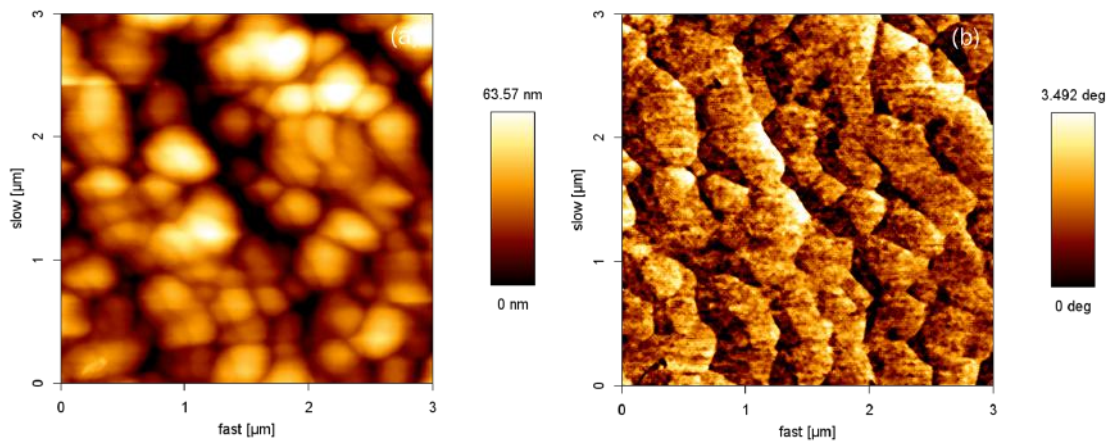
Nas figuras 29, 30, 31e 32 encontram -se as imagens de AFM dos tecidos de algodão não tratado, tratado com plasma HMDSO, tratado com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> e tratado com plasma de CO<sub>2</sub>, respectivamente.



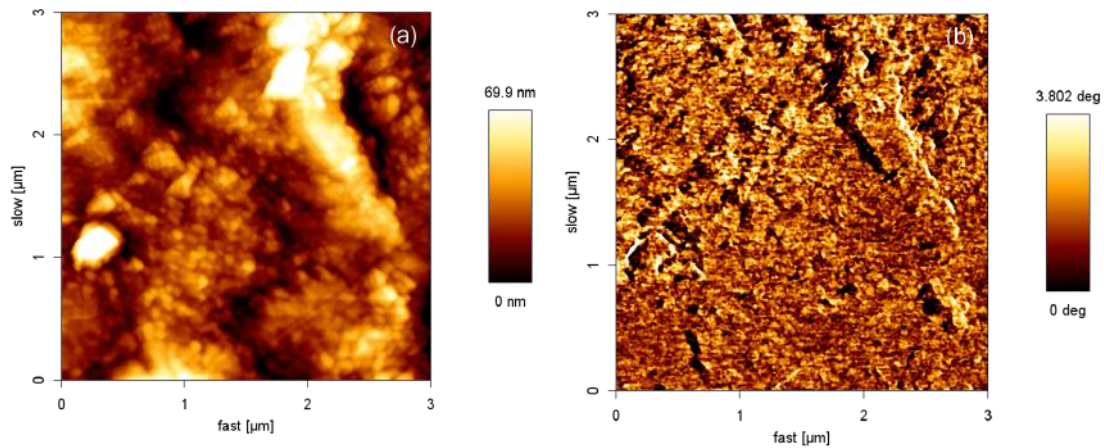
**Figura 29.** Imagens de AFM do algodão não tratado (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 30.** Imagens de AFM do algodão tratado com plasma de HMDSO (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 31.** Imagens de AFM do algodão tratado com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 32.** Imagens de AFM do algodão o tratado com plasma de CO<sub>2</sub> (a) topografia (b) contraste de fases

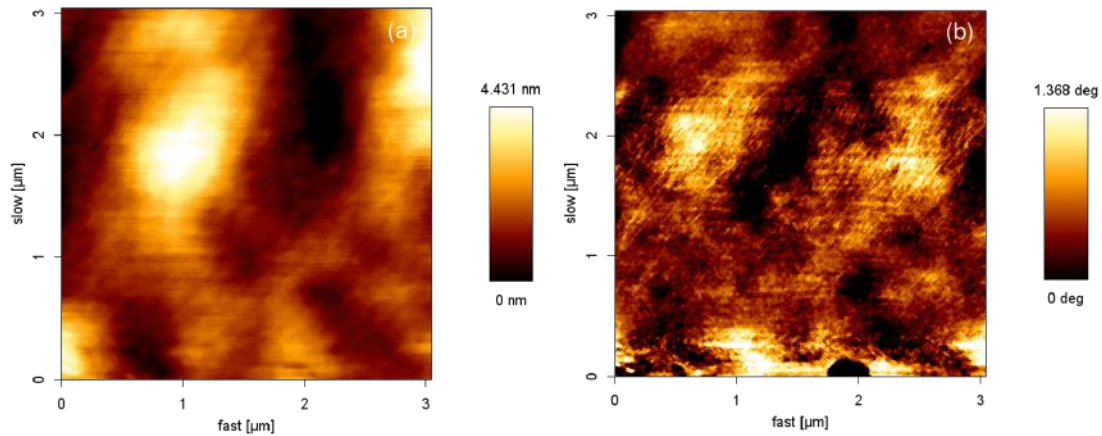
Na figura 30 encontram-se as imagens referentes ao tratamento do algodão com plasma de HMDSO, ao avaliar a imagem de topografia (a), observou-se que este tratamento modificou de forma considerável a topografia da superfície do tecido, onde foi possível observar que houve revestimento do tecido por pequenos grânulos aglomerados. Na imagem de contraste de fases (b) também foi possível observar grânulos mais macios aglomerados com alguns grãos menores e mais rígidos dispersos sobre eles. A presença de grãos com fases distintas é devida à variação na composição química das partículas formadas no rearranjo dos radicais gerados pelo plasma.

Na figura 31 encontram-se as imagens referentes ao tratamento do algodão com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, ao avaliar a imagem de topografia (a), observou-se que esta foi modificada pelo tratamento de forma considerável, uma vez que foram observados a formação de aglomerados de grânulos. Já na imagem de contraste de fases (b) observou-se a presença de partículas mais macias, bem como de partículas mais rígidas. Como explicado anteriormente, essa diferença de fases é devido à variação na composição química das partículas formadas no rearranjo dos radicais gerados pelo plasma.

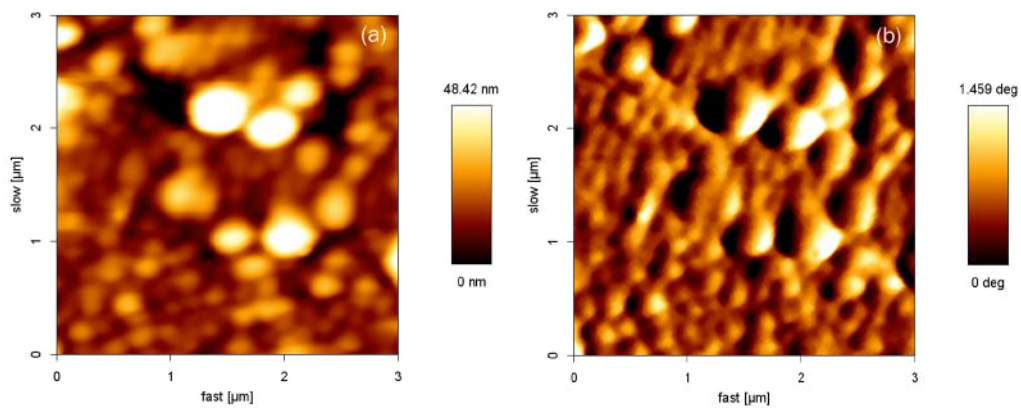
Na figura 32 encontram-se as imagens referentes ao tratamento do algodão com plasma de CO<sub>2</sub>, ao avaliar a imagem de topografia (a), observou-se que o tratamento modificou de forma considerável a topografia da superfície do tecido, essa diferença é devida à presença do que aparente ser pequenos grãos. E ao avaliar a imagem de contraste de fases (b) é possível verificar que na verdade, neste caso não houve a

formação de um filme, mas sim o desgaste da superfície, corroborando os resultados obtidos no MEV para esse tratamento em especial.

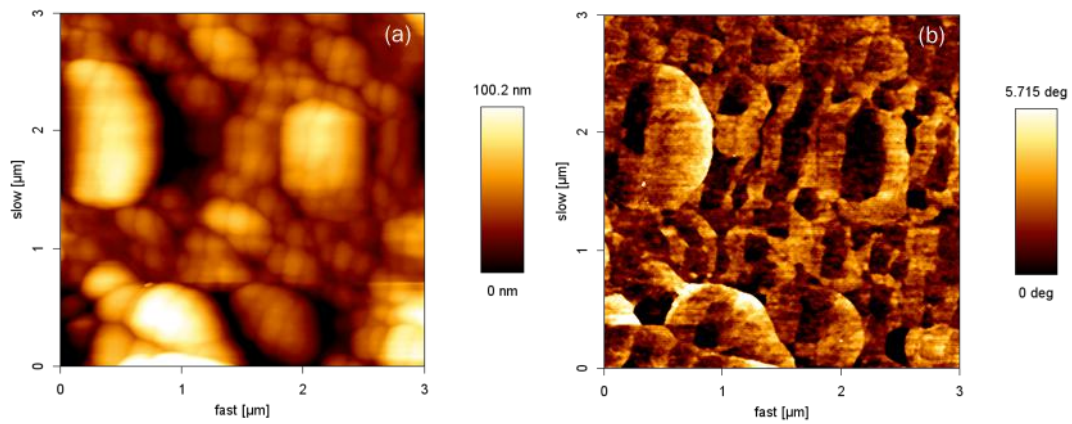
Nas figuras 33, 34, 35 e 36 encontram-se as imagens de AFM dos tecidos de algodão com poliéster não tratado, tratado com plasma HMDSO, tratado com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> e tratado com plasma de CO<sub>2</sub>, respectivamente.



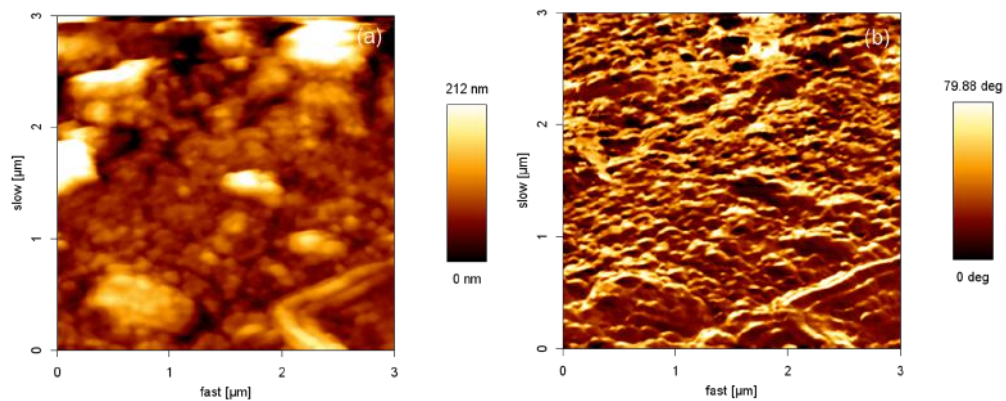
**Figura 33.** Imagens de AFM do algodão com poliéster não tratado (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 34.** Imagens de AFM do algodão com poliéster tratado com plasma de HMDSO (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 35.** Imagens de AFM do algodão com poliéster tratado com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 36.** Imagens de AFM do algodão com poliéster tratado com plasma de CO<sub>2</sub> (a) topografia (b) contraste de fases

Na figura 34 encontram-se as imagens referentes ao tratamento do algodão com poliéster por plasma de HMDSO, ao avaliar a imagem de topografia (a), observou-se um fato interessante, no tecido de poliéster esse tratamento originou partículas menores e no tecido de algodão partículas maiores, nesse tecido em especial, por ser uma mistura de poliéster e algodão, gerou os dois tamanhos de partícula, indicando que a natureza do tecido influencia no tamanho da partícula, onde o tecido natural originou partículas maiores e o tecido sintético, partículas menores. Uma hipótese para esse aumento no tamanho de partículas quando o tecido é natural, é que por ele ter em sua composição majoritariamente celulose, cuja estrutura apresenta ramificações com grupos —OH, pode ocorrer um desbaste da superfície do tecido, liberando esses grupos e consequentemente aumentando o teor de oxigênio no reator, e com isso há uma saturação na fragmentação do HMDSO, gerando radicais maiores e consequentemente



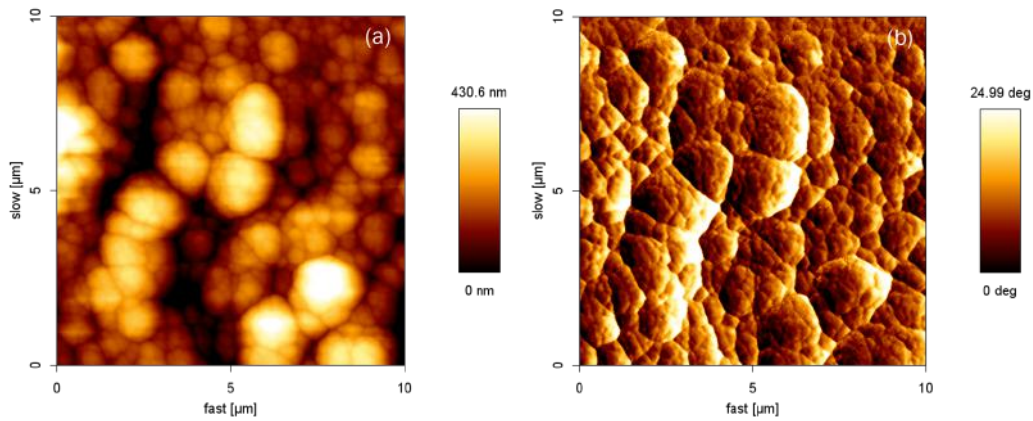
partículas maiores [24]. Já na imagem de contraste de fases (b) foi possível observar a presença de um leve contraste de fases, com algumas partículas mais macias e outras mais rígidas e menores. A presença de grãos com fases distintas é devida à variação na composição química das partículas formadas no rearranjo dos radicais gerados pelo plasma.

Na figura 35 encontram-se as imagens referentes ao tratamento do algodão com poliéster por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, e ao avaliar a imagem de topografia (a), observou-se que esta foi modificada pelo tratamento de forma considerável, uma vez que foi observada a formação de grânulos com tamanhos distintos e alguns aglomerados desses grãos. A diferença no tamanho das partículas geradas foi explicada anteriormente, é devida ao teor de oxigênio no reator durante a polimerização dos radicais, neste caso, existe a liberação dos grupos —OH, provindas da celulose do algodão, o qual também faz parte da composição do tecido. Já na imagem de contraste de fases (b) observou-se a presença de partículas com rigidez distintas, como explicado anteriormente, isso ocorre devido à variação na composição química das partículas formadas no rearranjo dos radicais gerados pelo plasma.

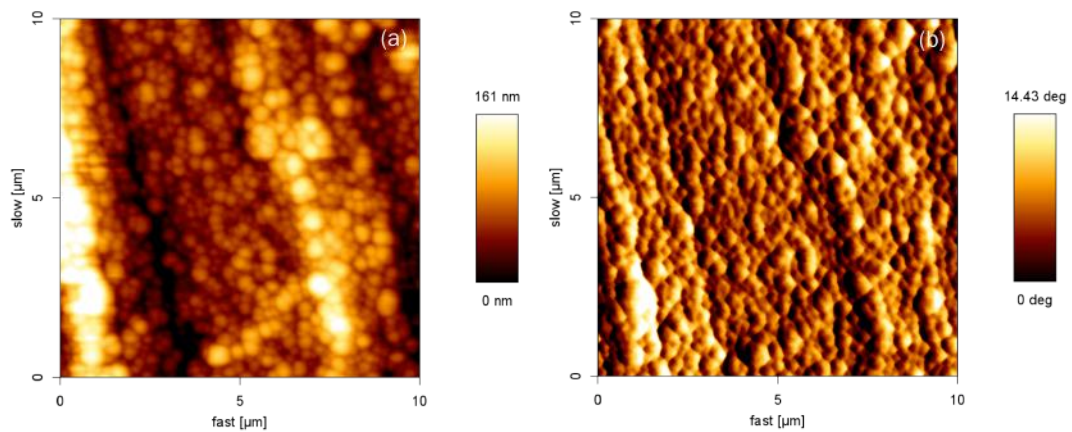
Na figura 36 encontram-se as imagens referentes ao tratamento do algodão com poliéster por plasma de CO<sub>2</sub>, ao avaliar a imagem de topografia (a), observou-se que o tratamento modificou de forma considerável a topografia da superfície do tecido, essa diferença é devida à presença do que aparente ser pequenos grãos. E ao avaliar a imagem de contraste de fases (b) é possível verificar que houve a formação de um filme com uma fase.

A fim de verificar a morfologia dos filmes obtidos, sem interferentes, ou seja, em matrizes lisas e não reativas, realizou-se a o tratamento por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> em amostras de alumínio e silício, as imagens de AFM dessas amostras foram geradas e encontram-se nas figuras 37, 38, 39 e 40.

Nas figuras 37 e 38 encontram-se as imagens referentes ao alumínio tratado por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, respectivamente.



**Figura 37.** Imagens de AFM do alumínio tratado com plasma de HMDSO (a) topografia (b) contraste de fases

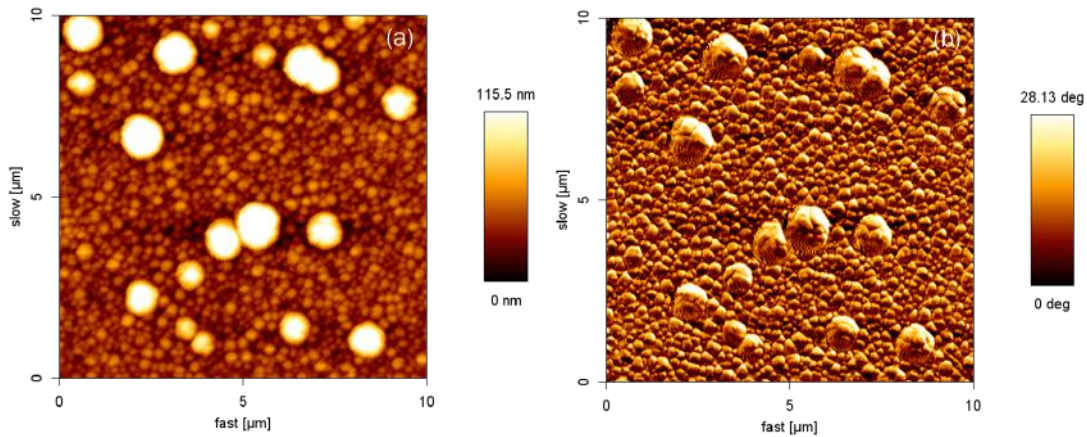


**Figura 38.** Imagens de AFM do alumínio tratado com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (a) topografia (b) contraste de fases

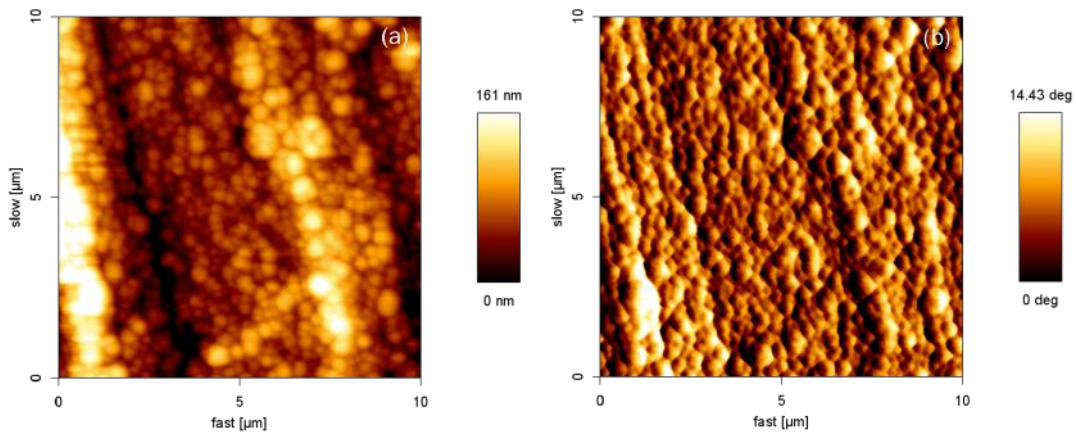
Na figura 37 (a), a imagem de topografia, é possível observar que o tratamento por plasma de HMDSO em alumínio gerou grânulos de tamanhos distintos e que esses grânulos aglomeraram-se formando, majoritariamente, estruturas globulares. A partir da imagem de contraste de fases, na figura 37(b), verificou -se que as estruturas formadas possuem regiões mais macias e outras regiões mais rígidas. Já na figura 38(a) referente à topografia, verificou-se que o tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> também gerou partículas granulares, no entanto, os grânulos organizaram-se de maneira mais homogênea, com poucas regiões de aglomerados. A partir da figura 38 (b), na imagem de contraste de fases, foi possível observar a presença de partículas mais rígidas e mais macias também. A partir das imagens obtidas, verifica-se que o tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> originou partículas menores,

que o tratamento por plasma de HMDSO puro. Neste caso, como o substrato tratado é inerte e inorgânico, ele não possui influência no tamanho da partícula gerada, o que vai ditar o tamanho da partícula é o plasma gerado a partir dos gases precursores, e como explicado anteriormente, a presença de CO<sub>2</sub> na câmara de reação acaba reduzindo a concentração de HMDSO no sistema, e conseqüentemente, a energia por molécula de HMDSO é aumentada, o que leva a um maior grau de decomposição dessa molécula, esse fenômeno, além de reduzir o teor de carbono do filme formado, também origina partículas menores.

Nas figuras 39 e 40 encontram-se as imagens referentes às placas de silício tratadas por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, respectivamente.



**Figura 39.** Imagens de AFM do silício tratado com plasma de HMDSO (a) topografia (b) contraste de fases



**Figura 40.** Imagens de AFM do silício tratado com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (a) topografia (b) contraste de fases

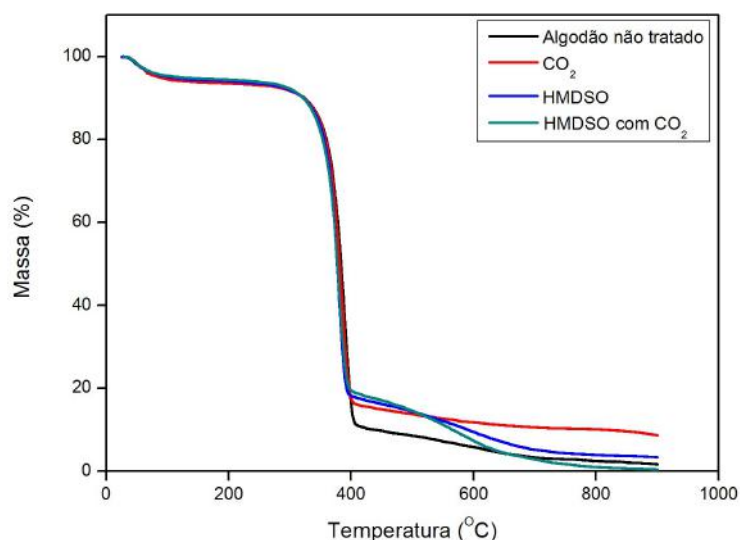
Na figura 39(a), encontra-se a imagem de topografia, e através dela é possível observar que o tratamento por plasma de HMDSO em silício gerou grânulos de

tamanhos distintos, com alguns grânulos maiores, destacando-se dos demais, e a partir da imagem de contraste de fases. Na figura 39(b), verificou-se a presença de uma fase homogênea, e os grãos maiores apresentaram regiões mais macias. Já na figura 40(a) referente à topografia, verificou-se que o tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> também gerou partículas granulares, no entanto, os grânulos aparentaram dimensão homogênea, com poucas regiões de aglomerados. E, a partir da figura 40 (b), na imagem de contraste de fases, foi possível observar a presença de partículas mais rígidas e mais macias também. As imagens indicam que, assim como no alumínio, o filme de HMDSO também gerou partículas maiores que o filme de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, e a explicação para tal observação encontra-se acima.

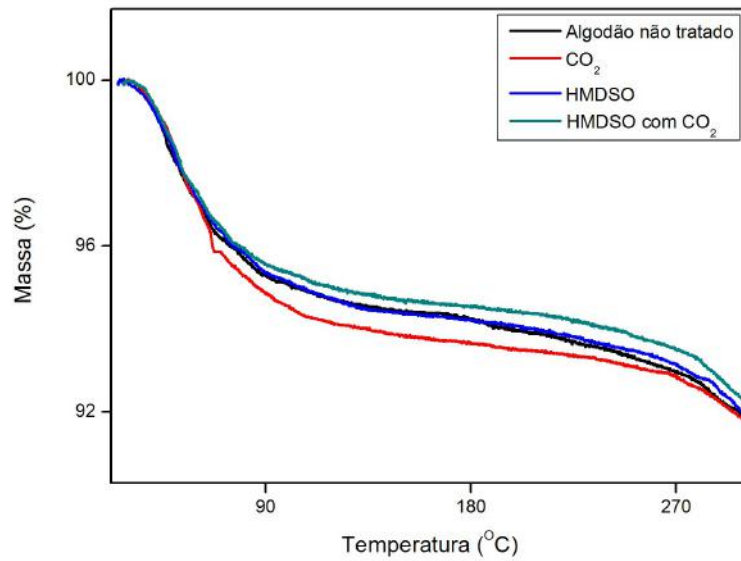
Vale ressaltar que as imagens de AFM foram condizentes com as imagens do MEV, e que a partir das microscopias constatou-se que a morfologia característica do filme gerado a partir do plasma de HMDSO, mesmo que misturado com outro gás, é caracterizada pela presença de estruturas globulares em dimensões nanométricas, entre 80nm e 200nm).

#### 4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

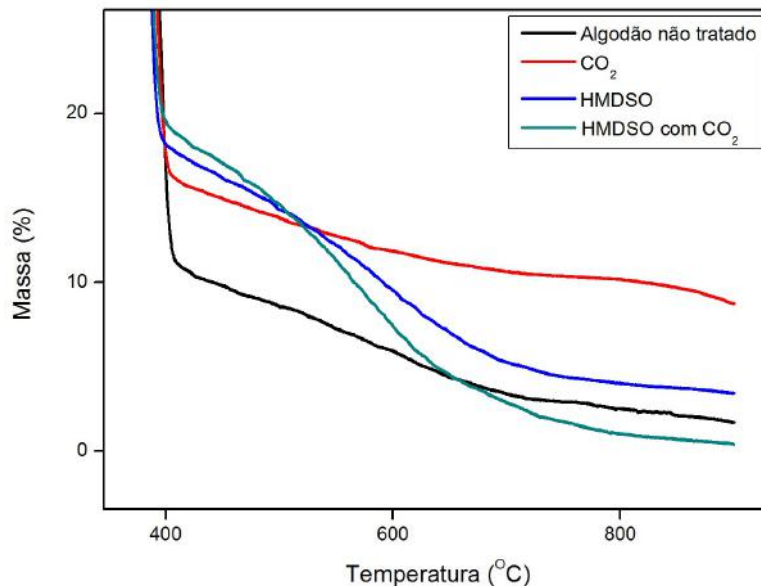
A seguir encontram-se os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de algodão (figura 41), e seus respectivos aumentos (figuras 42 e 43).



**Figura 41.** Comparação entre os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de algodão não tratado e tratados.



**Figura 42.** Região entre 25°C e 300°C da comparação entre os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de algodão não tratado e tratados.



**Figura 43.** Região entre 370°C e 900°C da comparação entre os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de algodão não tratado e tratados.

Na figura 43 encontram-se as curvas termogravimétricas das amostras de algodão não tratado (curva preta), algodão tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (curva vermelha), algodão tratado por plasma de HMDSO (curva azul) e algodão tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (curva verde), já as figuras 42 e 43 apresentam aumentos das regiões entre 25°C e 300°C e entre 370°C e 900°C, respectivamente.

Todas as curvas apresentam um evento no início da análise, com uma perda de aproximadamente 5% em massa até cerca de 90°C, referente à liberação de água,

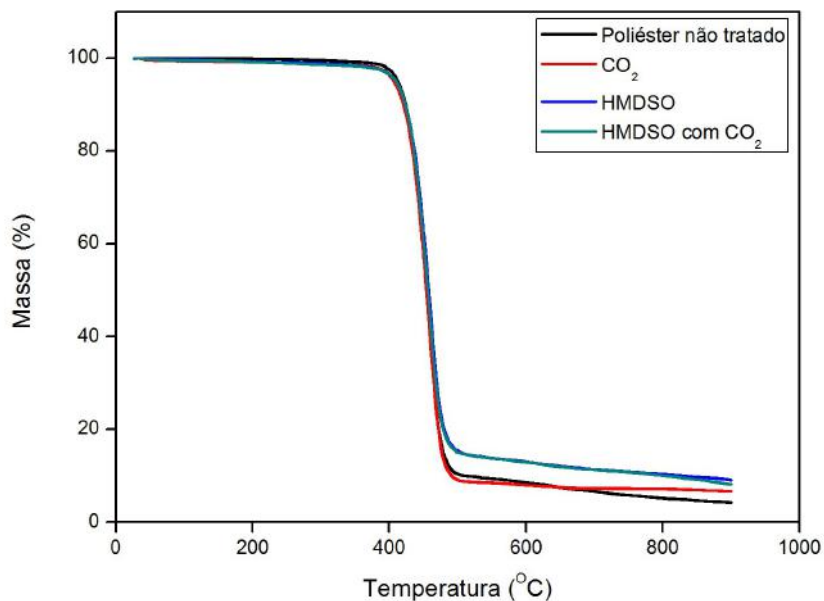
podendo ser visualizado com maior clareza na figura 42. A água eliminada nesse evento encontrava-se adsorvida na estrutura da celulose presente na composição do tecido.

O segundo evento térmico observado foi a degradação dos tecidos, que independente de terem sido submetidos à tratamento ou não, iniciou em aproximadamente 280°C, conforme mostrado com mais detalhe na figura 42. Os tecidos sofreram degradação destrutiva até cerca de 400°C conforme mostra a figura 43. Nesse evento, a principal diferença observada é no teor de massa consumido no processo de degradação, onde foram consumidos 84% em massa do algodão não tratado, enquanto que no algodão tratado por plasma de CO<sub>2</sub> a perda foi de 79% em massa, no algodão tratado por plasma de HMDSO a perda foi de 77% em massa e no algodão tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> a perda foi de 75% em massa, ou seja, no segundo evento térmico observou-se que os tratamentos levaram à um resíduo remanescente superior.

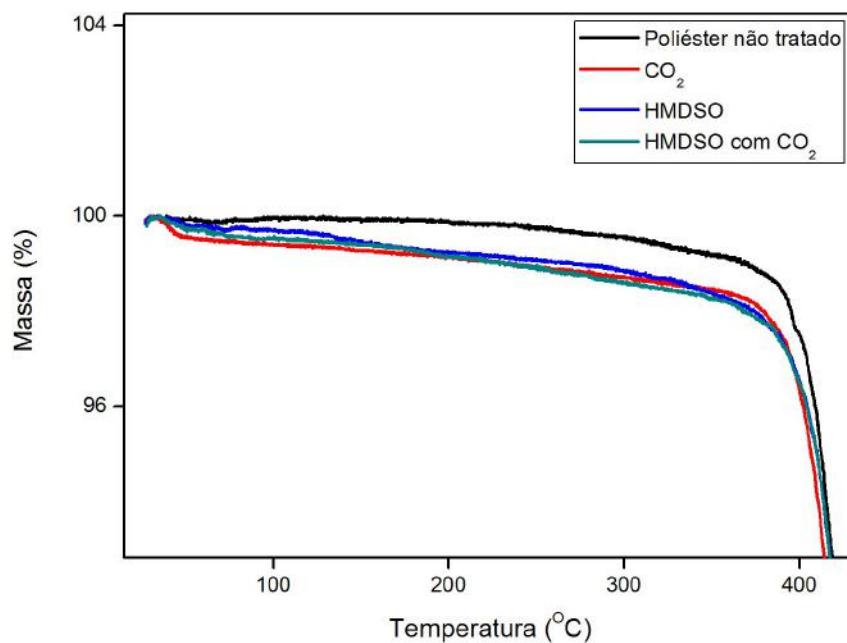
Esses resultados também mostram que a estabilidade térmica do tecido de algodão não é significativamente alterada após os tratamentos à plasma, uma vez que ao avaliar as  $T_{\text{onset}}$  em todos os tecidos (a temperatura de início de degradação obtida a partir do cruzamento da extrapolação das tangentes da temperatura inicial e das vibrações de flexão da curva), observou-se o mesmo valor, aproximadamente 355 °C.

Após alcançar 400°C, nos tecidos de algodão não tratado e tratado por plasma de CO<sub>2</sub> foi observado um comportamento similar, com uma perda de massa relativamente pequena conforme o avançar da taxa de aquecimento e ao comparar os resíduos remanescentes ao final da programação de temperatura, observa-se que o algodão tratado por plasma de CO<sub>2</sub> apresentou 5% em massa a mais que o algodão não tratado. Já os tecidos de algodão tratados por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, observou-se que entre 400°C e 630°C há uma massa remanescente superior à do tecido sem tratamento, e o mesmo é observado para o tecido tratado apenas com HMDSO até o final da rampa de aquecimento, apresentando 2% a mais em massa que o tecido sem tratamento, no entanto, o tecido tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, após os 630°C, mantém o processo de degradação até sofrer uma decomposição pirolítica completa, não apresentando massa remanescente.

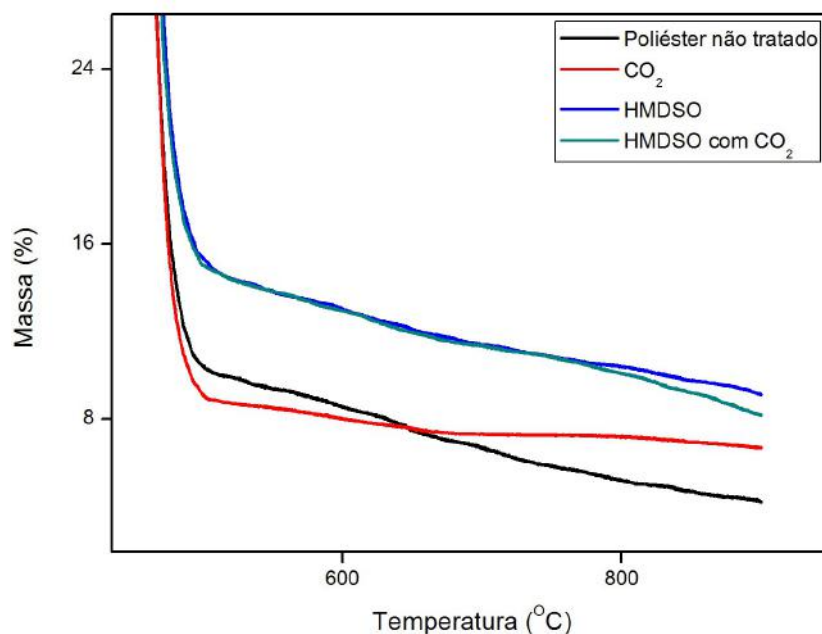
A seguir encontram-se os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de poliéster (figura 44), e seus respectivos aumentos (figuras 45 e 46).



**Figura 44.** Comparação entre os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de poliéster não tratado e tratados.



**Figura 45.** Região entre 25°C e 500°C da comparação entre os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de poliéster não tratado e tratados.



**Figura 46.** Região entre 400°C e 900°C da comparação entre os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de poliéster não tratado e tratados.

Na figura 44 encontram-se as curvas termogravimétricas das amostras de poliéster não tratado (curva preta), poliéster tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (curva vermelha), poliéster tratado por plasma de HMDSO (curva azul) e poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (curva verde), já as figuras 45 e 46 apresentam aumentos das regiões entre 25°C e 500°C e entre 400°C e 900°C, respectivamente.

Este é um tecido sintético e não possui celulose em sua composição, por isso não foi possível observar o evento referente à liberação de água como visto no tecido natural.

O primeiro evento térmico observado foi a degradação dos tecidos, e assim como no algodão, independente de terem sido submetidos a tratamento ou não, tiveram uma temperatura de degradação inicial próxima, neste caso em torno de 370°C, conforme mostrado com mais detalhe na figura 45. Os tecidos sofreram degradação destrutiva até cerca de 435°C conforme mostra a Figura 46. Nesse evento, observou-se os teores de massa consumidos no processo de degradação, onde foram consumidos 89% em massa do poliéster não tratado, enquanto que no poliéster tratado por plasma de CO<sub>2</sub> a perda foi de 90% em massa, no poliéster tratado por plasma de HMDSO a e no poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> a perda foi de 85% em massa, ou seja, neste evento observou-se que os tratamentos por plasma de de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> levaram à um resíduo remanescente superior ao poliéster sem

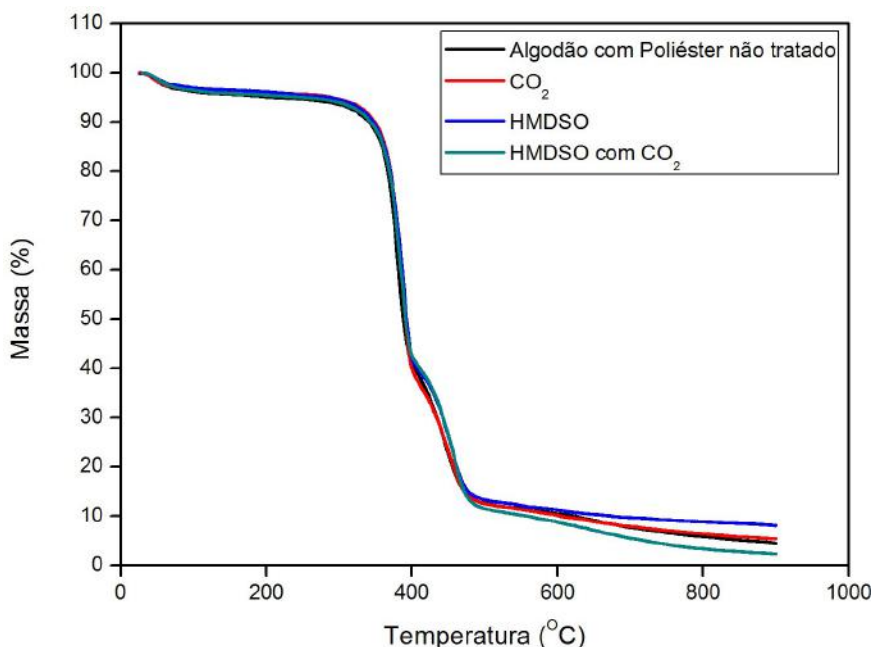


tratamento, e o tratamento por plasma de CO<sub>2</sub> levou à uma perda de 90% em massa, apenas 1% a mais que o tecido de poliéster não tratado.

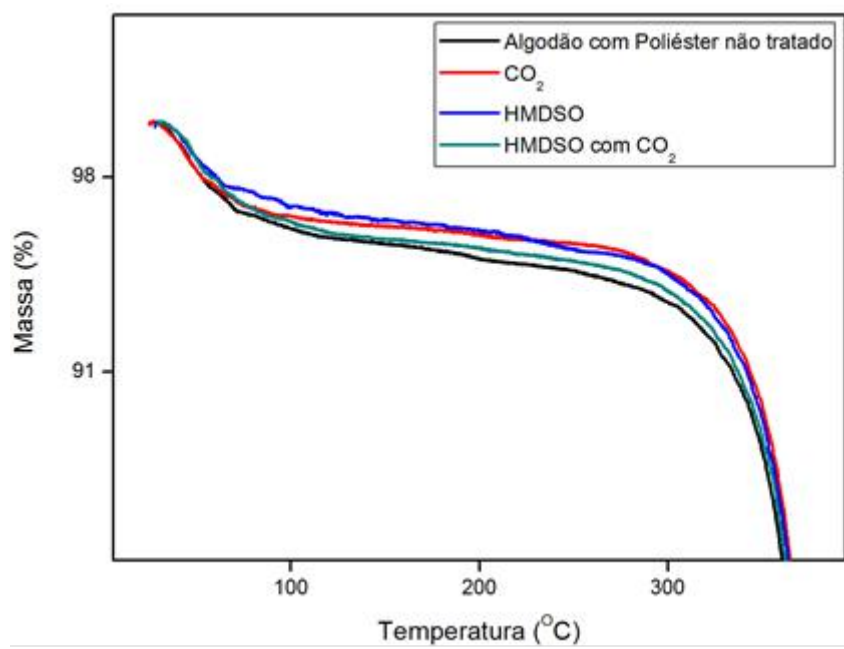
Esses resultados mostram que a estabilidade térmica do tecido de poliéster não é significativamente alterada após os tratamentos à plasma, uma vez que ao avaliar as T<sub>onset</sub> em todos os tecidos (a temperatura de início de degradação obtida a partir do cruzamento da extrapolação das tangentes da temperatura inicial e da inflexões de flexão da curva), observou-se o mesmo valor, aproximadamente 420°C.

Após alcançar 435°C, observou-se que todos os tecidos apresentaram perda de massa relativamente pequena conforme o avançar da taxa de aquecimento e ao comparar os resíduos remanescentes ao final da programação de temperatura, observa-se que o poliéster tratado por plasma de CO<sub>2</sub> apresentou 2,5% em massa a mais que o poliéster não tratado. Já os tecidos de poliéster tratados por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, apresentaram 5% e 4% em massa a mais que o poliéster não tratado, respectivamente.

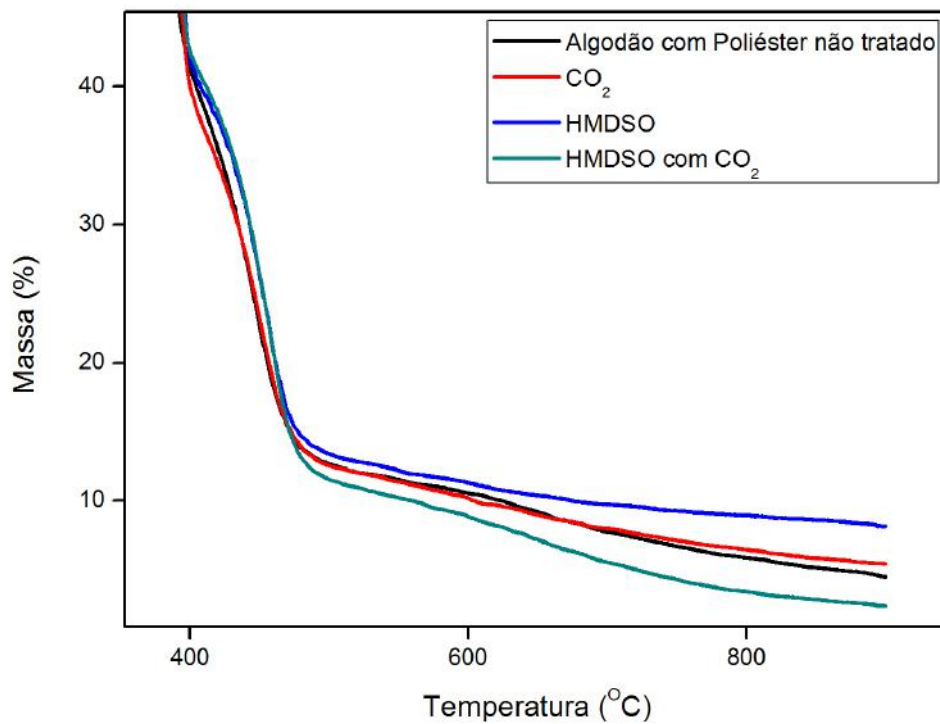
A seguir encontram-se os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de poliéster (figura 47), e seus respectivos aumentos (figuras 48 e 49).



**Figura 47.** Comparação entre os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de algodão com poliéster não tratado e tratados.



**Figura 48.** Região entre 25°C e 400°C da comparação entre os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de algodão com poliéster não tratado e tratados.



**Figura 49.** Região entre 355°C e 900°C da comparação entre os resultados das análises termogravimétricas dos tecidos de ao com poliéster não tratado e tratados.

Na figura 47 encontram-se as curvas termogravimétricas das amostras de algodão com poliéster não tratado (curva preta), algodão com poliéster tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (curva vermelha), algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO (curva azul) e algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (curva verde), já as figuras 48 e 49 apresentam aumentos das regiões entre 25°C e 400°C e entre 355°C e 900°C, respectivamente.

Na análise do tecido de algodão com poliéster observou-se que como no caso do algodão, todas as curvas apresentam um evento no início da análise, com uma perda de aproximadamente 4% em massa até cerca de 75°C, essa perda é referente à liberação de água, e pode ser visualizada com maior clareza na figura 48. Por ser um tecido misto, ele possui em sua composição não somente a parte sintética de poliéster, mas também a parte natural de algodão, portanto a água eliminada nesse evento encontrava-se adsorvida na estrutura da celulose presente no tecido, ou seja, justamente em sua parte natural.

O segundo evento térmico observado foi a degradação dos tecidos, que independente de terem sido submetidos à tratamento por plasma ou não, tiveram a temperatura de degradação inicial em aproximadamente 320°C, conforme mostrado com mais detalhe na figura 48. Os tecidos sofreram degradação destrutiva até cerca de 400°C conforme mostra a figura 49. Nesse evento, observou-se que teor de massa consumido no processo de degradação foi o mesmo tanto no tecido de algodão com poliéster não tratado, como nos tecidos de algodão com poliéster tratados por plasma de CO<sub>2</sub>, plasma de HMDSO e plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, tendo 40% em massa remanescentes após o processo de degradação em todos os casos.

Esses resultados também mostram que a estabilidade térmica do tecido de algodão com poliéster não é significativamente alterada após os tratamentos à plasma, uma vez que ao avaliar as  $T_{onset}$  em todos os tecidos (a temperatura de início de degradação obtida a partir do cruzamento da extrapolação das tangentes da temperatura inicial e da invibrações de flexão da curva), observou-se o mesmo valor, aproximadamente 360°C.

Entre 400°C e 460°C, notou-se que os tecidos de algodão com poliéster não tratado e tratados por plasma apresentaram comportamento similar, com uma perda de massa de aproximadamente 15%, no entanto observa-se também que, os tecidos tratados por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> apresentaram uma maior resistência na degradação, uma vez que há uma diferença de aproximadamente 10°C nesse processo de degradação.

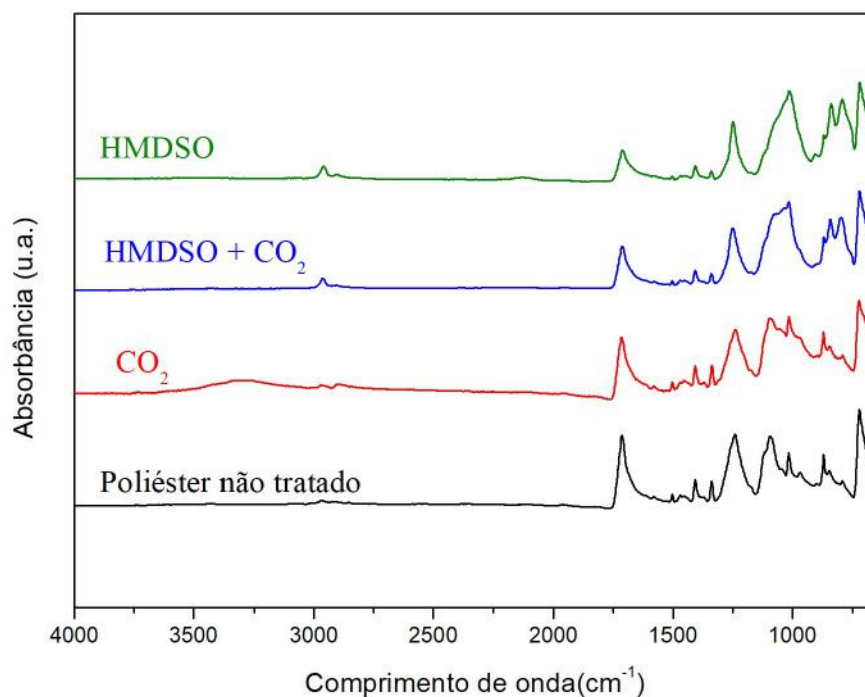
Ao comparar os resíduos remanescentes ao final da programação de temperatura, observa-se que o algodão não tratado apresentou 4% em massa. Já os tecidos de algodão com poliéster tratados por plasma de HMDSO e CO<sub>2</sub>, apresentaram 4% e 1,2% a mais em massa que o tecido sem tratamento, respectivamente. No entanto, o tecido tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, após os 630°C, mantém o processo de degradação até sofrer uma decomposição pirolítica quase completa, apresentado 1,2% de massa remanescente.

Uma observação interessante é que o tecido de algodão teve como temperatura mínima de degradação 280°C e o tecido de poliéster 370°C, já o tecido misto de algodão com poliéster teve como temperatura mínima de degradação 320°C, esse valor é bem razoável, uma vez que ele está bem próximo à média das outras temperaturas (325°C), e como dito anteriormente, o tecido misto é composto por 50% algodão e 50% poliéster.

#### **4.6. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

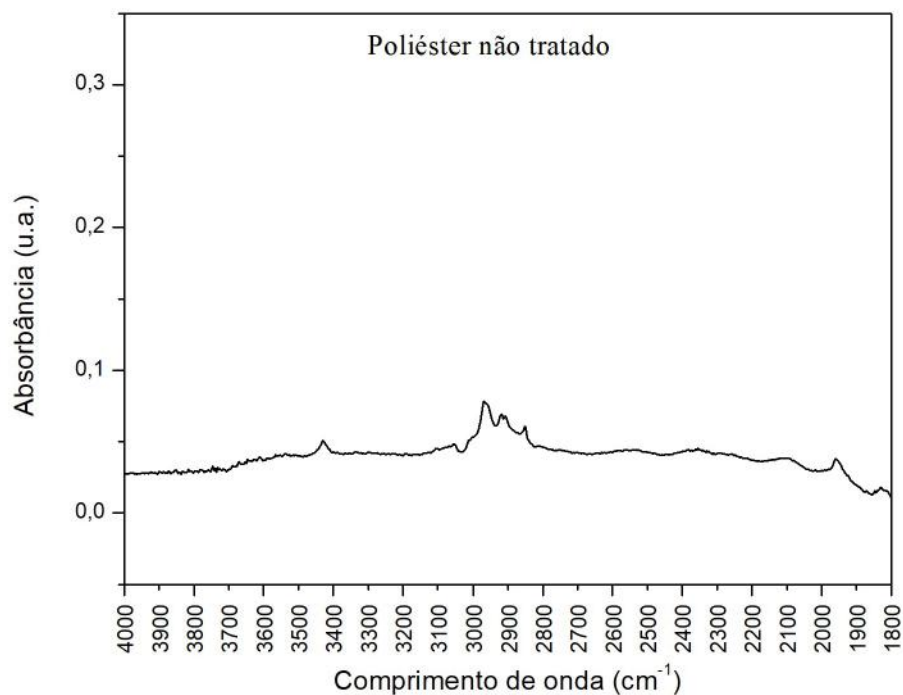
##### **4.6.1. Espectros do tecido de poliéster**

A figura 50 apresenta os espectros de FTIR do tecido de poliéster não tratado (em **preto**), tratado por plasmas de CO<sub>2</sub> (em **vermelho**), tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (em **azul**) e tratado por plasma de HMDSO (em **verde**).

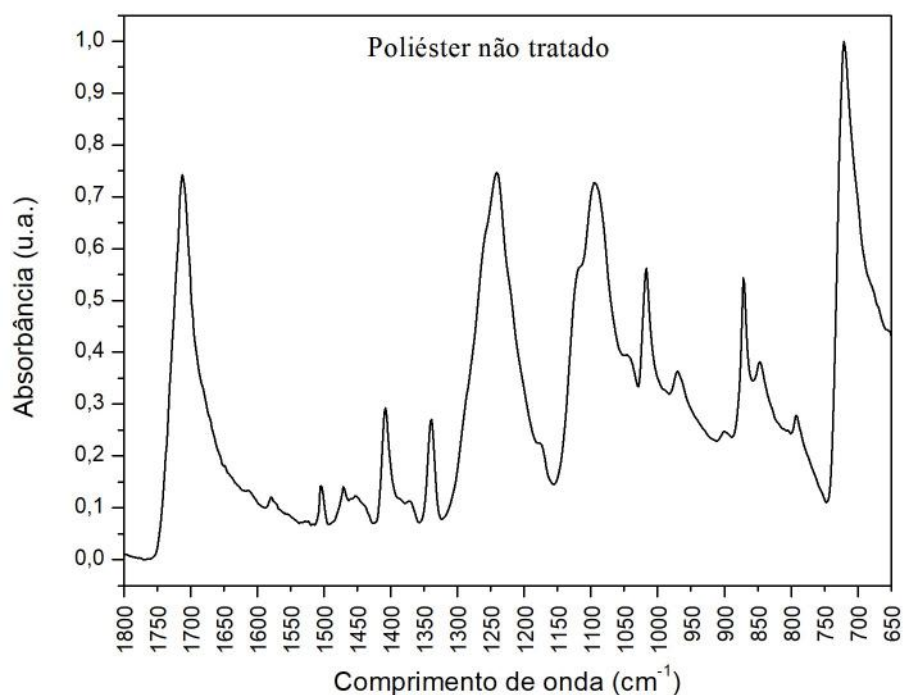


**Figura 50.** Espectro de FTIR do tecido poliéster não tratado, tratado por plasma de CO<sub>2</sub>, plasma de HMDSO com CO<sub>2</sub> e somente com plasma de HMDSO

Os espectros indicam que houve pequena modificação da superfície após o tratamento com plasma de CO<sub>2</sub> e modificação mais acentuada das superfícies após os tratamentos envolvendo HMDSO. Diante disso, realizou-se uma avaliação minuciosa dos espectros, onde identificou-se as bandas presentes nos espectros, bem como suas respectivas designações (tabela 3).



**Figura 51.** Região do espectro do tecido de poliéster não tratado entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$



**Figura 52.** Região do espectro do tecido de poliéster não tratado entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{ cm}^{-1}$

No espectro do poliéster não tratado (espectro em **preto** na figura 50 e seus respectivos aumentos nas figuras 51 e 52), observou-se a presença de bandas não muito intensas em  $2967\text{ cm}^{-1}$ ,  $2918\text{ cm}^{-1}$ ,  $2907\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , relativas as vibrações de estiramento assimétrico de grupos  $\text{CH}_3$  [25][26][27], vibrações de estiramento

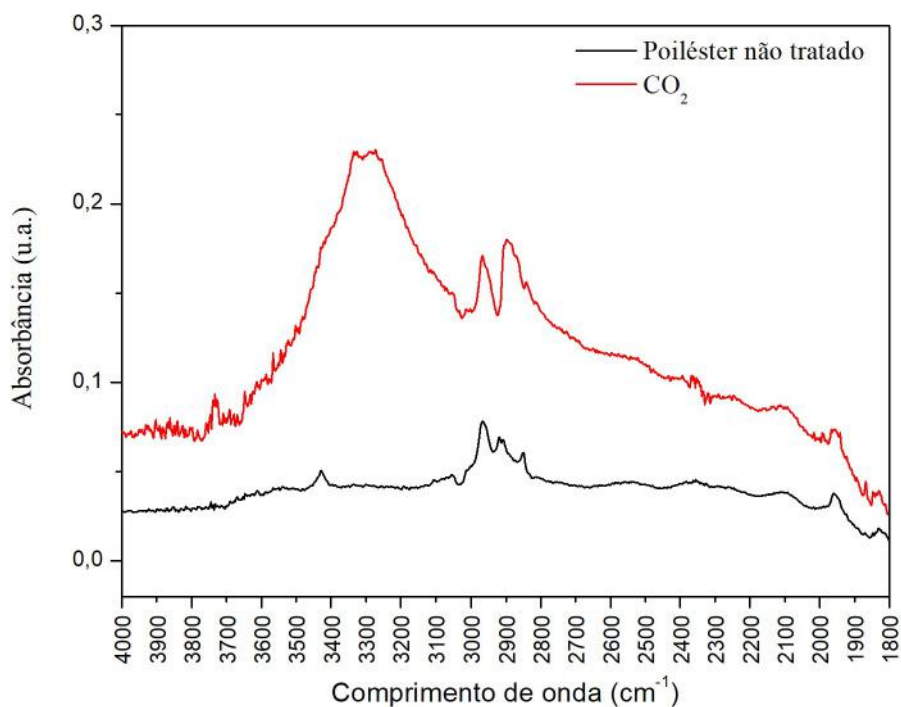
assimétrico de grupos  $\text{CH}_2$  [25][28][29] e vibrações de estiramento da ligação C–H [25] [27] , respectivamente. Em  $1712\text{ cm}^{-1}$  observou-se uma banda com intensidade considerável, ela é uma banda característica do poliéster e indica conjugações das ligações C=O com as ligações C=C do anel [25] [27], em sua cauda observou-se uma banda em  $1578\text{ cm}^{-1}$  com baixa intensidade, essa banda refere-se ao estiramento das ligações C=O [30].

Na região de impressão digital ( $800 - 1500\text{ cm}^{-1}$ ) observou-se a presença de bandas intensas em  $1241\text{ cm}^{-1}$ ,  $1093\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de estiramento das ligações C–O [25] [31], na cauda da banda em  $1093\text{ cm}^{-1}$  é possível observar uma banda de menor intensidade em  $1042\text{ cm}^{-1}$ , ela também refere-se às vibrações de estiramento das ligações C–O [25]. Além da cauda , a banda em  $1093\text{ cm}^{-1}$  também apresentou em seu ombro uma banda de menor intensidade em  $1118\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de flexão das ligações C-H no plano do anel [32].

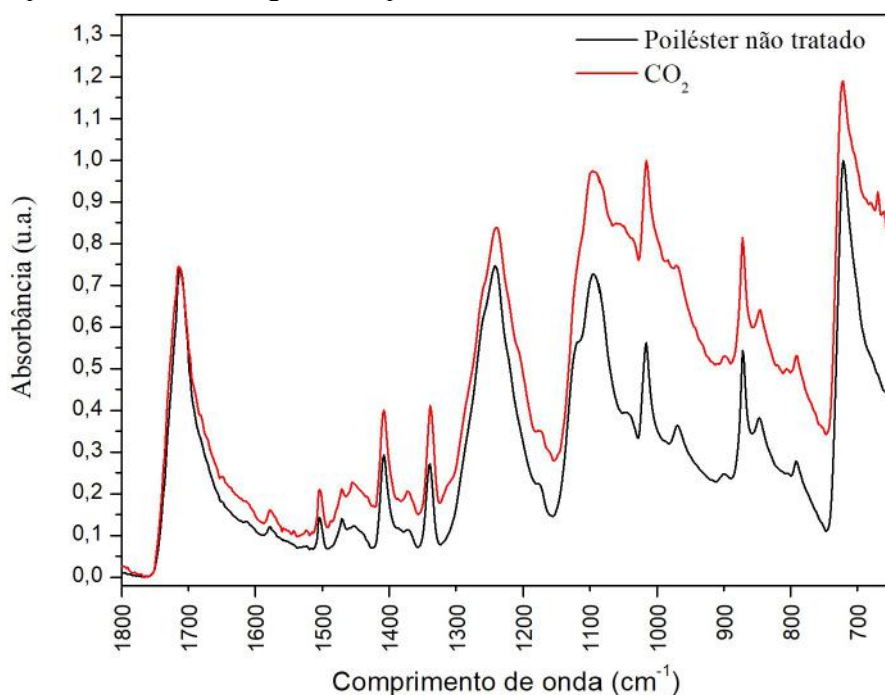
Ainda na região de impressão digital em  $1408\text{ cm}^{-1}$  verifica-se uma banda de média intensidade, referente a vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_2$  [33], na cauda dessa banda, em  $1371\text{ cm}^{-1}$  nota-se a presença de uma banda de baixa intensidade devido à deformação angular das ligações CH do anel [34], além dessa banda, observou-se também bandas de média intensidade em  $1338\text{ cm}^{-1}$ ,  $1016\text{ cm}^{-1}$  e  $872\text{ cm}^{-1}$ , referentes a vibrações de flexão do grupo CH [35], vibrações das ligações C–H no plano do anel [25] [31] e vibrações das ligações C–H do anel [25] [36], respectivamente.

Além das bandas acima citadas, na região de impressão digital também é possível identificar bandas de baixa intensidade em  $1504\text{ cm}^{-1}$ ,  $969\text{ cm}^{-1}$  e  $846\text{ cm}^{-1}$ , referentes a vibrações de estiramento C–H do anel [37], vibrações de estiramento C–H fora do plano do anel [38] e a rotação de grupos  $\text{CH}_2$  [39], respectivamente. Além dessas há também uma banda em  $1471\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em sua cauda  $1453\text{ cm}^{-1}$  , referentes as vibrações de estiramento C=C do anel [25] e a vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  [40], respectivamente.

Na região com frequências mais baixas encontram-se duas bandas, uma de baixa intensidade em  $792\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de balanço C–H [41] e outra de alta intensidade em  $721\text{ cm}^{-1}$  devido as vibrações de rotação  $\text{CH}_2$  [25] .



**Figura 53.** Comparação entre os espectros do tecido de poliéster não tratado e tratado por plasma de CO<sub>2</sub> na região do espectro do tecido entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 1800 cm<sup>-1</sup>



**Figura 54.** Comparação entre os espectros do tecido de poliéster não tratado e tratado por plasma de CO<sub>2</sub> na região do espectro do tecido entre 1800 cm<sup>-1</sup> e 650 cm<sup>-1</sup>

O espectro do poliéster tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (espectro em vermelho na figura 50 e seus respectivos aumentos, comparados ao tecido não tratado, nas figuras 53 e 54) apresentou diferenças sutis quando comparado com o espectro do poliéster sem



tratamento (espectro em preto na figura 50), um deles foi a redução em 16% na intensidade da banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$ .

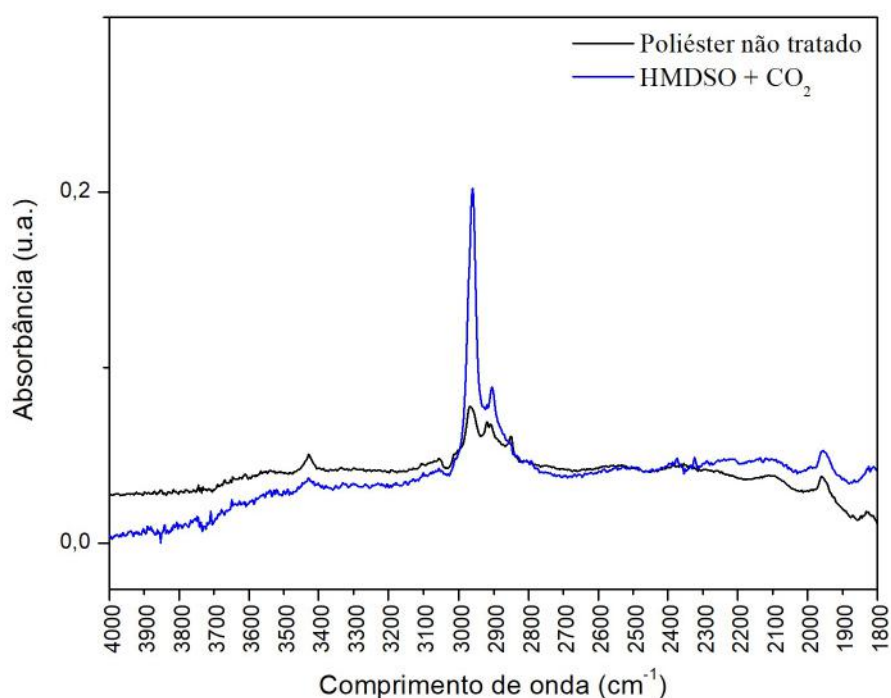
A banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$ , por ser uma banda característica do poliéster é considerada um bom parâmetro de comparação na avaliação dos espectros, diante disso, realizou-se a multiplicação de todo o espectro do poliéster tratado por plasma de  $\text{CO}_2$ , de modo que a banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  tivesse a mesma intensidade que no espectro do poliéster sem tratamento no intuito de verificar as modificações químicas causadas na superfície do tecido após o tratamento.

Ao avaliar o espectro do poliéster tratado por plasma de  $\text{CO}_2$  notou-se o surgimento de bandas em  $3333\text{ cm}^{-1}$  e  $3277\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações das ligações O–H [25], além dessas, observou-se também o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em  $2896\text{ cm}^{-1}$ , referente a vibrações de estiramento simétrico de grupos  $\text{CH}_3$  [42], também notou-se o aparecimento de uma banda de baixa intensidade na cauda da banda de  $1093\text{ cm}^{-1}$ , essa nova banda foi observada em  $1053\text{ cm}^{-1}$ , e é referente as vibrações de estiramento da ligação C–O [43] e o desaparecimento da banda em  $1118\text{ cm}^{-1}$  relativa ao vibrações de flexão das ligações C–H no plano do anel [32].

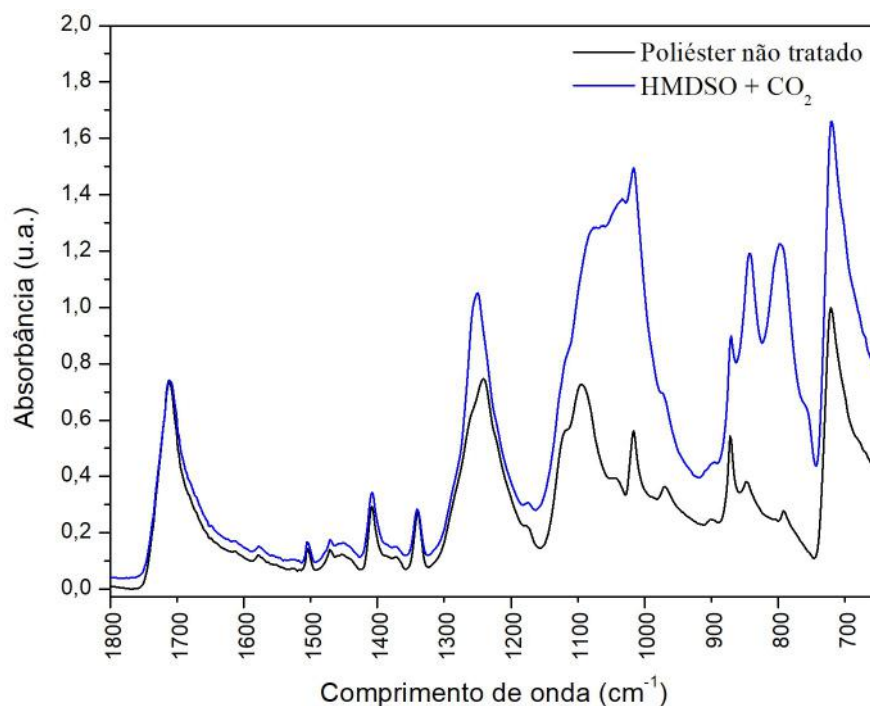
Outras mudanças visualizadas foram a diminuição de intensidade em 80% da banda  $969\text{ cm}^{-1}$  e em 6% da banda  $721\text{ cm}^{-1}$ , relativas às vibrações de estiramento C–H fora do plano do anel [38] e vibrações de rotação  $\text{CH}_2$  [25], respectivamente. Na cauda da banda em  $721\text{ cm}^{-1}$  observou-se a presença de uma banda relativa à deformação C=O fora do plano [44]. Além disso, observou-se o aumento de intensidade em 42% da banda em  $1504\text{ cm}^{-1}$  relativa às vibrações de estiramento C–H do anel [37], a redução da intensidade em 16% da banda em  $1471\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada às vibrações de estiramento C=C do anel [25], o aumento da intensidade em 275% da banda em  $1453\text{ cm}^{-1}$  que é devida às vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  [40], aumento em 300% da banda em  $1371\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada com vibrações de flexão do grupo CH [35] e aumento de 18% na banda em  $792\text{ cm}^{-1}$ , que é relativa às vibrações de balanço C–H [41].

Também notou-se um aumento de intensidade em 31% da banda  $1338\text{ cm}^{-1}$  e em 20% da banda  $1093\text{ cm}^{-1}$ , relativos ao vibrações de flexão do grupo CH [35] e vibrações de estiramento C–O [25]. Outra diferença observada foi o surgimento de uma banda em  $1035\text{ cm}^{-1}$ , de alta intensidade, também referentes às vibrações de estiramento C–O [37].

Avaliando-se então todas as modificações observadas para o espectro do tecido após o tratamento por plasma de  $\text{CO}_2$ , é possível argumentar que houve o aumento na intensidade das vibrações das ligações C–O e  $\text{CH}_x$ . Essas bandas são provenientes do tratamento a plasma, que possivelmente gerou um filme sobre a superfície do tecido. Também foi possível notar a diminuição na intensidade da banda relativa às vibrações das conjugações das ligações C=O com as ligações C=C do anel, que é típica do poliéster, corroborando assim, que houve deposição de um filme. Além disso, verificou-se também o aparecimento de grupos OH, relativos à água, levando a crer que o filme formado possui características hidrofílicas. Esses resultados corroboram com as microscopias de AFM e MEV e também com o resultado visto na análise do ângulo de contato referentes a essa amostra. Vale ressaltar que o FTIR é uma técnica de análise superficial, e o fato da banda típica do poliéster ter tido sua intensidade diminuída não indica que essas ligações foram quebradas, mas sim que houve o recobrimento do tecido por um filme fino.



**Figura 55.** Comparação entre os espectros do tecido de poliéster não tratado e tratado por plasma de HMDSO com  $\text{CO}_2$  na região do espectro do tecido entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$



**Figura 56.** Comparação entre os espectros do tecido de poliéster não tratado e tratado por plasma de HMDSO com CO<sub>2</sub> na região do espectro do tecido entre 1800 cm<sup>-1</sup> e 650 cm<sup>-1</sup>

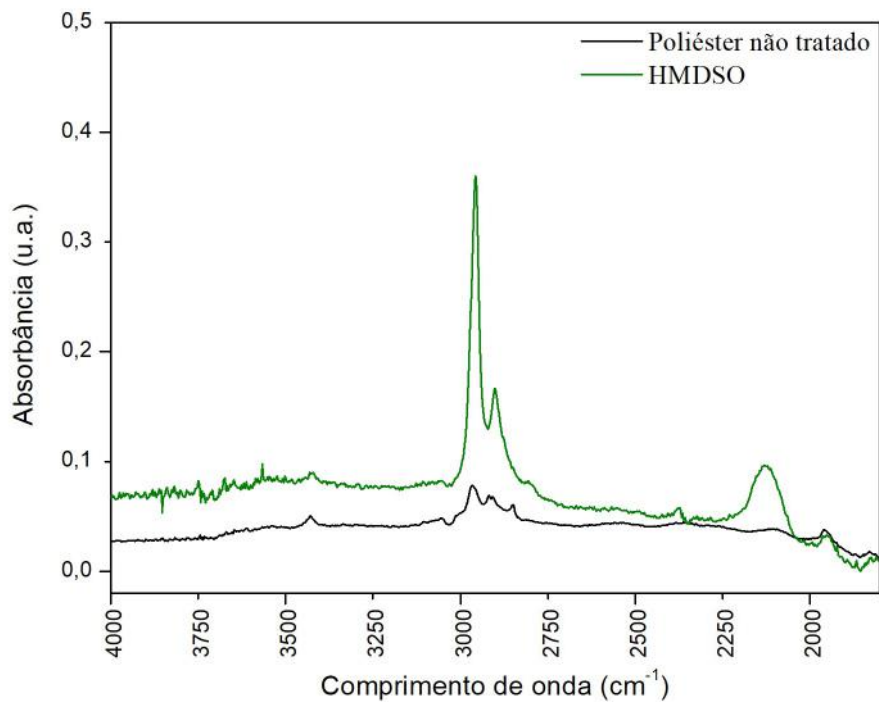
O espectro do tecido de poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (espectro em **azul** na figura 50 e seus respectivos aumentos, comparados ao tecido não tratado, nas figuras 55 e 56) apresentou algumas diferenças consideráveis ao ser comparado com o espectro do tecido de poliéster sem tratamento, como por exemplo, a redução na intensidade em 44,16% da banda em 1712 cm<sup>-1</sup>.

Como dito anteriormente, a banda em 1712 cm<sup>-1</sup>, por ser uma banda característica do poliéster é considerada um bom parâmetro de comparação, então realizou-se a multiplicação de todo o espectro do poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, de modo que a banda em 1712 cm<sup>-1</sup> tivesse a mesma intensidade nos dois espectros para facilitar a avaliação das modificações químicas causadas na superfície do tecido após o tratamento.

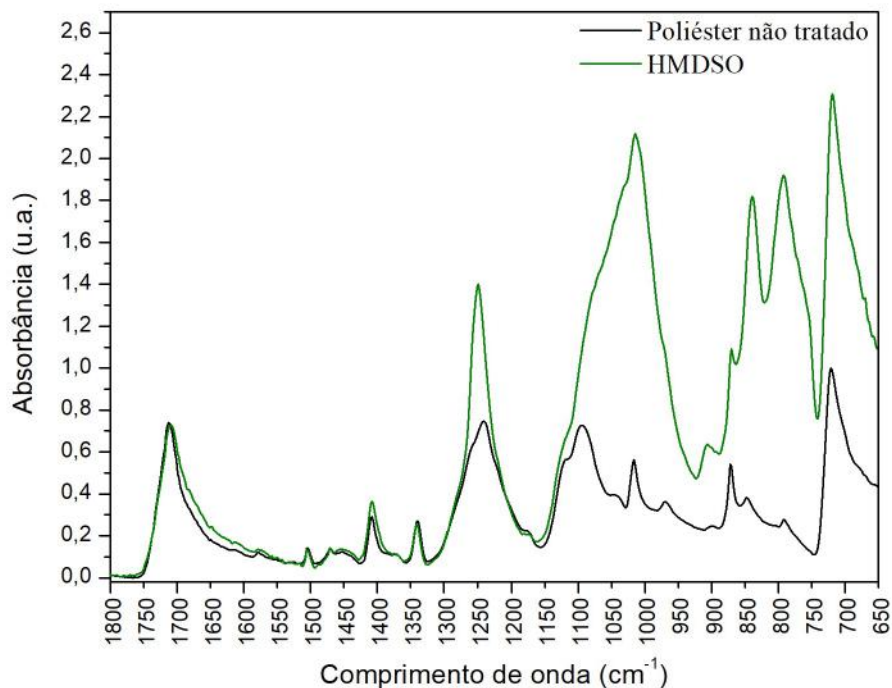
No espectro do tecido tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> observou-se o surgimento de duas novas bandas, uma em 2961 cm<sup>-1</sup> e a outra em 2904 cm<sup>-1</sup>, ambas relativas ao estiramento simétrico de CH<sub>3</sub> em Si-CH<sub>3</sub> [45] [46]. Na região entre 1500 cm<sup>-1</sup> e 1300 cm<sup>-1</sup>, não foi observada nenhuma modificação, no entanto entre 1300 cm<sup>-1</sup> e 650 cm<sup>-1</sup>, modificações mais acentuadas foram observadas. Nessa região do espectro surgiu uma banda com média intensidade, em 1250 cm<sup>-1</sup>, relacionada a vibrações de flexão assimétricas de Si-CH<sub>3</sub> em Si(CH<sub>3</sub>) [22].

Outra mudança observada foi a diminuição da intensidade em 10%, da banda  $1118\text{ cm}^{-1}$ , que é referente às vibrações de flexão das ligações C-H no plano do anel. Além dessa, também se notou o aumento das intensidades das bandas  $1016\text{ cm}^{-1}$  e  $969\text{ cm}^{-1}$  em 245% e 72%, respectivamente. Essas bandas são relativas às vibrações das ligações C-H no plano do anel [25] [31] e das vibrações das ligações C-H do anel [38]. Nessa mesma região observou-se o surgimento das bandas em  $1071\text{ cm}^{-1}$  e  $1035\text{ cm}^{-1}$ , ambas com intensidades altas, tais bandas referem-se a vibrações de estiramento Si-O em Si-O-Si [22] e vibrações de estiramento C-O [43], respectivamente. Observou-se também o surgimento de novas bandas com alta intensidade, uma em  $840\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $794\text{ cm}^{-1}$ , referentes às vibrações de rotação do grupo  $\text{CH}_3$  e vibrações de estiramento Si-C em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  e em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , respectivamente [47]. Outra banda que apareceu no espectro foi a banda  $754\text{ cm}^{-1}$ , de média intensidade, relativa às vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [23]. A banda  $721\text{ cm}^{-1}$ , relativa às vibrações de flexão  $\text{CH}_2$  [25], teve sua intensidade aumentada em 36%.

As avaliações feitas no espectro do tecido poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$  revelam a presença de novas bandas referentes a grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ,  $x = 1, 2$  e  $3$ , bem como de grupos Si-O-Si, indicando que houve a deposição do filme à base de silício e que os grupos depositados não são muito extensos devido à presença considerável de grupos terminais  $\text{CH}_3$ . A redução na intensidade da banda  $1712\text{ cm}^{-1}$  não necessariamente indica que houve quebra na ligação C=O, característica do poliéster, mas sim que o filme recobriu o tecido. Não foi observada a presença de bandas referentes a grupos OH, tampouco de bandas referentes à água, indicando que o filme depositado tem características hidrofóbicas. Sendo assim, o espectro em questão corrobora com os resultados das microscopias de MEV e AFM referentes à essa amostra, bem como aos testes de ângulo de contato com a água.



**Figura 57.** Comparação entre os espectros do tecido de poliéster não tratado e tratado por plasma de HMDSO na região do espectro do tecido entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 1800  $\text{cm}^{-1}$



**Figura 58.** Comparação entre os espectros do tecido de poliéster não tratado e tratado por plasma de HMDSO na região do espectro do tecido entre 1800  $\text{cm}^{-1}$  e 650  $\text{cm}^{-1}$

O espectro do tecido de poliéster tratado por plasma de HMDSO (espectro em verde na figura 50 e seus respectivos aumentos, comparados ao tecido não tratado, nas figuras 57 e 58) também apresentou diferenças significativas ao ser comparado com o

espectro do tecido de poliéster sem tratamento, como por exemplo, a redução na intensidade da banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  em 42%.

Como comentado anteriormente, a banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$ , é uma banda característica do poliéster, portanto, parâmetro de comparação entre os espectros. Então, a fim de fazer essa comparação, realizou-se a multiplicação de todo o espectro do poliéster tratado por plasma de HMDSO, de modo que a banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  tivesse a mesma intensidade nos dois espectros para facilitar a avaliação das modificações químicas causadas na superfície do tecido após o tratamento.

No espectro do tecido tratado por plasma de HMDSO, observou-se o aparecimento de duas novas bandas com baixa intensidade, uma em  $2961\text{ cm}^{-1}$  e a outra em  $2904\text{ cm}^{-1}$ , ambas relativas ao estiramento simétrico de  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si-CH}_3$  [45] [46]. Também notou-se o surgimento de uma banda de baixa intensidade em  $2130\text{ cm}^{-1}$ , referente às ligações  $\text{Si-H}$ [47].

Na região entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$ , não foram visualizadas grandes modificações, apenas um aumento de 26% na intensidade da banda em  $1408\text{ cm}^{-1}$  relativas as vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_2$  [33], já entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ , mudanças significativas foram notadas. Nessa região notou-se o surgimento de uma banda com alta intensidade, em  $1250\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a vibrações de flexão assimétricas de  $\text{Si-CH}_3$  em  $\text{Si}(\text{CH}_3)$  [22].

Nessa região notou-se uma banda larga de alta intensidade em  $1015\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a vibração de estiramento do  $\text{Si-O-Si}$  [23], com algumas bandas em seu ombro, dentre elas estava a banda em  $1118\text{ cm}^{-1}$ , que é referente às vibrações de flexão das ligações  $\text{C-H}$  no plano do anel, esta banda já estava presente no espectro do tecido sem tratamento, e teve sua intensidade aumentada em 25%. Além dessa, também estavam no ombro da banda  $1015\text{ cm}^{-1}$ , as bandas  $1071\text{ cm}^{-1}$  e  $1035\text{ cm}^{-1}$ , ambas com intensidades altas, tais bandas não estava no espectro do tecido sem tratamento, e referem-se a vibrações de estiramento  $\text{Si-O}$  em  $\text{Si-O-Si}$  e [22] e vibrações de estiramento  $\text{C-O}$  [43], respectivamente. Ao avaliar o espectro do tecido tratado com HMDSO também notou-se o aparecimento de uma banda de baixa intensidade em  $905\text{ cm}^{-1}$ , referente a vibrações de ligações  $\text{C-H}$  [25].

Na região do espectro com comprimentos de onda mais baixos observou-se um aumento de 60% na intensidade da banda em  $872\text{ cm}^{-1}$ , que refere-se as vibrações das ligações  $\text{C-H}$  do anel [25] [36], além disso, notou-se novas bandas com alta intensidade, uma e  $840\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $794\text{ cm}^{-1}$ , referentes às vibrações de rotação do

grupo  $\text{CH}_3$  e vibrações de estiramento  $\text{Si-C}$  em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  e em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , respectivamente [47]. Outra banda que apareceu no espectro, foi a banda em  $754\text{ cm}^{-1}$ , de média intensidade, que é relativa às vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [23]. Outra mudança observada foi a banda  $721\text{ cm}^{-1}$  que teve sua intensidade aumentada em 80%, ela é relativa às vibrações de flexão  $\text{CH}_2$  [25].

As avaliações feitas no espectro do tecido poliéster tratado por plasma de HMDSO indicam a presença de novas bandas referentes a grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ,  $x = 1, 2$  e  $3$ , bem como de grupos  $\text{Si-O-Si}$  e  $\text{Si-H}$ , confirmando que houve a deposição do filme à base de silício e que os grupos depositados não são muito extensos devido à presença considerável de grupos terminais  $\text{CH}_3$ . A redução na intensidade da banda  $1712\text{ cm}^{-1}$  não necessariamente indica que houve quebra na ligação  $\text{C=O}$ , característica do poliéster, mas sim que o filme recobriu o tecido. Não foi observada a presença de bandas referentes a grupos  $\text{OH}$ , tampouco de bandas referentes à água, indicando que o filme depositado tem características hidrofóbicas. Sendo assim, o espectro em questão corrobora com os resultados das microscopias de MEV e AFM referentes à essa amostra, bem como aos testes de ângulo de contato com a água.

Vale ressaltar que ao comparar os espectros dos filmes de HMDSO e HMDSO com  $\text{CO}_2$  é possível notar que as bandas referentes ao grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$  são mais intensas no espectro do filme de HMDSO, enquanto que as bandas referentes à ligação  $\text{Si-O}$  apresentaram maior intensidade no filme do HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$ , além disso, o espectro tratado por HMDSO puro teve um maior aumento na intensidade da banda referente às vibrações de flexão  $\text{CH}_2$ , indicando que o filme de HMDSO possui cadeias maiores que o filme de HMDSO combinado  $\text{CO}_2$  e também que o filme depositado por plasma de HMDSO puro contém mais carbono que o filme depositado por plasma de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$ , corroborando com os mapas composicionais obtidos através da técnica de EDS.

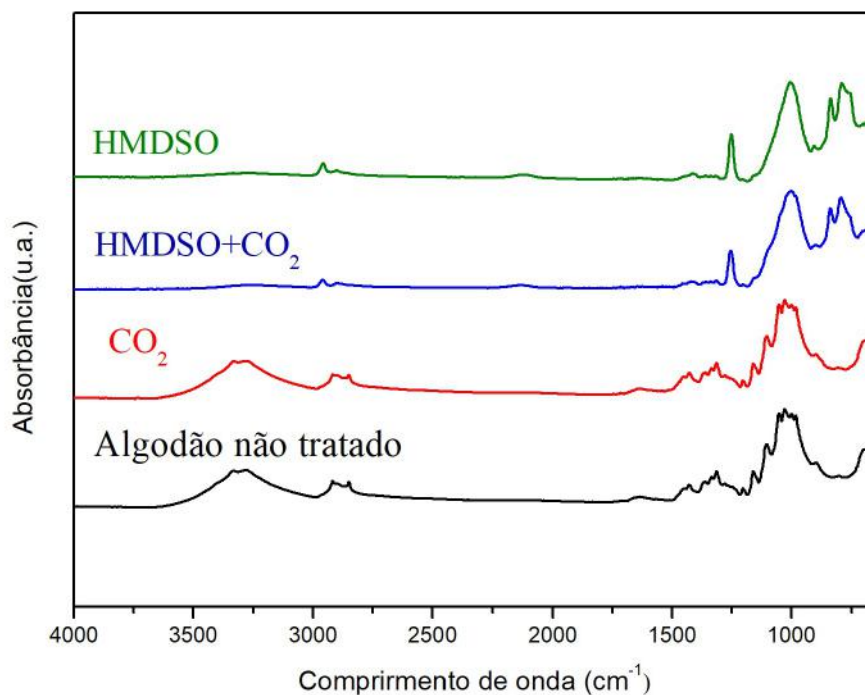
**Tabela 3.** Designação dos picos referentes aos tecidos de poliéster não tratado e tratados por plasma de CO<sub>2</sub>, HMDSO e HMDSO com CO<sub>2</sub>

| Frequência do grupo (cm <sup>-1</sup> ) | Designação   | Referências  |
|---|--|--------------|
| 3333                                    | Vibrações das ligações O–H   | [25]         |
| 3277                                    | Vibrações das ligações O–H   | [25]         |
| 2967                                    | Vibrações de estiramento assimétrico de grupos CH <sub>3</sub>   | [25][26][27] |
| 2961                                    | Vibrações de estiramento simétrico de CH <sub>3</sub> em Si-CH <sub>3</sub>  | [45] [46]    |
| 2918                                    | Vibrações de estiramento assimétrico de grupos CH <sub>2</sub>   | [25][28][29] |
| 2907                                    | Vibrações de estiramento da ligação C–H  | [25] [27]    |
| 2904                                    | Vibrações de estiramento simétrico de CH <sub>3</sub> em Si-CH <sub>3</sub>  | [45] [46]    |
| 2896                                    | Vibrações de estiramento simétrico de grupos CH <sub>3</sub>   | [42]         |
| 2850                                    | Vibrações de estiramento da ligação C–H  | [25] [27]    |
| 2130                                    | Vibrações das ligações Si–H  | [47]         |
| 1712                                    | Conjugações de C=O com C=C do anel   | [25] [27]    |
| 1578                                    | Vibrações de estiramento da ligação C=O  | [30]         |
| 1504                                    | Vibrações de estiramento C–H do anel   | [37]         |
| 1471                                    | Vibrações de estiramento C=C do anel   | [25]         |
| 1453                                    | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>3</sub>   | [40]         |
| 1408                                    | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>2</sub>   | [33]         |
| 1371                                    | Deformação angular das ligações CH do anel   | [34]         |
| 1338                                    | Vibrações de flexão do grupo CH  | [35]         |
| 1250                                    | Vibrações de flexão assimétricas de Si–CH <sub>3</sub> em Si(CH <sub>3</sub> )                                     | [22]         |
| 1241                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [25] [31]    |
| 1118                                    | Vibrações de flexão das ligações C-H no plano do anel  | [32]         |
| 1093                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [25]         |
| 1071                                    | Vibrações de estiramento Si–O em Si–O–Si   | [22]         |
| 1059                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [43]         |
| 1042                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [25]         |
| 1035                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [43]         |
| 1016                                    | Vibrações das ligações C–H no plano do anel  | [25] [31]    |
| 1015                                    | Vibrações de estiramento do Si-O-Si  | [23]         |
| 969                                     | Vibrações de estiramento C–H fora do plano do anel   | [38]         |
| 905                                     | Vibrações de ligações C–H  | [25]         |
| 900                                     | Vibrações das ligações C–H fora do plano do anel   | [25]         |
| 872                                     | Vibrações das ligações C–H do anel   | [25] [36]    |
| 846                                     | Rotação de grupos CH <sub>2</sub>  | [39]         |
| 840                                     | Vibrações de rotação do grupo CH <sub>3</sub> e vibrações de estiramento Si–C em Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | [47]         |
| 794                                     | Vibrações de rotação do grupo CH <sub>3</sub> e vibrações de estiramento Si–C em Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | [47]         |
| 792                                     | Vibrações de balanço C–H   | [41]         |
| 784                                     | Vibrações de estiramento de Si-C em Si-CH <sub>3</sub>   | [48]         |
| 754                                     | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>3</sub> em Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                 | [23]         |
| 721                                     | Vibrações de flexão CH <sub>2</sub>  | [25]         |
| 668                                     | Deformação C=O fora do plano   | [44]         |



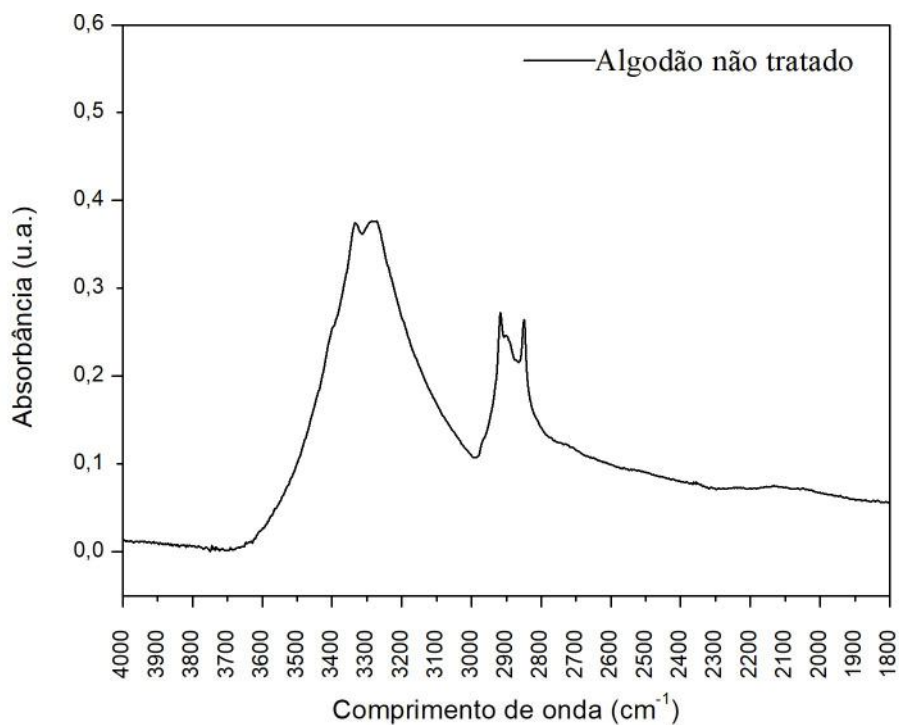
#### 4.6.2. Espectros do tecido de algodão

A figura 59 apresenta os espectros de FTIR do tecido de algodão não tratado (em **preto**), tratado por plasmas de CO<sub>2</sub> (em **vermelho**), tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (em **azul**) e tratado por plasma de HMDSO (em **verde**).

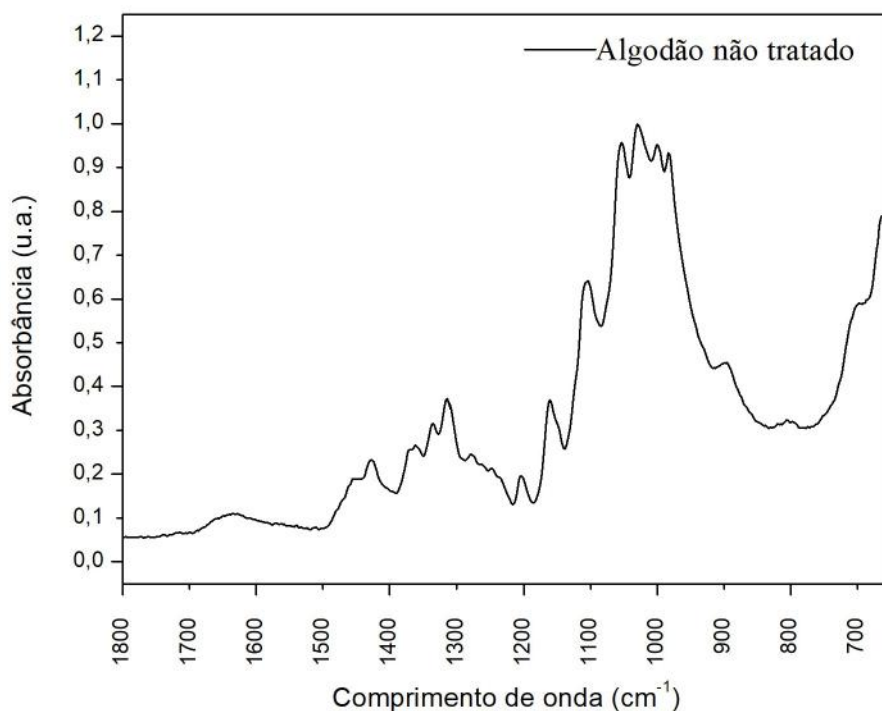


**Figura 59.** Espectro de FTIR do tecido algodão não tratado, tratado por plasma de CO<sub>2</sub>, plasma de HMDSO com CO<sub>2</sub> e somente com plasma de HMDSO

Os espectros indicam que houve modificações sutis na superfície do tecido após o tratamento com plasma de CO<sub>2</sub> e modificação significativa das superfícies após os tratamentos por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>. Diante disso, realizou-se avaliação detalhada dos espectros e identificou-se as bandas presentes nos espectros, bem como suas respectivas designações (Tabela 4).



**Figura 60.** Região do espectro do tecido de algodão não tratado entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 1800  $\text{cm}^{-1}$



**Figura 61.** Região do espectro do tecido de algodão não tratado entre 1800  $\text{cm}^{-1}$  e 700  $\text{cm}^{-1}$

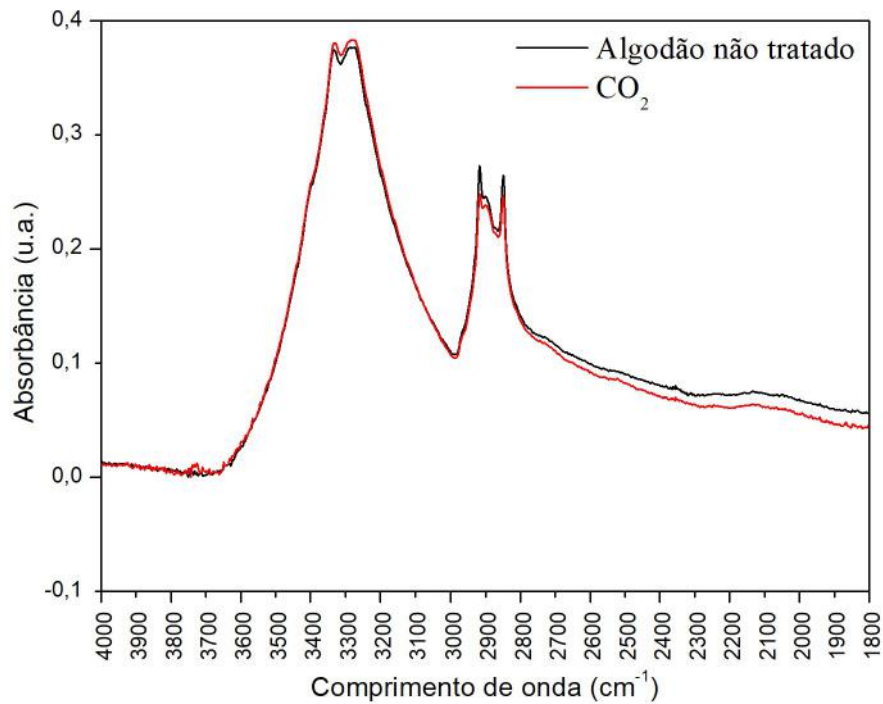
No espectro do algodão não tratado (espectro em preto na figura 59 e seus respectivos aumentos nas figuras 60 e 61), observou-se a presença de bandas de alta intensidade em 3333  $\text{cm}^{-1}$  e 3277  $\text{cm}^{-1}$ , ambas referentes as vibrações de ligações O–H [25], presentes na celulose do tecido de algodão. Além dessas, notou-se também a

presença de bandas não muito intensas em  $2967\text{ cm}^{-1}$ ,  $2918\text{ cm}^{-1}$ ,  $2898\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , relativas as vibrações de estiramento assimétrico de grupos  $\text{CH}_3$  [25][26][27], vibrações de estiramento assimétrico de grupos  $\text{CH}_2$  [25][28][29], vibrações de estiramento simétrico de grupos  $\text{CH}_3$  [42] e vibrações de estiramento da ligação C–H [25] [27] , respectivamente.

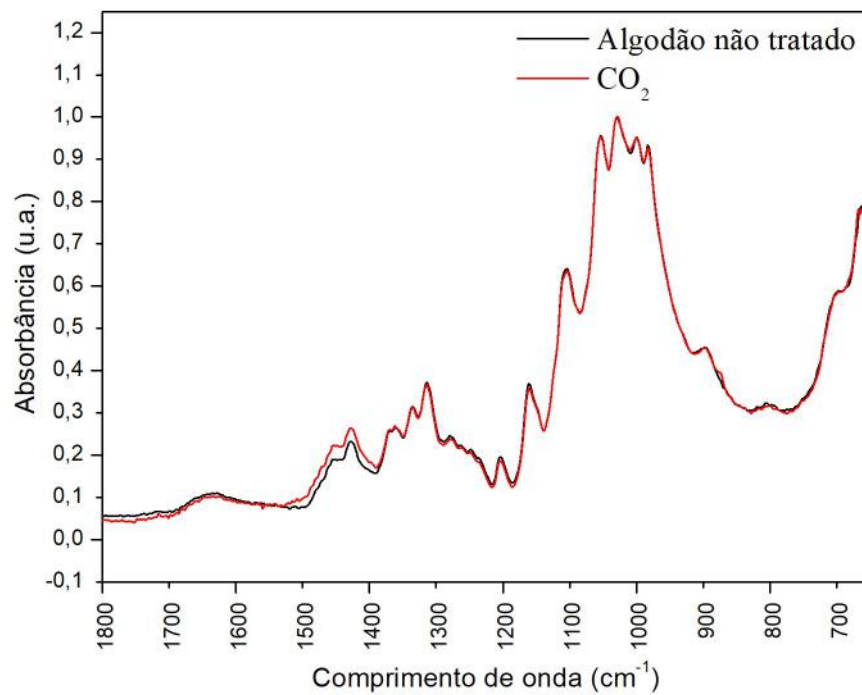
Em  $1635\text{ cm}^{-1}$  verificou-se a presença de uma banda de baixa intensidade, essa banda está relacionada com as vibrações de flexão de moléculas de água que encontram-se adsorvidas no tecido [49]. Também foram observadas bandas em  $1453\text{ cm}^{-1}$ ,  $1425\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1360\text{ cm}^{-1}$ ,  $1338\text{ cm}^{-1}$ ,  $1314\text{ cm}^{-1}$ ,  $1260\text{ cm}^{-1}$  e  $1236\text{ cm}^{-1}$ , tais bandas são relativas à vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  [40], vibrações de estiramento  $\text{CH}_2$  no plano [50], deformação angular das ligações CH do anel [34], vibrações de dobramento angular do grupo CH [50], vibrações de flexão do grupo CH [35], vibrações de balanço do grupo  $\text{CH}_2$  fora do plano [50] e vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  [22] e vibrações de flexão O–H [50], respectivamente.

Neste espectro também foram observadas bandas em  $1280\text{ cm}^{-1}$ ,  $1248\text{ cm}^{-1}$ ,  $1203\text{ cm}^{-1}$ ,  $1104\text{ cm}^{-1}$ ,  $1053\text{ cm}^{-1}$ ,  $1029\text{ cm}^{-1}$ ,  $999\text{ cm}^{-1}$  e  $982\text{ cm}^{-1}$ , todas relativas à vibrações de estiramento C–O [25][29][50][51][52] além delas, notou-se também uma banda em  $1160\text{ cm}^{-1}$ , relativa a vibrações de estiramento C–O–C [50], ligações essas, presentes na celulose do tecido.

Na região do espectro com comprimentos de onda menores notou-se a presença das bandas  $895\text{ cm}^{-1}$  referentes às ligações  $\beta$ -glicosídicas [50],  $804\text{ cm}^{-1}$  relativa a  $\alpha$ -manose [53] ,  $697\text{ cm}^{-1}$  relacionadas as vibrações de flexão C–H fora do plano [54] e  $661\text{ cm}^{-1}$  relativa as vibrações de flexão O–H fora do plano [50].



**Figura 62.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão não tratado e tratado por plasma de  $\text{CO}_2$  na região do espectro do tecido entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$



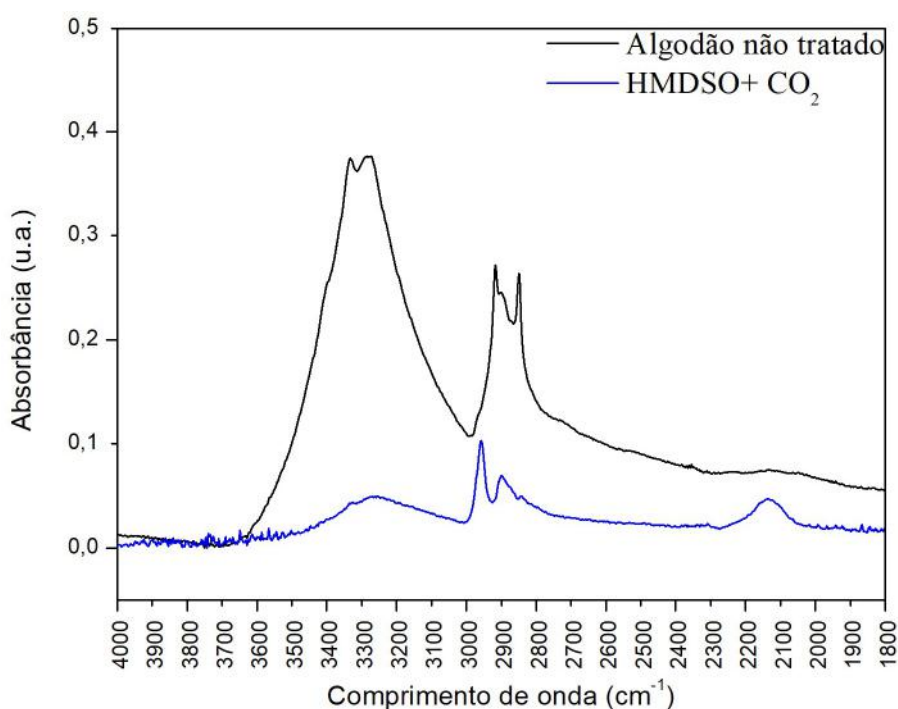
**Figura 63.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão não tratado e tratado por plasma de  $\text{CO}_2$  na região do espectro do tecido entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{ cm}^{-1}$

No espectro do algodão tratado por plasma de  $\text{CO}_2$  (espectro em vermelho na Figura 59 e seus respectivos aumentos, comparados ao tecido não tratado, nas figuras 62 e 63), notou-se uma semelhança muito grande quando se compara com o espectro do

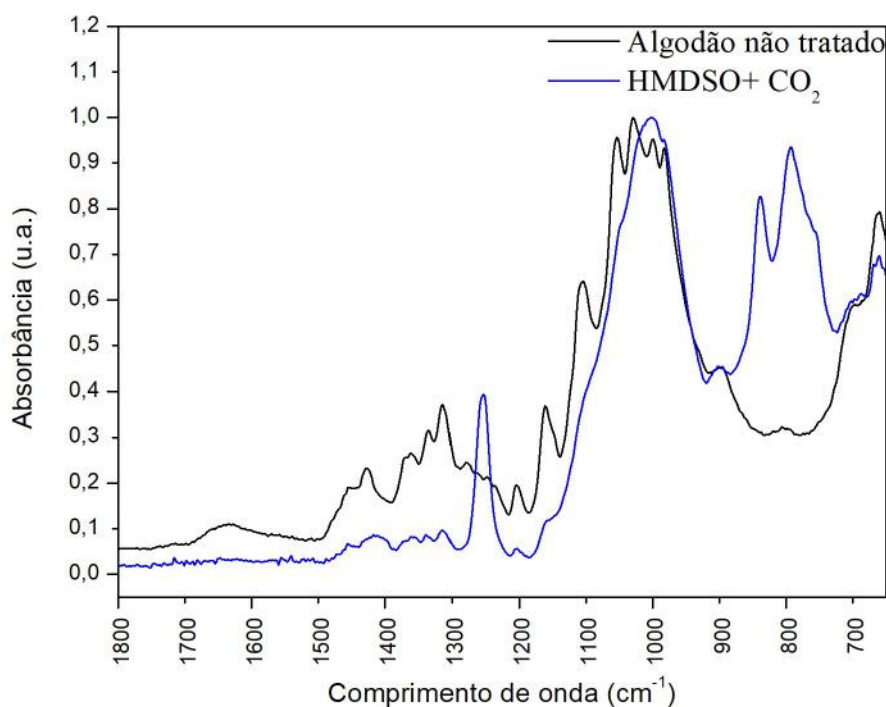
algodão sem tratamento. As bandas  $2918\text{ cm}^{-1}$ ,  $2898\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , relativas as vibrações de estiramento assimétrico de grupos  $\text{CH}_2$  [25][28][29], vibrações de estiramento simétrico de grupos  $\text{CH}_3$  [42] e vibrações de estiramento da ligação  $\text{C-H}$  [25] [27], respectivamente, tiveram suas intensidades diminuída em 15%, 11% e 16%.

As bandas  $1453\text{ cm}^{-1}$  e  $1425\text{ cm}^{-1}$ , relativas à vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  [40], vibrações de estiramento  $\text{CH}_2$  no plano [50], tiveram sua intensidade aumentada em 17% e 13%.

Ao avaliar esse espectro é possível notar que não houve modificação química considerável na superfície do tecido de algodão após o tratamento por plasma de  $\text{CO}_2$ , indicando que neste caso específico, não ocorreu deposição de filme e sim o desgaste da superfície com a modificação da vibração dos grupos  $\text{CH}_x$ , corroborando com os resultados obtidos nas análises de MEV, AFM e ângulo de contato para esta mesma amostra.



**Figura 64.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão não tratado e tratado por plasma de HMDSO +  $\text{CO}_2$  na região do espectro do tecido entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$



**Figura 65.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão não tratado e tratado por plasma de HMDSO + CO<sub>2</sub> na região do espectro do tecido entre 1800 cm<sup>-1</sup> 650 cm<sup>-1</sup>

O espectro do tecido de algodão tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (espectro em **azul** na figura 59 e seus respectivos aumentos, comparados ao tecido não tratado, nas figuras 64 e 65) apresentou diferenças significativas ao ser comparado com o espectro do tecido de algodão não tratado, indicando que houve modificação na composição química da superfície do tecido após o tratamento.

Na região entre 3500 cm<sup>-1</sup> e 2500 cm<sup>-1</sup> do espectro foram observadas bandas em 2961 cm<sup>-1</sup> e 2898 cm<sup>-1</sup>, relativas as vibrações de estiramento simétrico de CH<sub>3</sub> em Si-CH<sub>3</sub> [45] [46] e vibrações de estiramento simétrico de CH<sub>3</sub> em Si-CH<sub>3</sub> [45] [46].

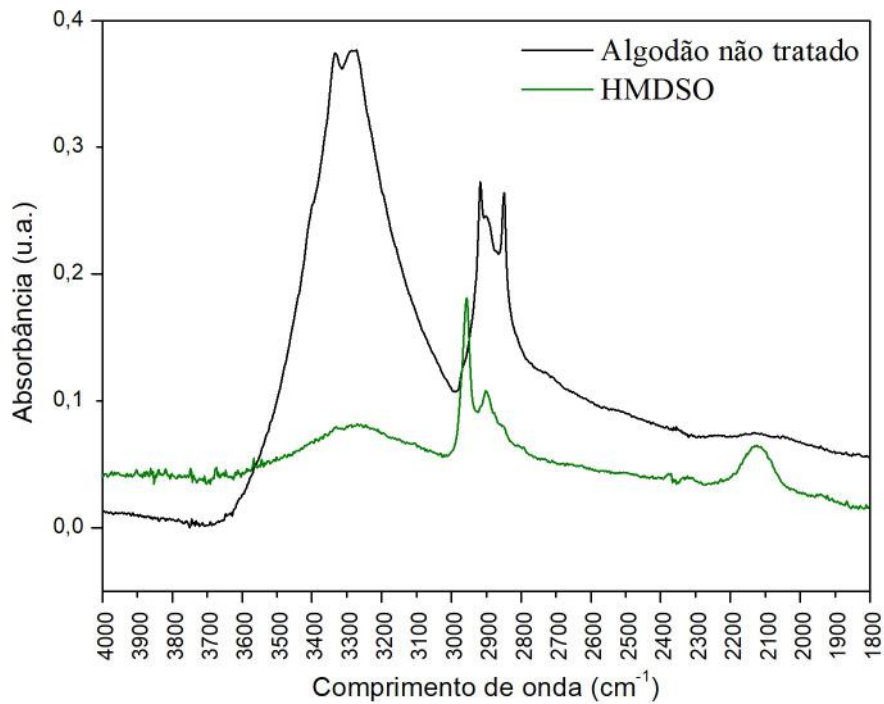
Em 2135 cm<sup>-1</sup>, observou-se o surgimento de uma banda larga e de baixa intensidade, referente à vibrações de estiramento C–O [55], além disso, notou-se outras bandas de baixíssimas intensidades, em 1453 cm<sup>-1</sup>, 1418 cm<sup>-1</sup>, 1370 cm<sup>-1</sup>, 1360 cm<sup>-1</sup>, 1338 cm<sup>-1</sup> e 1314 cm<sup>-1</sup>, que estão relacionadas as vibrações de flexão do grupo CH<sub>3</sub> [40], vibrações de estiramento C–O [56], deformação angular das ligações CH do anel [34], vibrações de flexão do grupo CH [50], vibrações de flexão do grupo CH [35] e vibrações de balanço do grupo CH<sub>2</sub> fora do plano [50], respectivamente.

No espectro em questão foi observada uma banda de média intensidade em 1250 cm<sup>-1</sup>, que é relativa a vibrações de flexão assimétricas de Si–CH<sub>3</sub> em Si(CH<sub>3</sub>) [22]. Além dessa banda, notou-se também a presença de uma banda de baixa intensidade em

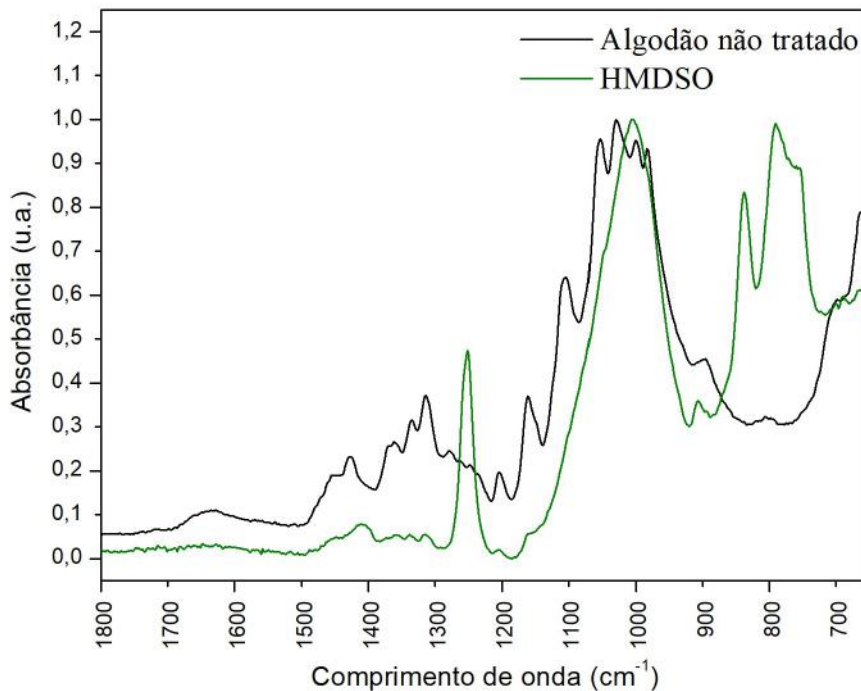
1203  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada à vibrações de estiramento C–O [50] e uma banda larga e de alta intensidade em 999  $\text{cm}^{-1}$ , que refere-se vibrações de estiramento C–O [25][51][52]. Essa banda apresentou em seu ombro bandas em 1160  $\text{cm}^{-1}$ , 1104  $\text{cm}^{-1}$  e 1053  $\text{cm}^{-1}$  referentes as vibrações de estiramento C–O–C [50] e vibrações de estiramento C–O [50] [51], essa banda apresentou ainda outra banda em sua cauda, em 982  $\text{cm}^{-1}$ , relativa às vibrações de estiramento C–O [50][51].

Em regiões de comprimentos de onda mais baixos, surgiu no espectro duas bandas de alta intensidade, uma em 840  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada às vibrações de rotação do grupo  $\text{CH}_3$  e vibrações de estiramento Si–C em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [47] e outra em 794  $\text{cm}^{-1}$ , relativa às vibrações de rotação do grupo  $\text{CH}_3$  e vibrações de estiramento Si–C em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  [47]. Também notou-se uma banda de baixíssima intensidade em 661  $\text{cm}^{-1}$ , essa banda já estava presente no espectro do tecido de algodão sem tratamento e refere-se a vibrações de flexão O–H fora do plano [50].

Ao avaliar o espectro do tecido de algodão tratado por plasma de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$  verifica-se mudança significativa na superfície do tecido, principalmente devido ao surgimento de bandas relacionadas aos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ,  $x = 1, 2$  e  $3$ , bem como de grupos Si–O–Si, indicando que houve a deposição do filme à base de silício, vale ressaltar que as cadeias depositados não devem ser muito extensas devido à presença considerável de grupos terminais  $\text{CH}_3$ . Sendo assim, o espectro em questão reforça os resultados das microscopias de MEV e AFM referentes à essa amostra. Não foi possível notar a presença de bandas relativas a água, corroborando que o filme depositado é hidrofóbico, como foi visto no teste de ângulo de contato.



**Figura 66.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão não tratado e tratado por plasma de HMDSO na região do espectro entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  1800  $\text{cm}^{-1}$



**Figura 67.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão não tratado e tratado por plasma de HMDSO na região do espectro entre 1800  $\text{cm}^{-1}$  650  $\text{cm}^{-1}$

O espectro do tecido de algodão tratado por plasma de HMDSO (espectro em **verde** na figura 59 e seus respectivos aumentos, comparados ao tecido não tratado, nas figuras



66 e 67) apresentou diferenças significativas ao ser comparado com o espectro do tecido de algodão não tratado, indicando que houve modificação na composição química da superfície do tecido após o tratamento. Vale ressaltar que esse espectro apresentou diferenças sutis, quando comparado com o espectro do tecido de algodão tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>.

Na região entre 3500 cm<sup>-1</sup> e 2500cm<sup>-1</sup> do espectro, foram observadas bandas em 2961cm<sup>-1</sup> e 2898 cm<sup>-1</sup>, relativas as vibrações de estiramento simétrico de CH<sub>3</sub> em Si-CH<sub>3</sub> [45][46] e vibrações de estiramento simétrico de CH<sub>3</sub> em Si-CH<sub>3</sub> [45][46].

Nesse espectro observou-se o surgimento de uma banda larga e de baixa intensidade em 2135 cm<sup>-1</sup>, referente à vibrações de estiramento C–O [55]. Notou-se também outras bandas com intensidades baixíssimas em 1453 cm<sup>-1</sup>, 1418 cm<sup>-1</sup>, 1370cm<sup>-1</sup>, 1360 cm<sup>-1</sup>, 1338 cm<sup>-1</sup> e 1314 cm<sup>-1</sup>, essas bandas estão relacionadas as vibrações de flexão do grupo CH<sub>3</sub> [40], vibrações de estiramento C–O [56], deformação angular das ligações CH do anel [34], vibrações de flexão do grupo CH [50], vibrações de flexão do grupo CH [35] e vibrações de balanço do grupo CH<sub>2</sub> fora do plano [50], respectivamente.

Em 1250 cm<sup>-1</sup>, observou-se uma banda de média intensidade relativa a vibrações de flexão assimétricas de Si–CH<sub>3</sub> em Si(CH<sub>3</sub>) [22]. Além dessa banda, notou-se também a presença de uma banda de baixa intensidade em 1203 cm<sup>-1</sup>, relacionada à vibrações de estiramento C–O [50] e uma banda larga e de alta intensidade em 999 cm<sup>-1</sup>, que refere-se vibrações de estiramento C–O [25][51][52]. Essa banda apresentou em seu ombro bandas em 1160 cm<sup>-1</sup>, 1104 cm<sup>-1</sup> e 1053 cm<sup>-1</sup> referentes as vibrações de estiramento C–O–C [50] e vibrações de estiramento C–O [50] [51], essa banda apresentou ainda outra banda em sua cauda, em 982 cm<sup>-1</sup>, relativa às vibrações de estiramento C–O [50][51].

Em regiões de comprimentos de onda mais baixos, surgiram no espectro três bandas de alta intensidade, uma em 840 cm<sup>-1</sup>, relacionada às vibrações de rotação do grupo CH<sub>3</sub> e vibrações de estiramento Si–C em Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [47], outra em 794 cm<sup>-1</sup>, relativa às vibrações de rotação do grupo CH<sub>3</sub> e vibrações de estiramento Si–C em Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [47] e outra em 754 cm<sup>-1</sup> relacionadas as vibrações de flexão do grupo CH<sub>3</sub> em Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [23]. Também notou-se uma banda de baixíssima intensidade em 661cm<sup>-1</sup>, essa banda já estava presente no espectro do tecido de algodão sem tratamento e refere-se a vibrações de flexão O–H fora do plano [50].

A avaliação do espectro do tecido de algodão tratado por plasma de HMDSO indica que houve mudança significativa na superfície do tecido, principalmente devido

ao surgimento de bandas relacionadas aos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ,  $x = 1, 2$  e  $3$  e de banda relacionada ao grupos  $\text{Si-O-Si}$ , portanto, mostrando que houve deposição de filme à base de silício sobre a superfície do tecido de algodão, vale ressaltar que as cadeias depositadas não devem ser muito extensas devido à presença considerável de grupos terminais  $\text{CH}_3$ . Sendo assim, o espectro em questão reforça os resultados das microscopias de MEV e AFM referentes à essa amostra. Não foi possível notar a presença de bandas relativas a água, corroborando que o filme depositado é hidrofóbico, como foi visto no teste de ângulo de contato.

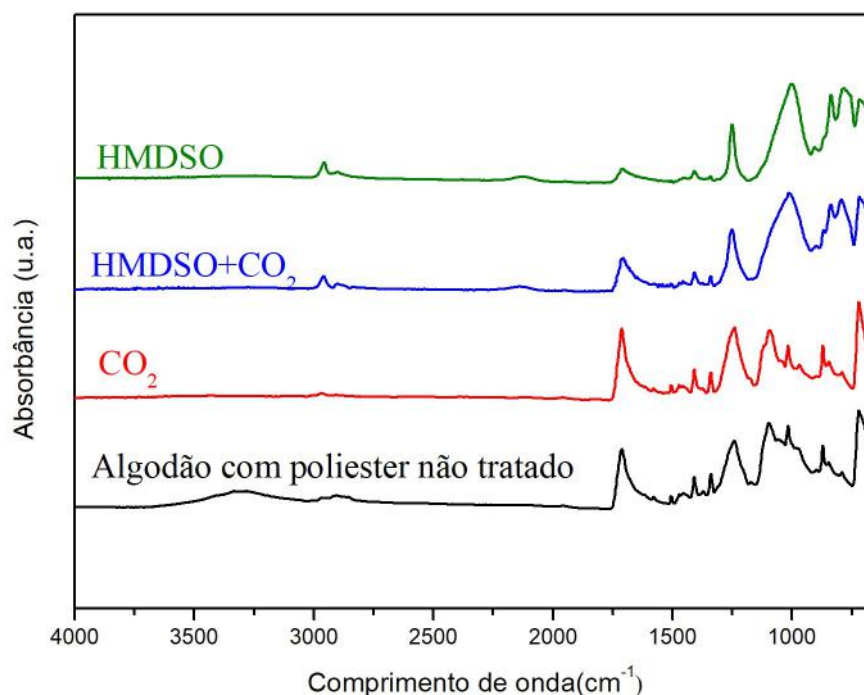
Ao avaliar em detalhes o espectro do tecido de algodão tratado por plasma de HMDSO, verifica-se que as bandas entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionadas as vibrações de ligações  $\text{C-O}$ , possuem maior intensidade quando comparadas com o espectro do tecido de algodão tratado por plasma de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$ . Outro ponto observado é que o espectro do tecido tratado por plasma de HMDSO possui bandas mais intensas relativas a grupos  $\text{CH}_3$ , que no espectro do tecido tratado por plasma de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$ . Esses resultados corroboram com o mapa composicional dos filmes obtidos através das técnicas de EDS, que indicam que o filme de HMDSO possui mais carbonos que o filme de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$ .

**Tabela 4.** Designação dos picos referentes aos tecidos de algodão não tratado e tratados por plasma de CO<sub>2</sub>, HMDSO e HMDSO com CO<sub>2</sub>

| Frequência do grupo (cm <sup>-1</sup> ) | Designação   | Referências   |
|---|--|---------------|
| 3333                                    | Vibrações das ligações O–H   | [25]          |
| 3277                                    | Vibrações das ligações O–H   | [25]          |
| 2967                                    | Vibrações de estiramento assimétrico de grupos CH <sub>3</sub>   | [25][26][27]  |
| 2961                                    | Vibrações de estiramento simétrico de CH <sub>3</sub> em Si-CH <sub>3</sub>  | [45] [46]     |
| 2918                                    | Vibrações de estiramento assimétrico de grupos CH <sub>2</sub>   | [25][28][29]  |
| 2904                                    | Vibrações de estiramento simétrico de CH <sub>3</sub> em Si-CH <sub>3</sub>  | [45] [46]     |
| 2898                                    | Vibrações de estiramento simétrico de grupos CH <sub>3</sub>   | [42]          |
| 2850                                    | Vibrações de estiramento da ligação C–H  | [25] [27]     |
| 2135                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [55]          |
| 1635                                    | Vibrações de flexão de moléculas de água adsorvidas  | [49]          |
| 1453                                    | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>3</sub>   | [40]          |
| 1425                                    | Vibrações de estiramento CH <sub>2</sub> no plano  | [50]          |
| 1418                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [56]          |
| 1370                                    | Deformação angular das ligações CH do anel   | [34]          |
| 1360                                    | Vibrações de flexão do grupo CH  | [50]          |
| 1338                                    | Vibrações de flexão do grupo CH  | [35]          |
| 1314                                    | Vibrações de balanço do grupo CH <sub>2</sub> fora do plano  | [50]          |
| 1280                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [25]          |
| 1260                                    | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>3</sub>   | [22]          |
| 1250                                    | Vibrações de flexão assimétricas de Si–CH <sub>3</sub> em Si(CH <sub>3</sub> )                                     | [22]          |
| 1248                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [29]          |
| 1236                                    | Vibrações de flexão O–H  | [50]          |
| 1203                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [50]          |
| 1160                                    | Vibrações de estiramento C–O–C   | [50]          |
| 1104                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [50]          |
| 1053                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [50] [51]     |
| 1029                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [50] [51]     |
| 999                                     | Vibrações de estiramento C–O   | [25][51] [52] |
| 982                                     | Vibrações de estiramento C–O   | [50][51]      |
| 900                                     | Vibrações das ligações C–H fora do plano do anel   | [25]          |
| 895                                     | Ligações β-glicosídicas  | [50]          |
| 840                                     | Vibrações de rotação do grupo CH <sub>3</sub> e vibrações de estiramento Si–C em Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | [47]          |
| 874                                     | Vibrações de estiramento C=O   | [57]          |
| 804                                     | α-manose   | [53]          |
| 794                                     | Vibrações de rotação do grupo CH <sub>3</sub> e vibrações de estiramento Si–C em Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | [47]          |
| 754                                     | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>3</sub> em Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                 | [23]          |
| 697                                     | Vibrações de flexão C–H fora do plano  | [54]          |
| 661                                     | Vibrações de flexão O–H fora do plano  | [50]          |

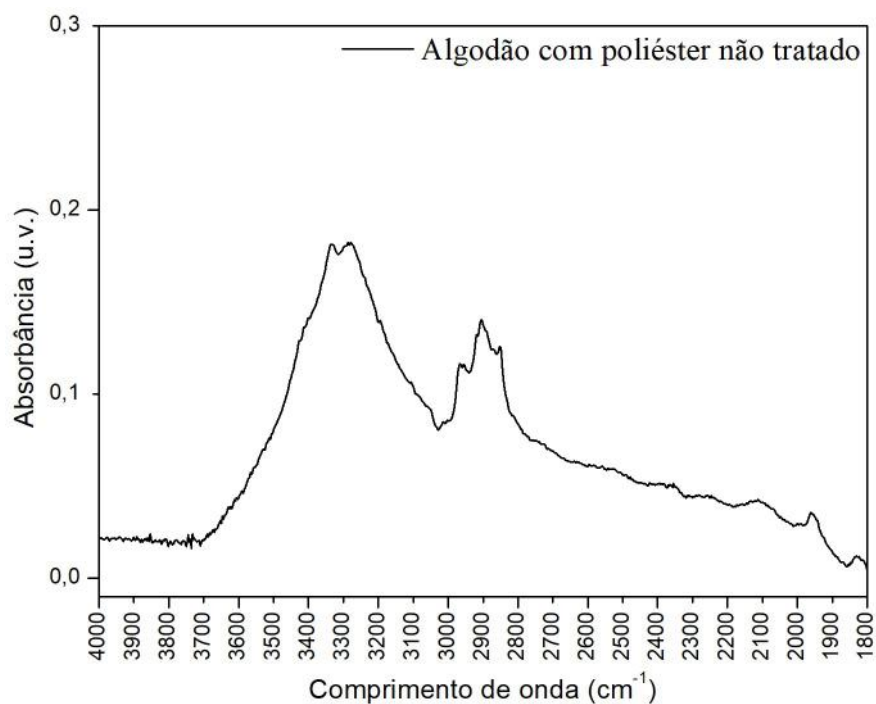
### 4.6.3. Espectros do tecido de algodão com poliéster

A figura 68 apresenta os espectros de FTIR do tecido de algodão com poliéster não tratado (em **preto**), tratado por plasmas de CO<sub>2</sub> (em **vermelho**), tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (em **azul**) e tratado por plasma de HMDSO (em **verde**).

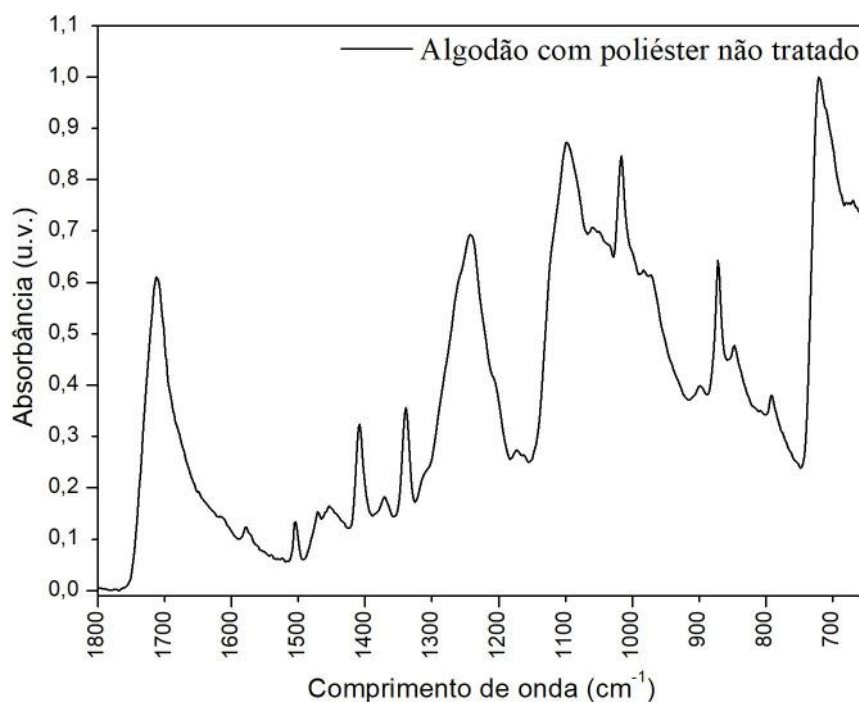


**Figura 68.**Espectro de FTIR do tecido algodão com poliéster não tratado, tratado por plasma de CO<sub>2</sub>, plasma de HMDSO com CO<sub>2</sub> e somente com plasma de HMDSO

Os espectros indicam que houve modificações sutis na superfície do tecido após o tratamento com plasma de CO<sub>2</sub> e modificação significativa das superfícies após os tratamentos por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>. Diante disso, realizou-se avaliação detalhada dos espectros e identificou-se as bandas presentes nos espectros, bem como suas respectivas designações (tabela 5).



**Figura 69.** Região do espectro do tecido de algodão com poliéster não tratado entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 1800  $\text{cm}^{-1}$



**Figura 70.** Região do espectro do tecido de algodão com poliéster não tratado entre 1800  $\text{cm}^{-1}$  e 650  $\text{cm}^{-1}$

No espectro do tecido de algodão com poliéster não tratado (espectro em **preto** na figura 68, seus respectivos aumentos nas figuras 69 e 70), observou-se inicialmente bandas de baixa intensidade em 3333  $\text{cm}^{-1}$  e 3277  $\text{cm}^{-1}$  referentes as vibrações das

ligações O–H [25], também notou-se bandas de baixa intensidade em  $2907\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  referentes às vibrações de estiramento da ligação C–H [25] [27] e em  $2967\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de estiramento assimétrico de grupos  $\text{CH}_3$  [25][26][27].

Em  $1712\text{ cm}^{-1}$  observou-se uma banda com alta intensidade, ela é uma banda característica do poliéster e indica conjugações das ligações C=O com as ligações C=C do anel [25] [27], em sua cauda observou-se uma banda em  $1578\text{ cm}^{-1}$  com baixa intensidade, essa banda refere-se ao estiramento das ligações C=O [30]. Nesse espectro notou-se também, uma banda de baixa intensidade em  $1504\text{ cm}^{-1}$ , essa banda é relativa as vibrações de estiramento C–H do anel [37].

Já na região de impressão digital ( $800 - 1500\text{ cm}^{-1}$ ) notou-se a presença de bandas de baixa intensidade em  $1471\text{ cm}^{-1}$ ,  $1453\text{ cm}^{-1}$  e  $1371\text{ cm}^{-1}$ , essas bandas referem-se às vibrações de estiramento C=C do anel [25], vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  [40] e deformação angular das ligações CH do anel [34], respectivamente. Além dessas, notou-se também bandas de média intensidade em  $1408\text{ cm}^{-1}$  e  $1338\text{ cm}^{-1}$ , as quais estão relacionadas as vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_2$  [33] e vibrações de flexão do grupo CH [35].

Ainda na região de impressão digital é possível notar a presença de uma banda de altíssima intensidade em  $1241\text{ cm}^{-1}$ , essa banda é referente às vibrações de estiramento C–O [25][31], em seu ombro notou-se a presença de uma banda de baixa intensidade em  $1308\text{ cm}^{-1}$ , a qual está relacionada as vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$ [58] e uma banda de média intensidade em  $1260\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  [22]. Na cauda da banda  $1241\text{ cm}^{-1}$  observou-se a presença de uma banda de média intensidade em  $1203\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações de estiramento C–O [50].

Em  $1173\text{ cm}^{-1}$  e  $1160\text{ cm}^{-1}$  foi possível observar duas bandas de baixíssima intensidade, elas são referentes às vibrações de rotação do grupo  $\text{CH}_3$  [44] e vibrações de estiramento C–O–C [50].

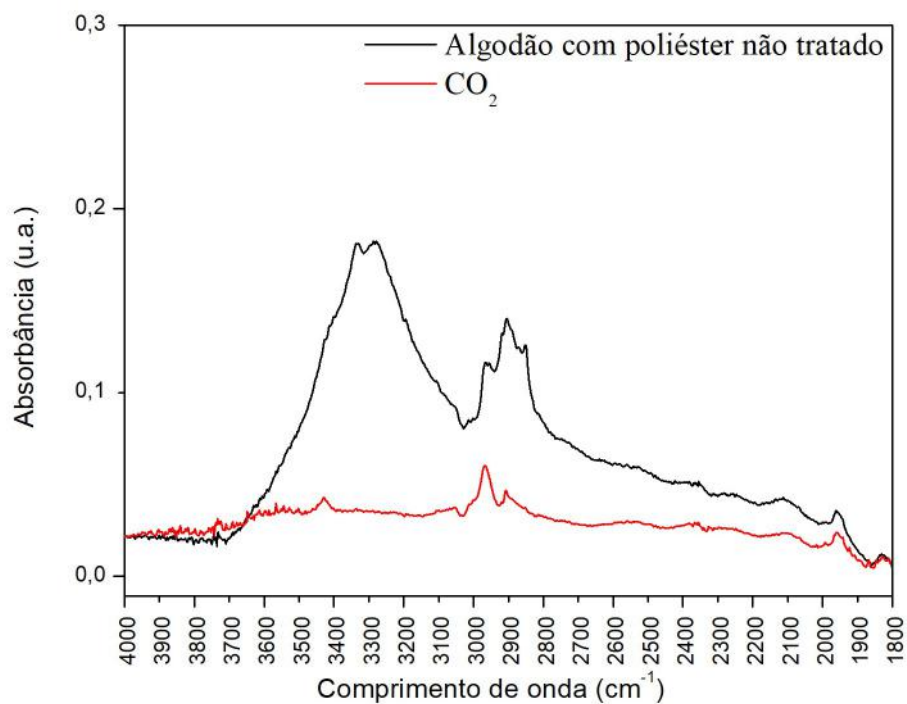
Além das bandas acima citadas, na região de impressão digital desse espectro também foi possível notar uma banda de altíssima intensidade em  $1097\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada às vibrações de estiramento C–O [59], no ombro dessa banda, notou-se a presença de outra banda de alta intensidade, em  $1118\text{ cm}^{-1}$  que é relativa às vibrações de flexão das ligações C-H no plano do anel [32]. Na cauda da banda em  $1097\text{ cm}^{-1}$ , observou-se a presença de bandas de baixa intensidade em  $1059\text{ cm}^{-1}$ ,  $1048\text{ cm}^{-1}$ ,  $1036\text{ cm}^{-1}$  e  $982\text{ cm}^{-1}$ , ambas referentes às vibrações de estiramento C–O [43][60][50][51] e outra banda de baixa intensidade em  $969\text{ cm}^{-1}$ , só que relativa às vibrações de

estiramento C–H fora do plano do anel [38]. Ainda na cauda da banda em  $1097\text{cm}^{-1}$  foi possível notar a presença de duas bandas de média intensidade, uma em  $1016\text{ cm}^{-1}$  e a outra em  $969\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionadas às vibrações das ligações C–H no plano do anel [25] [31] e vibrações de estiramento C–H fora do plano do anel [38], respectivamente.

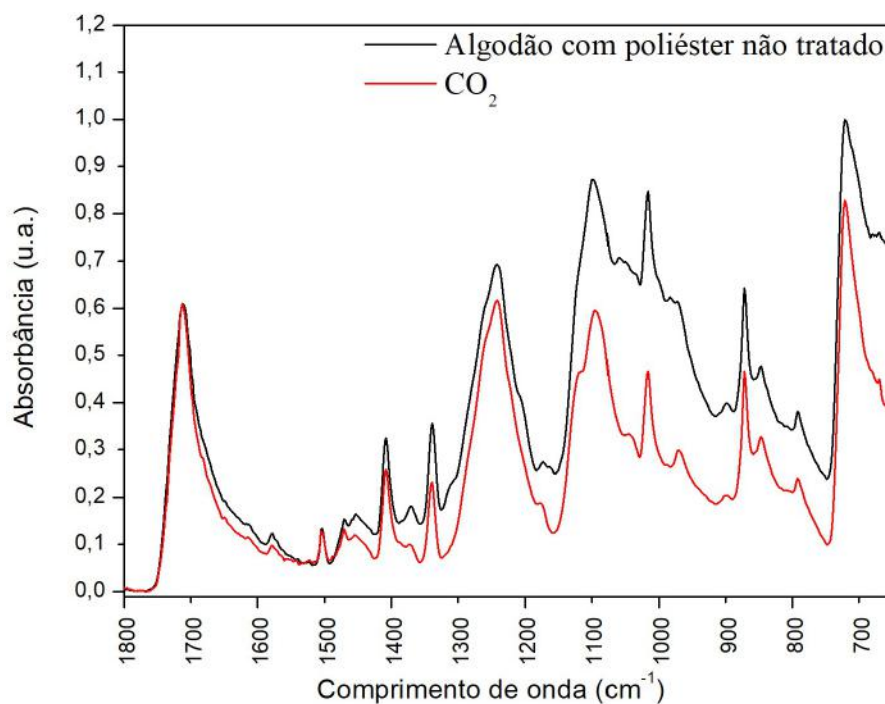
Na região de impressão digital que compreende comprimentos de ondas menores notou-se a presença de bandas de baixa intensidade em  $895\text{ cm}^{-1}$  e  $846\text{ cm}^{-1}$ , que estão relacionadas às ligações  $\beta$ -glicosídicas [50] e à rotação de grupos  $\text{CH}_2$  [39], além dessas, foi possível observar uma banda de média intensidade em  $872\text{ cm}^{-1}$ , devido às vibrações das ligações C–H do anel [25][36].

Já na região de menores comprimentos de onda notou-se a presença de uma banda de baixa intensidade em  $792\text{ cm}^{-1}$ , relativa às vibrações de balanço C–H [41] e de uma banda de alta intensidade em  $721\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada às vibrações de flexão  $\text{CH}_2$  [25] e na cauda da banda em  $721\text{ cm}^{-1}$ , foi possível observar a presença de uma banda de baixa intensidade em  $668\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada à deformação C=O fora do plano [44].

Ao avaliar esse espectro de forma geral, foi possível notar a presença de bandas que constavam tanto no espectro do tecido de algodão não tratado, bem como no tecido de poliéster não tratado, o que era esperado, uma vez que o tecido em questão é composto por uma mistura de algodão e poliéster, vale ressaltar que esse espectro possui maior similaridade com o espectro do tecido poliéster do que com o tecido de algodão, levando a crer que a superfície do tecido é composta majoritariamente por poliéster.



**Figura 71.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão com poliéster não tratado e tratado por plasma de  $\text{CO}_2$  na região do espectro entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$   $1800 \text{ cm}^{-1}$



**Figura 72.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão com poliéster não tratado e tratado por plasma de  $\text{CO}_2$  na região do espectro entre  $1800 \text{ cm}^{-1}$   $650 \text{ cm}^{-1}$

O espectro do tecido de algodão com poliéster tratado por plasma de  $\text{CO}_2$  (espectro em **vermelho** na figura 68 e seus respectivos aumentos, comparados ao tecido não



tratado, nas figuras 71e 72), quando comparado com o espectro do tecido de algodão com poliéster sem tratamento apresentou algumas diferenças sutis, uma delas foi o aumento de 20,4% na intensidade da banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$ .

Como discutido anteriormente, a banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$ , é uma banda característica do poliéster, e por isso pode ser utilizada como parâmetro de comparação na avaliação dos espectros os quais estava presente. Diante disso, realizou-se a multiplicação de todo o espectro do tecido de algodão com poliéster tratado por plasma de  $\text{CO}_2$ , de modo que a banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  ficasse com a mesma intensidade que no espectro do tecido de algodão com poliéster sem tratamento, isso foi feito no intuito de verificar as modificações químicas causadas na superfície do tecido após o tratamento à plasma.

Na região do espectro onde os comprimentos de onda são maiores, notou-se que a banda em  $2907\text{ cm}^{-1}$  relativa às vibrações de estiramento da ligação C–H [25][27] teve sua intensidade reduzida em 62,5% e a banda em  $2967\text{ cm}^{-1}$ , relativa às vibrações de estiramento assimétrico de grupos  $\text{CH}_3$  [25][26][27] teve sua intensidade mantida.

Na cauda da banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  haviam duas bandas, uma banda em  $1578\text{ cm}^{-1}$ , que refere-se ao estiramento das ligações C=O [30] e a outra em  $1504\text{ cm}^{-1}$ , relacionada às vibrações de estiramento C–H do anel [37], ambas tiveram sua intensidade mantida após o tratamento por plasma de  $\text{CO}_2$ .

Na região de impressão digital ( $800 - 1500\text{ cm}^{-1}$ ) notou-se que as bandas  $1471\text{ cm}^{-1}$  que refere-se às vibrações de estiramento C=C do anel do poliéster [25],  $1371\text{ cm}^{-1}$  que é devido à deformação angular das ligações CH do anel [34] e  $1338\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada as vibrações de flexão do grupo CH [35], tiveram suas intensidades reduzidas em 32%, 16% e 19% respectivamente. E as bandas em  $1453\text{ cm}^{-1}$  e  $1408\text{ cm}^{-1}$ , que são devido às vibrações de flexão dos grupos  $\text{CH}_3$  [40] e  $\text{CH}_2$  [33], respectivamente, tiveram suas intensidades mantidas.

Ainda na região de impressão digital é possível notar que a banda de altíssima intensidade em  $1241\text{ cm}^{-1}$  teve sua intensidade aumentada em 5%, essa banda é referente às vibrações de estiramento C–O [25][31], em seu ombro havia uma banda de baixa intensidade em  $1308\text{ cm}^{-1}$ , a qual está relacionada às vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$ [58], após o tratamento essa banda não foi notada. Já a banda em  $1260\text{ cm}^{-1}$  que é relativa às vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  [22],que também estava no ombro da banda  $1241\text{ cm}^{-1}$  manteve sua intensidade após o tratamento por plasma de  $\text{CO}_2$ .

A banda  $1118\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada às vibrações de flexão das ligações C-H no plano do anel [32] surgiu em baixíssima intensidade após o tratamento à plasma de

CO<sub>2</sub>, já a banda 1097 cm<sup>-1</sup> também teve sua intensidade mantida, no entanto sofreu um pequeno deslocamento para 1093 cm<sup>-1</sup> e refere-se às vibrações de estiramento C–O [25][59].

Em 1042 cm<sup>-1</sup> observou-se uma banda referente às vibrações de estiramento C–O [25][43] [60]. A banda 1016 cm<sup>-1</sup>, que está relacionada às vibrações das ligações C–H no plano do anel [25] [31] manteve sua intensidade após o tratamento, já a banda 969 cm<sup>-1</sup> que é relativa às vibrações de estiramento C–H fora do plano do anel [38] teve sua intensidade aumentada em 200%.

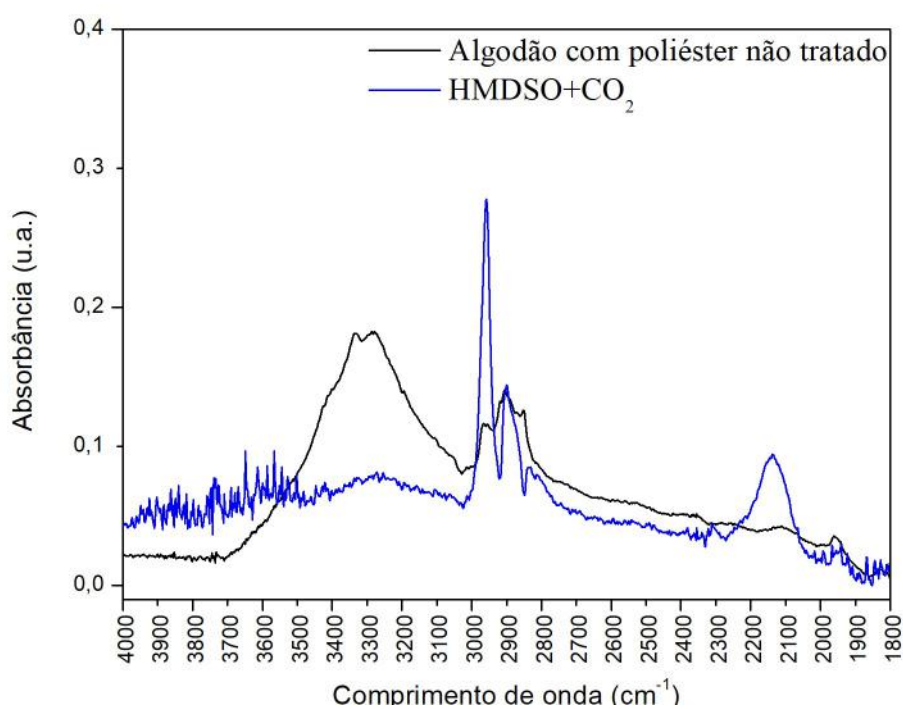
As bandas 900 cm<sup>-1</sup>, 872 cm<sup>-1</sup>, 846 cm<sup>-1</sup> e 792 cm<sup>-1</sup>, que estão relacionadas às vibrações das ligações C–H fora do plano do anel [25], vibrações das ligações C–H do anel [25][36], rotação de grupos CH<sub>2</sub> [39] e vibrações de balanço C–H [41], respectivamente, também tiveram suas intensidades mantidas após o tratamento. Já a banda 895 cm<sup>-1</sup> relativa às ligações β-glicosídicas [50], teve sua intensidade reduzida em 25% e a banda em 721 cm<sup>-1</sup> relacionada vibrações de flexão CH<sub>2</sub> [25] teve sua intensidade reduzida em 8%

Ao avaliar esse espectro nota-se que as bandas na região de maior comprimento de onda do espectro, entre 3333 cm<sup>-1</sup> e 2850 cm<sup>-1</sup>, deixaram de aparecer no espectro após o tratamento por plasma de CO<sub>2</sub>. É importante ressaltar que tais bandas são relativas ao algodão, uma vez que não se encontravam no espectro do tecido de poliéster sem tratamento, mas encontravam-se no espectro do algodão. Além disso, a banda 895 cm<sup>-1</sup> que está relacionada às ligações β-glicosídicas presentes no algodão, teve sua intensidade diminuída nesse mesmo espectro. Por outro lado, a banda em 1712 cm<sup>-1</sup>, que é relativa ao às conjugações de C=O com C=C do anel, específicas do poliéster, como dito anteriormente, teve sua intensidade aumentada após o tratamento, ademais nesse espectro também foi possível notar o aumento na intensidade da banda em 969 cm<sup>-1</sup>, e o aparecimento da banda em 1118 cm<sup>-1</sup>, que são relativas às vibrações de flexão das ligações C-H no plano do anel e às vibrações de estiramento C–H fora do plano do anel [38], respectivamente. Também notou-se o aumento na intensidade da banda 1241 cm<sup>-1</sup> relacionada às vibrações de estiramento C–O e redução da banda em 721 cm<sup>-1</sup>, relativa às vibrações de flexão CH<sub>2</sub>.

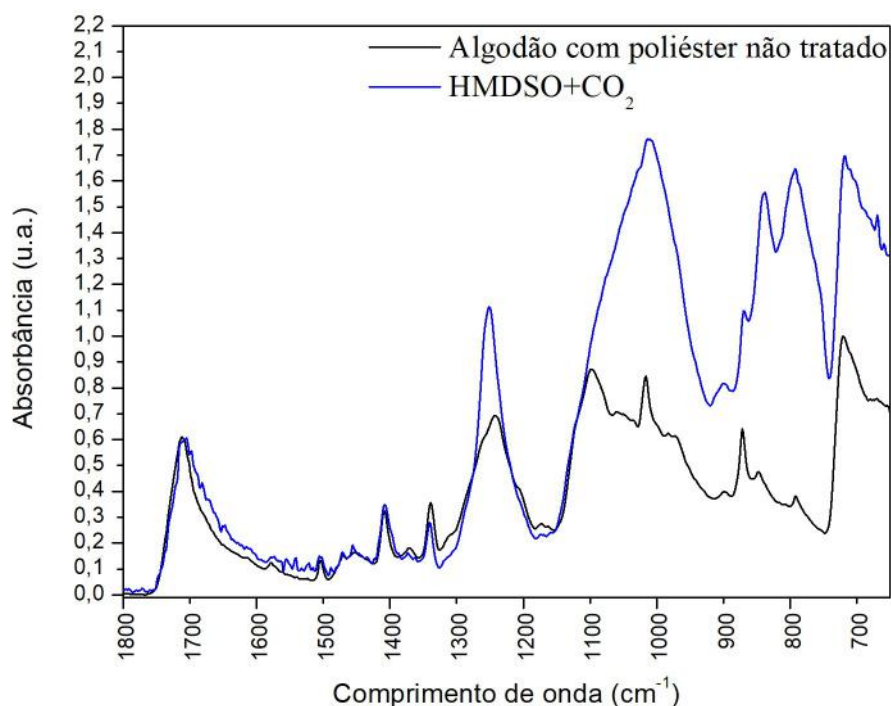
Esses resultados levam a crer que houve desbaste da superfície, através da diminuição de bandas relacionadas ao algodão e aumento na intensidade das bandas relacionadas ao poliéster, mas também indicam que houve deposição de um filme, uma vez que se notou um aumento de bandas relacionadas às ligações C–O e CH<sub>x</sub>,

Diante desse resultado, verificou-se a necessidade de observar o tecido no microscópio óptico, e ao fazê-lo nota-se que a trama do tecido é feita com fios de poliéster em uma direção e fios de algodão enrolados em fios de poliéster na outra direção, com isso, o tratamento não consegue alcançar o algodão, portanto neste caso é provável que tenha tido a deposição de um filme sobre a superfície, corroborando com os resultados visualizados nas imagens de AFM e MEV e também explicando o fato de no espectro do tecido sem tratamento observar-se a composição superficial majoritariamente de bandas relacionadas ao poliéster.

Vale ressaltar que é possível que algumas fibras de algodão tenham sofrido desbaste em sua superfície durante o tratamento a plasma, explicando também o aumento na intensidade das bandas relativas ao poliéster.



**Figura 73.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão com poliéster não tratado e tratado por plasma de HMDSO com CO<sub>2</sub> na região do espectro entre 4000 cm<sup>-1</sup> 1800 cm<sup>-1</sup>



**Figura 74.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão com poliéster não tratado e tratado por plasma de HMDSO com CO<sub>2</sub> na região do espectro entre 1800 cm<sup>-1</sup> 650 cm<sup>-1</sup>

O espectro do tecido de algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (espectro em **azul** na figura 68 e seus respectivos aumentos, comparados ao tecido não tratado, nas figuras 73 e 74) apresentou diferenças significativas ao ser comparado com o espectro do tecido de algodão com poliéster não tratado, indicando que houve modificação na composição química da superfície do tecido após o tratamento.

Uma das modificações observadas foi a diminuição na intensidade em 44,5% da banda em 1712 cm<sup>-1</sup>, e como discutido anteriormente, essa é uma banda característica do poliéster, e por isso pode ser utilizada como parâmetro de comparação na avaliação dos espectros nos quais está presente. Diante disso, realizou-se a multiplicação de todo o espectro do tecido de algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, de modo que a banda em 1712 cm<sup>-1</sup> ficasse com a mesma intensidade que no espectro do tecido de algodão com poliéster sem tratamento, isso foi feito no intuito de verificar as modificações químicas causadas na superfície do tecido após o tratamento à plasma.

No espectro do tecido de algodão com poliéster, após o tratamento à plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> foram observadas a presença de duas bandas de baixa intensidade, uma em 2961 cm<sup>-1</sup>, relativa às vibrações de estiramento simétrico de CH<sub>3</sub>

em Si-CH<sub>3</sub> [45] [46] e outra em 2904 cm<sup>-1</sup>, que também está relacionada às vibrações de estiramento simétrico de CH<sub>3</sub> em Si-CH<sub>3</sub> [45] [46]. Além dessas, também foi possível observar uma banda larga e de baixa intensidade em 2135 cm<sup>-1</sup>, essa banda é relativa às vibrações de estiramento C–O [55].

Ao avaliar as bandas 1504 cm<sup>-1</sup>, 1471 cm<sup>-1</sup>, 1453 cm<sup>-1</sup>, 1408 cm<sup>-1</sup>, 1371 cm<sup>-1</sup>, 1338 cm<sup>-1</sup> e 1308 cm<sup>-1</sup>, que são respectivamente relativas às vibrações de estiramento C–H do anel [37], vibrações de estiramento C=C do anel [25], vibrações de flexão do grupo CH<sub>3</sub> [40], vibrações de flexão do grupo CH<sub>2</sub> [33], deformação angular das ligações CH do anel [34], vibrações de flexão do grupo CH [35] e vibrações de flexão do grupo CH<sub>3</sub>[58], verificou-se que elas mantiveram suas intensidades após o tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>.

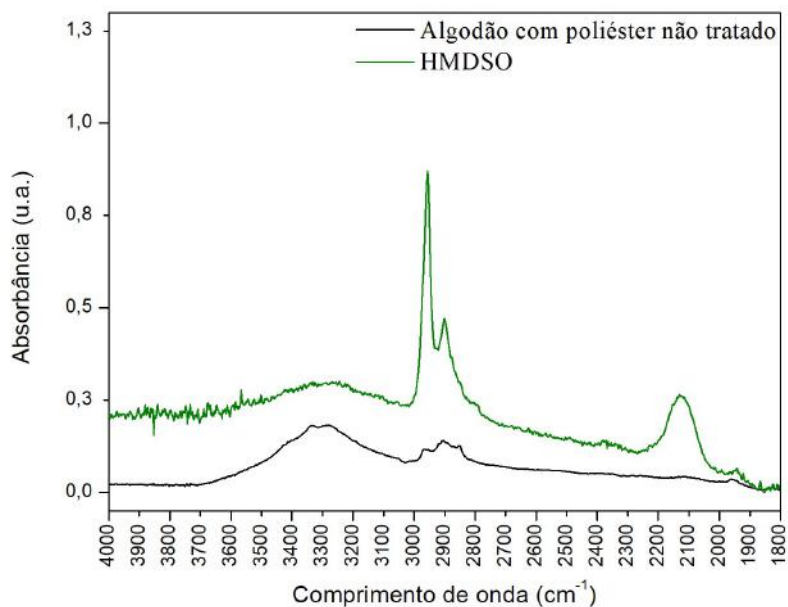
Na região que compreendia as bandas 1260 cm<sup>-1</sup>, 1241 cm<sup>-1</sup> e 1203 cm<sup>-1</sup>, observou-se o surgimento de uma nova banda, em 1250 cm<sup>-1</sup>, relacionada a vibrações de flexão assimétricas de Si–CH<sub>3</sub> em Si(CH<sub>3</sub>) [22]. As bandas em 1173 cm<sup>-1</sup> e 1160 cm<sup>-1</sup> referentes às vibrações de rotação do grupo CH<sub>3</sub> [44] e vibrações de estiramento C–O–C [50], mantiveram suas intensidades após o tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>.

Nesse espectro foi observada uma banda de alta intensidade em 1015 cm<sup>-1</sup>, que está relacionada com vibrações de estiramento do Si-O-Si [23], e outra banda de baixa intensidade em 900cm<sup>-1</sup> relativa às vibrações das ligações C–H fora do plano do anel [25]. Notou-se também, a presença de novas bandas de alta intensidade em 840 cm<sup>-1</sup> e 794 cm<sup>-1</sup>, que são atribuídas às vibrações de rotação do grupo CH<sub>3</sub> e vibrações de estiramento Si–C em Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [47], respectivamente.

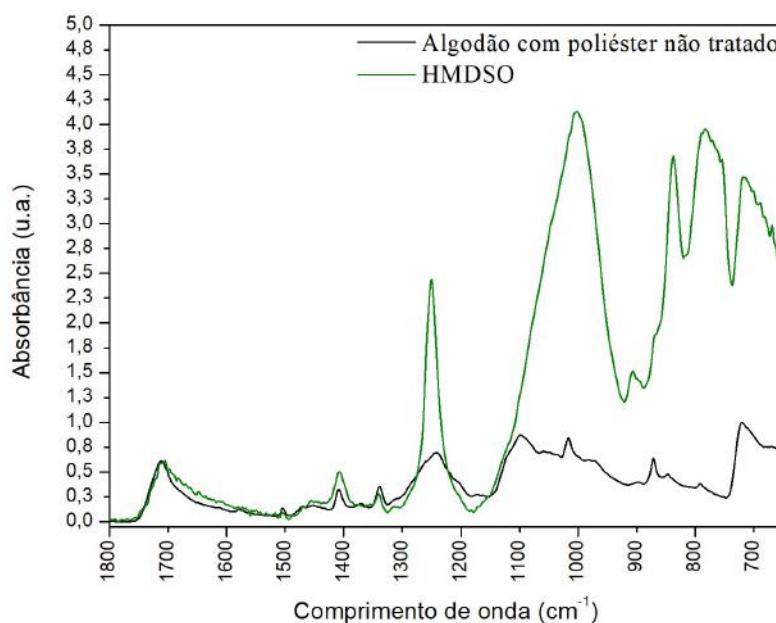
A banda em 872 cm<sup>-1</sup> relativa às vibrações das ligações C–H do anel [25][36] manteve sua intensidade, já a banda em 721 cm<sup>-1</sup>, relativa às vibrações de flexão CH<sub>2</sub> [25] teve sua intensidade aumentada em 12%.

Ao avaliar o espectro do tecido de algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> verificou-se a presença de novas bandas referentes a grupos SiCH<sub>3</sub> bem como de grupos Si–O–Si, indicando que houve a deposição do filme à base de silício e que os grupos depositados não são muito extensos devido à presença de grupos terminais CH<sub>3</sub>. Ademais, notou-se a redução na intensidade da banda 1712 cm<sup>-1</sup>, o que não necessariamente significa que houve quebra na ligação C=O, característica do poliéster, mas sim que o filme recobriu o tecido. Nesse espectro não foi observada a presença de bandas referentes a grupos OH, tampouco de bandas referentes

à água, indicando que o filme depositado tem características hidrofóbicas. Sendo assim, o espectro em questão corrobora com os resultados das microscopias de MEV e AFM referentes à essa amostra, bem como aos testes de ângulo de contato com a água.



**Figura 75.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão com poliéster não tratado e tratado por plasma de HMDSO na região do espectro entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  1800  $\text{cm}^{-1}$



**Figura 76.** Comparação entre os espectros do tecido de algodão com poliéster não tratado e tratado por plasma de HMDSO na região do espectro entre 1800  $\text{cm}^{-1}$  650  $\text{cm}^{-1}$

O espectro do tecido de algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO (espectro em **verde** na figura 68 e seus respectivos aumentos, comparados ao tecido não tratado, nas figuras 75 e 76) também apresentou diferenças significativas ao ser

comparado com o espectro do tecido de algodão com poliéster sem tratamento, como por exemplo, a redução na intensidade da banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  em 75%.

Como discutido anteriormente, a banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$ , é uma banda característica do poliéster, e por isso é utilizada como parâmetro na comparação de espectros. Diante disso, realizou-se a multiplicação de todo o espectro do tecido de algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO, de modo que a banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  tivesse a mesma intensidade nos dois espectros, facilitando assim, a avaliação das modificações químicas causadas na superfície do tecido após o tratamento.

No espectro do tecido tratado por plasma de HMDSO com  $\text{CO}_2$ , notou-se a presença de duas bandas de baixa intensidade, uma em  $2961\text{ cm}^{-1}$ , relativa às vibrações de estiramento simétrico de  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si-CH}_3$  [45] [46] e outra em  $2904\text{ cm}^{-1}$ , que também está relacionada às vibrações de estiramento simétrico de  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si-CH}_3$  [45] [46]. Em  $2135\text{ cm}^{-1}$  foi possível observar uma banda larga e de baixa intensidade, ela é atribuída às vibrações de estiramento  $\text{C-O}$  [55].

As bandas em  $1578\text{ cm}^{-1}$ ,  $1504\text{ cm}^{-1}$ ,  $1471\text{ cm}^{-1}$  e  $1453\text{ cm}^{-1}$  tiveram suas intensidades mantidas após o tratamento e elas são atribuídas às vibrações de estiramento da ligação  $\text{C=O}$  [30], vibrações de estiramento  $\text{C-H}$  do anel [37], vibrações de estiramento  $\text{C=C}$  do anel [25] e vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  [40], respectivamente. Já a banda em  $1408\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada às vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_2$  [33] teve sua intensidade aumentada em 53,8%.

A banda  $1338\text{ cm}^{-1}$  relativas às vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}$  [35] não teve sua intensidade modificada. Nessa região do espectro notou-se a presença de uma nova banda de baixa intensidade em  $1314\text{ cm}^{-1}$ , que é proveniente de vibrações de balanço do grupo  $\text{CH}_2$  fora do plano [50].

Nesse espectro, observou uma banda, de média intensidade em  $1250\text{ cm}^{-1}$ , que é proveniente de vibrações de flexão assimétricas de  $\text{Si-CH}_3$  em  $\text{Si}(\text{CH}_3)$  [22], e outra intensa em  $1002\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada com vibrações de estiramento  $\text{C-O}$  [51].

Em  $905\text{ cm}^{-1}$ , observou-se o surgimento de uma nova banda de baixa intensidade, a qual refere-se às vibrações de ligações  $\text{C-H}$  [25], já a banda em  $872\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada às vibrações das ligações  $\text{C-H}$  do anel [25][36], teve sua intensidade aumentada em 100%.

Nesse espectro notou-se a presença de uma banda de alta intensidade em  $840\text{ cm}^{-1}$ , relativa às vibrações de rotação do grupo  $\text{CH}_3$  e vibrações de estiramento  $\text{Si-C}$  em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [47] e de uma banda larga e intensa em  $794\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída às vibrações

de rotação do grupo  $\text{CH}_3$  e vibrações de estiramento  $\text{Si-C}$  em  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  [47]. Na cauda da banda em  $794\text{ cm}^{-1}$ , notou-se a presença de outras duas bandas, uma em  $784\text{ cm}^{-1}$  relacionada às vibrações de estiramento de  $\text{Si-O}$  em  $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)$  [48] e outra banda em  $754\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída às vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$  [23]. A banda em  $721\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída às vibrações de flexão  $\text{CH}_2$  [25], teve sua intensidade aumentada em 47,8%.

Ao avaliar o espectro do tecido de algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO, nota-se a presença de novas bandas referentes a grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ ,  $x = 1, 2$  e  $3$ , bem como de grupos  $\text{Si-O-Si}$  e  $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)$ , confirmando que houve deposição de filme à base de silício. Os espectros também sugerem que os grupos depositados não são muito extensos devido à presença considerável de grupos terminais  $\text{CH}_3$ , mas há também a presença de grupos mais longos, como o  $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)$ , o que explica a presença de partículas maiores nesse filme, quando comparado com o filme depositado a partir do plasma de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$ .

Outro ponto observado foi a redução na intensidade da banda  $1712\text{ cm}^{-1}$ , essa redução não necessariamente sugere que houve quebra na ligação  $\text{C=O}$ , característica do poliéster, mas sim que o filme depositado recobriu o tecido.

Nesse espectro não foi observada a presença de bandas referentes a grupos  $\text{OH}$ , tampouco de bandas referentes à água, indicando que o filme depositado tem características hidrofóbicas. Sendo assim, o espectro em questão corrobora com os resultados das microscopias de MEV e AFM referentes à essa amostra, bem como aos testes de ângulo de contato com a água.

Vale ressaltar que ao comparar os espectros dos filmes de HMDSO e HMDSO com  $\text{CO}_2$  é possível notar uma maior na intensidade das bandas relacionadas às vibrações de estiramento  $\text{C-O}$  e aos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ , ademais, notou-se o surgimento de uma banda relativa ao grupo  $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)$ , já o filme de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$ , apresentou maior intensidade nas bandas relativas às ligações  $\text{Si-O}$ , além disso, o espectro tratado por HMDSO puro teve um maior aumento na intensidade da banda referente às vibrações de flexão  $\text{CH}_2$ , indicando que o filme de HMDSO possui cadeias maiores que o filme de HMDSO combinado  $\text{CO}_2$  e também que o filme depositado por plasma de HMDSO puro contém mais carbono que o filme depositado por plasma de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$ , corroborando com os mapas composicionais obtidos através da técnica de EDS.



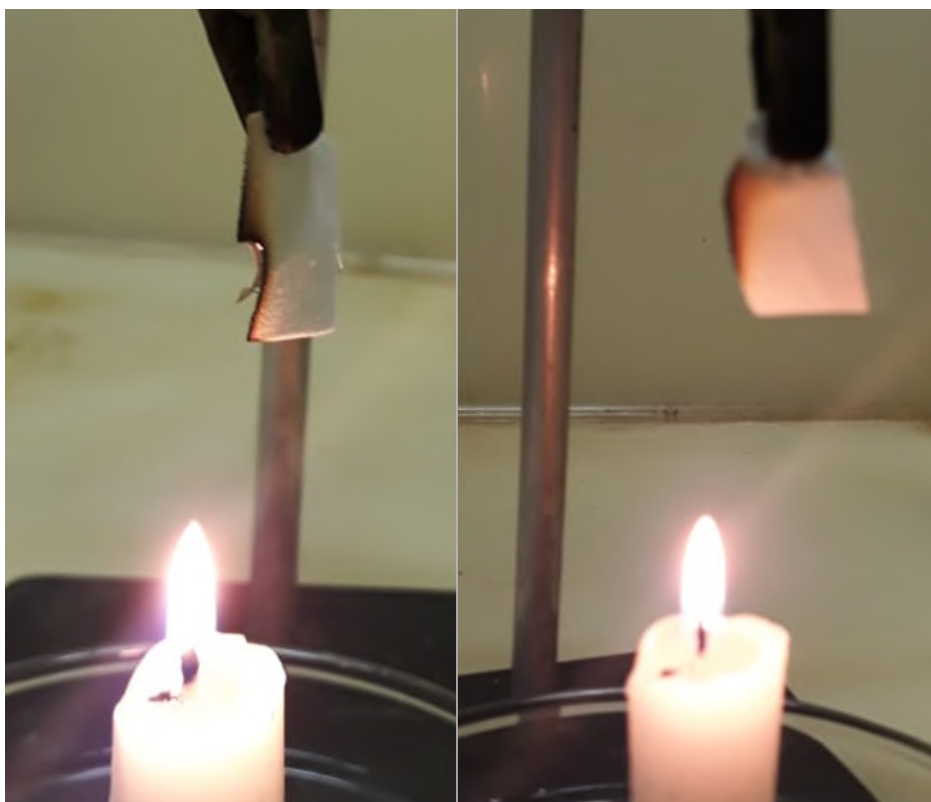
**Tabela 5.** Designação dos picos referentes aos tecidos de algodão não tratado e tratados por plasma de CO<sub>2</sub>, HMDSO e HMDSO com CO<sub>2</sub>

| Frequência do grupo (cm <sup>-1</sup> ) | Designação   | Referências  |
|---|--|--------------|
| 3333                                    | Vibrações das ligações O–H   | [25]         |
| 3277                                    | Vibrações das ligações O–H   | [25]         |
| 2967                                    | Vibrações de estiramento assimétrico de grupos CH <sub>3</sub>   | [25][26][27] |
| 2961                                    | Vibrações de estiramento simétrico de CH <sub>3</sub> em Si-CH <sub>3</sub>  | [45] [46]    |
| 2907                                    | Vibrações de estiramento da ligação C–H  | [25] [27]    |
| 2904                                    | Vibrações de estiramento simétrico de CH <sub>3</sub> em Si-CH <sub>3</sub>  | [45] [46]    |
| 2850                                    | Vibrações de estiramento da ligação C–H  | [25] [27]    |
| 2135                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [55]         |
| 1712                                    | Conjugações de C=O com C=C do anel   | [25] [27]    |
| 1578                                    | Vibrações de estiramento da ligação C=O  | [30]         |
| 1504                                    | Vibrações de estiramento C–H do anel   | [37]         |
| 1471                                    | Vibrações de estiramento C=C do anel   | [25]         |
| 1453                                    | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>3</sub>   | [40]         |
| 1408                                    | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>2</sub>   | [33]         |
| 1371                                    | Deformação angular das ligações CH do anel   | [34]         |
| 1338                                    | Vibrações de flexão do grupo CH  | [35]         |
| 1314                                    | Vibrações de balanço do grupo CH <sub>2</sub> fora do plano  | [50]         |
| 1308                                    | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>3</sub>   | [58]         |
| 1260                                    | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>3</sub>   | [22]         |
| 1250                                    | Vibrações de flexão assimétricas de Si–CH <sub>3</sub> em Si(CH <sub>3</sub> )                                     | [22]         |
| 1241                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [25] [31]    |
| 1203                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [50]         |
| 1173                                    | Vibrações de rotação do grupo CH <sub>3</sub>  | [44]         |
| 1160                                    | Vibrações de estiramento C–O–C   | [50]         |
| 1122                                    | Vibrações de torção do grupo CH <sub>2</sub>   | [44]         |
| 1097                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [59]         |
| 1093                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [25]         |
| 1059                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [43]         |
| 1048                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [60]         |
| 1036                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [60]         |
| 1016                                    | Vibrações das ligações C–H no plano do anel  | [25] [31]    |
| 1015                                    | Vibrações de estiramento do Si-O-Si  | [23]         |
| 1002                                    | Vibrações de estiramento C–O   | [51]         |
| 982                                     | Vibrações de estiramento C–O   | [50][51]     |
| 969                                     | Vibrações de estiramento C–H fora do plano do anel   | [38]         |
| 900                                     | Vibrações das ligações C–H fora do plano do anel   | [25]         |
| 905                                     | Vibrações de ligações C–H  | [25]         |
| 895                                     | Ligações β-glicosídicas  | [50]         |
| 872                                     | Vibrações das ligações C–H do anel   | [25][36]     |
| 846                                     | Rotação de grupos CH <sub>2</sub>  | [39]         |
| 840                                     | Vibrações de rotação do grupo CH <sub>3</sub> e vibrações de estiramento Si–C em Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | [47]         |

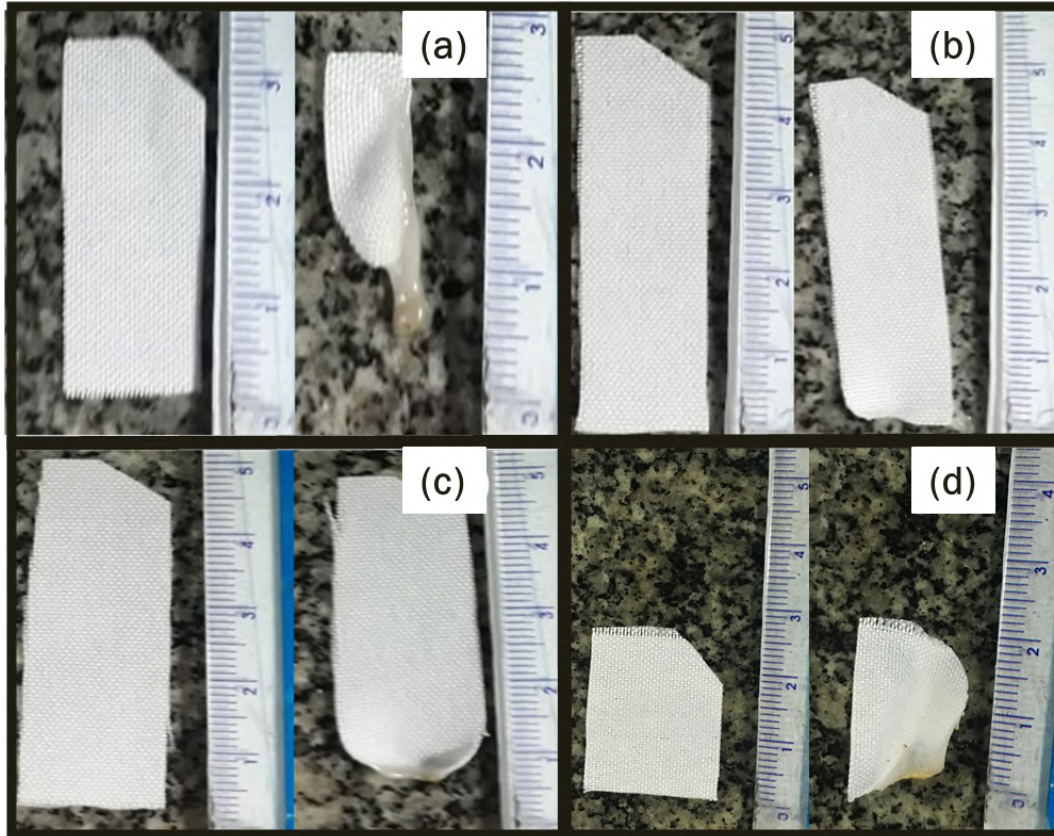
|     |  |      |
|-----|--|------|
| 794 | Vibrações de rotação do grupo CH <sub>3</sub> e vibrações de estiramento Si-C em Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | [47] |
| 792 | Vibrações de balanço C-H   | [41] |
| 784 | Vibrações de estiramento de Si-O em SiO(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )  | [48] |
| 754 | Vibrações de flexão do grupo CH <sub>3</sub> em Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                 | [23] |
| 721 | Vibrações de flexão CH <sub>2</sub>  | [25] |
| 668 | Deformação C=O fora do plano   | [44] |

#### 4.7. Teste visual de exposição à chama

Os testes de exposição à chama foram feitos conforme descrito no item 3.2.6, onde ambos tecidos, tratados e não tratados, foram expostos ao calor da chama por 40 segundos (figura 77). Para fins comparativos, fotos dos tecidos antes e após os testes foram tiradas e encontram-se nas figuras 78, 79 e 80.



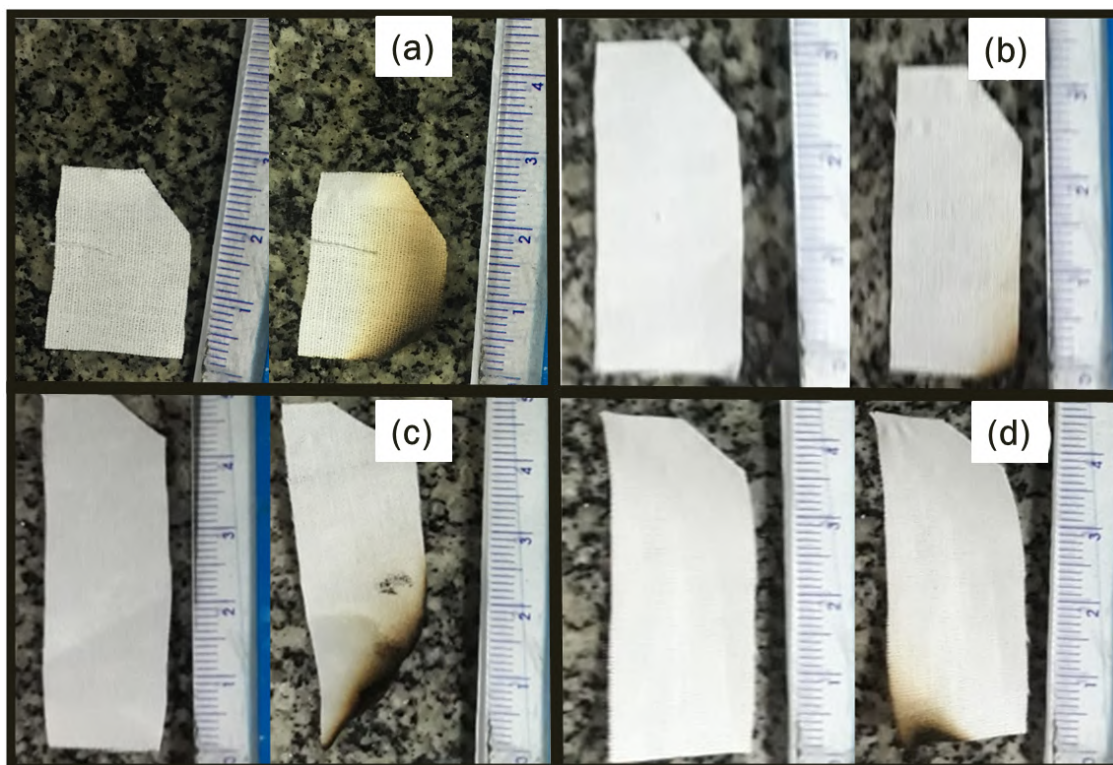
**Figura 77.** Imagens do teste de exposição à chama sendo realizado



**Figura 78.** Comparação entre os tecidos de poliéster antes e após o teste de exposição à chama (a) tecido não tratado (b) tecido tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (c) tecido tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (d) tecido tratado por plasma de HMDSO

A figura 78 ilustra o resultado dos testes de exposição à chama realizados com o tecido de poliéster não tratado (a), tratado com plasma de HMDSO+CO<sub>2</sub> (b), tratado com plasma de CO<sub>2</sub> (c) e tratado com plasma de HMDSO (d). Esses testes permitiram observar o comportamento dos tecidos após exposição à chama por um mesmo período (40 segundos), e através deles notou-se que o tecido sintético não tratado apresentou menor resistência à chama e teve uma maior degradação que os tecidos tratados por plasma de HMDSO, CO<sub>2</sub> e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>. Neste caso, observou-se também que o tecido tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> apresentou menor degradação que o tecido tratado apenas por plasma de HMDSO, que por sua vez apresentou menor degradação que o tecido tratado por plasma de CO<sub>2</sub>. Os resultados estão condizentes com os resultados observados na análise termogravimétrica, uma vez que os tecidos tratados à plasma tiveram massa remanescente superior, quando comparados com o tecido sem tratamento, indicando que as deposições dos filmes protegeram, de certa forma o tecido, mesmo que em diferentes proporções, como foi observado no teste de exposição à queima. Estes resultados também corroboram com o

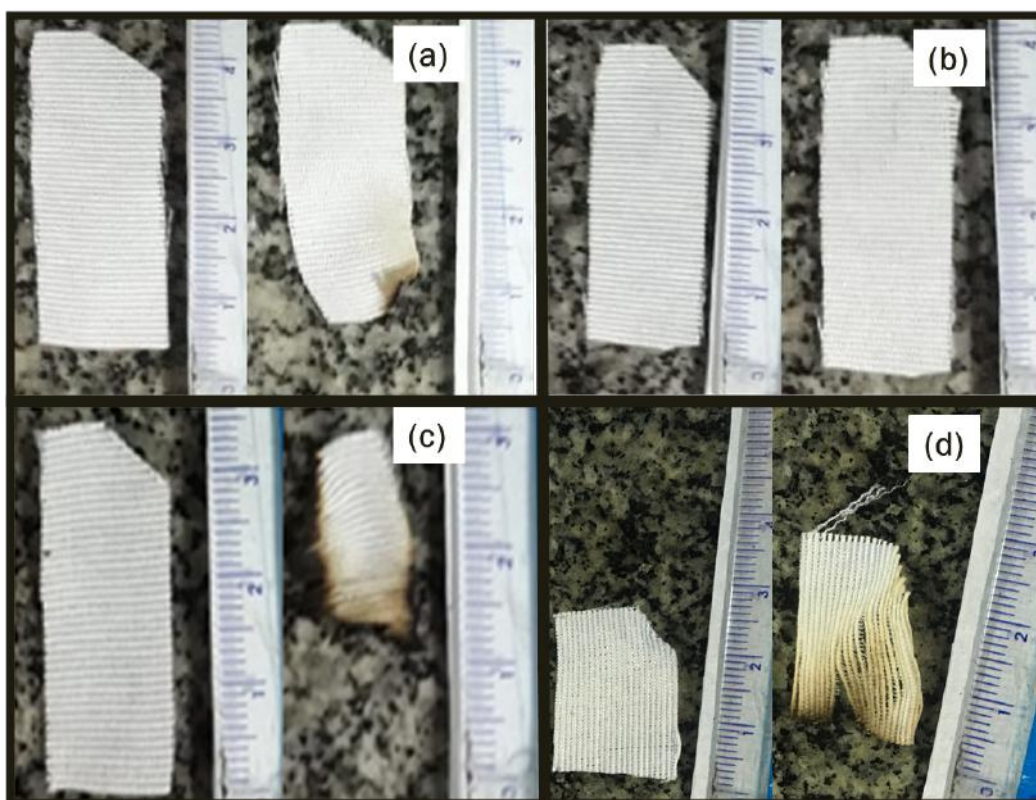
que foi observado nas microscopias, ou seja, que no tecido de poliéster não houve desbaste da superfície do tecido após os tratamentos à plasma, mas sim que houve deposição de filmes finos, nos três casos.



**Figura 79.** Comparação entre os tecidos de algodão antes e após o teste de exposição à chama (a) tecido não tratado (b) tecido tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (c) tecido tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (d) tecido tratado por plasma de HMDSO

A figura 79 ilustra o resultado dos testes de queima realizados com o tecido de algodão não tratado (a) e tratado pelos plasmas de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> (b), de CO<sub>2</sub> (c) e de HMDSO (d). Esses testes permitiram observar que para um mesmo período de exposição à chama, o tecido de algodão não tratado apresentou menor resistência à chama e teve uma maior degradação que o tecido tratado com plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>. Para este tecido, o tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> conferiu ao tecido resistência à chama um levemente maior que o tecido tratado por plasma de HMDSO puro, ele apresentou uma diferença sutil após o teste de exposição chama com uma área de degradação um pouco maior que o tecido tratado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>. Já o tecido de algodão tratado por plasma de CO<sub>2</sub> não conferiu ao tecido maior resistência à chama, como observado na imagem, houve degradação considerável da amostra após exposição ao teste de queima. Os resultados observados foram condizentes com os demais resultados

observados para o tecido de algodão, uma vez que conforme indicam as microscopias, o tratamento à plasma de  $\text{CO}_2$ , ocasionou o desgaste da superfície, não havendo deposição de filme e com isso houve a degradação do material ao ser exposto à chama, já os tratamentos à plasma de HMDSO e HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$ , conforme observado nas microscopias depositaram sobre o tecido um filme fino, o que protegeu o material durante o teste de exposição à chama. Além disso, os resultados observados nesse teste corroboram os resultados observados na análise termogravimétrica, uma vez que os tecidos tratados por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$  apresentaram massa remanescente superior e também maior resistência quando expostos à chama, quando comparados ao tecido de algodão sem tratamento, já o tecido tratado por plasma de  $\text{CO}_2$ , por ter sofrido desgaste da superfície ficou mais suscetível à chama, apresentando menor massa remanescente na análise termogravimétrica e também maior degradação, quando comparado com o tecido sem tratamento.



**Figura 80.** Comparação entre os tecidos de algodão com poliéster antes e após o teste de exposição à chama (a) tecido não tratado (b) tecido tratado por plasma de HMDSO combinado com  $\text{CO}_2$  (c) tecido tratado por plasma de  $\text{CO}_2$  (d) tecido tratado por plasma de HMDSO

A figura 80 ilustra o resultado dos testes de queima realizados com o tecido de algodão com poliéster não tratado (a), tratado por plasma de HMDSO combinado com

CO<sub>2</sub> (b), tratado por plasma de CO<sub>2</sub> (c) e tratado por plasma de HMDSO (d). Esses testes permitiram observar que para um mesmo período de exposição à chama, o tecido de algodão com poliéster tratado com plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> não apresentou mudança aparente, o tecido tratado por plasma de CO<sub>2</sub> apresentou degradação considerável após exposição ao teste de queima, inclusive mais severa que o tecido sem tratamento, já o tecido tratado por plasma de HMDSO apresentou comportamento diferenciado dos demais, onde alguns fios da trama sofreram degradação, causando a desfiar do tecido.

Ao avaliar os resultados dos testes de exposição à chama para este tecido em especial, verificou-se a necessidade de observar em microscópio óptico o comportamento dos mesmos após o teste, e com isso verificou-se que no tecido tratado por plasma de CO<sub>2</sub> os fios de poliéster fundiram enquanto que os fios de algodão se degradaram até decomposição completa, já no tecido tratado por HMDSO notou-se que algumas fibras de poliéster fundiram, causando o desfiar do tecido.

Os resultados observados nesse teste, exceto do tecido tratado por plasma de HMDSO, foram condizentes com os resultados das análises feitas no tecido em questão. Conforme observado nas microscopias e nos espectros de FTIR, o tratamento à plasma de CO<sub>2</sub>, ocasionou o desbaste da superfície das fibras de algodão, deixando o tecido mais suscetível à degradação quando exposto à chama, principalmente se a queima iniciasse pelas fibras não tratadas, e possivelmente foi isso que aconteceu durante o teste, uma vez que a amostra apresentou degradação considerável. Vale ressaltar que o tecido tratado por plasma de CO<sub>2</sub>, apresentou menor massa remanescente na análise termogravimétrica e também maior degradação, quando comparado com o tecido sem tratamento.

O tratamento por plasma HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, de acordo com o observado nas microscopias, ocasionou o depósito de um filme fino sobre a superfície do tecido, protegendo-o durante o teste de exposição à chama, explicando assim o porquê de não haver degradação do tecido após o teste. Além disso, os resultados observados nesse teste corroboram os resultados observados na análise termogravimétrica, uma vez que os tecidos tratados por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> apresentou massa remanescente superior e também maior resistência quando exposto à chama, quando comparado ao tecido de algodão com poliéster sem tratamento.

O tecido de algodão com poliéster tratado por plasma de HMDSO pode ter apresentado comportamento diferenciado no teste de exposição à chama pois possivelmente o lado sem recobrimento ficou mais exposto à chama durante o teste ou devido ao corte do tecido ter sido realizado em posição da trama diferente, as fibras de algodão podem ter ficado mais expostas à queima durante o teste, e como dito anteriormente, a trama desse tecido não permite que as fibras de algodão sejam recobertas pelo filme de forma efetiva, pois estão envolvidas por fibras de poliéster, portanto sua exposição à chama deixa o tecido mais suscetível à degradação. É importante mencionar que de acordo com os resultados das demais análises realizadas no tecido de algodão com poliéster submetido à esse tratamento, houve deposição de filme, o qual supostamente deveria ter protegido o tecido quando exposto à chama, sem contar que na análise termogravimétrica, esse filme apresentou comportamento similar ao filme depositado por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, portanto esperava-se observar no teste de exposição à chama um resultado parecido entre os tecidos tratados por plasmas de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>.

## 5. CONCLUSÕES

Tecidos de origem natural, sintética e mista (natural e sintética) foram tratados por plasma de HMDSO, CO<sub>2</sub> e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> pela técnica de deposição química em fase vapor. O tempo de tratamento e a tensão de autopolarização foram determinadas levando em consideração estudos realizados pelo Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da COPPE/UFRJ [22] e também fatores limitantes do material tratado, uma vez que a exposição a tensões mais altas, bem como maiores tempos de exposição levam a degradação do tecido, alterando sua textura e sua coloração.

As medidas de ângulo de contato indicam que os tratamentos por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> tornaram a superfície dos tecidos hidrofóbicas, com ângulos de contato superiores à 120° e ângulo de rolamento menor que 5°. A hidrofobicidade dos tecidos após esses tratamentos deve-se à deposição de filmes composto por grupos apolares, metilas terminais e grupos Si—, que podem estar orientados de modo a aumentar a tensão superficial, reduzindo assim a molhabilidade do tecido. Já o tratamento por plasma de CO<sub>2</sub> manteve a superfície do tecido hidrofílica,

ou por ter causado o desgaste da superfície ou por ter depositado um filme com grupos —OH e —COOH.

Por meio das imagens de MEV e AFM foi possível observar que os tratamentos por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> levaram ao recobrimento dos tecidos por um filme composto por pequenos grânulos, independente da origem do tecido ser natural, sintética ou mista. Já as imagens de MEV e AFM dos tecidos tratados por plasma de CO<sub>2</sub> indicam que a origem do tecido tem influência no tratamento, uma vez que foi observado que no tecido de algodão, de origem natural, houve o desgaste da superfície, já no tecido de poliéster, de origem sintética, observou-se a deposição de um filme fino, já o tecido misto, composto por algodão e poliéster, sugere-se que houve a deposição de filme.

Os filmes depositados a partir dos plasmas de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> apresentaram semelhanças morfológicas, no entanto ao avaliar seus mapas composicionais, obtidos através da técnica de EDS, notou-se que o tratamento por plasma de HMDSO apresentou maior teor de carbono e menor teor de silício que o tratamento por plasma de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, portanto o CO<sub>2</sub> não interfere na morfologia do filme, mas influencia a composição química.

As análises termogravimétricas indicam que a estabilidade térmica dos tecidos não foi significativamente alterada após os tratamentos à plasma, independente da natureza do tecido e do tratamento aplicado. Por serem tratamentos superficiais, eles atuam como uma camada de proteção do tecido, uma espécie de barreira, sem alterar a estabilidade térmica do tecido em si.

Os espectros de FTIR mostraram que os tecidos tratados por plasma de HMDSO e HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> tiveram sua superfície modificada através da deposição de filmes contendo átomos de silício ligados à carbono, oxigênio e hidrogênio e que nos espectros dos tecidos tratados com HMDSO é possível notar maior intensidade de grupos contendo carbono do que no espectro dos tecidos tratados com HMDSO combinado com CO<sub>2</sub>, ainda que essa diferença seja sutil. Já os espectros dos tecidos de poliéster e de algodão com poliéster tratados por plasma de CO<sub>2</sub> apresentaram diferenças sutis quando comparadas aos espectros dos respectivos tecidos não tratados, como por exemplo o surgimento de bandas referentes ao grupo OH no tecido de poliéster, indicando que houve deposição de filme sobre esse tecido e o aumento na intensidade da banda em 1712 cm<sup>-1</sup> e de bandas relacionadas às ligações C—O e C—H no tecido de algodão com poliéster, indicando que neste caso houve tanto o desgaste da



superfície do tecido, bem como a deposição de filme sobre o mesmo. O espectro do tecido de algodão tratado por plasma de CO<sub>2</sub> não apresentou diferença significativa quando comparada com o espectro do mesmo tecido não tratado, indicando que não houve modificação da superfície, mas o desbaste da mesma.

Os testes de exposição à chama indicaram que os filmes à base de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> tiveram uma melhor atuação na proteção dos tecidos quando comparados aos filmes à base de HMDSO. E que os filmes à base de HMDSO combinado com CO<sub>2</sub> apresentaram melhor desempenho em tecidos de origem sintética (poliéster e algodão com poliéster) do que em tecidos de origem natural (algodão). Já o tratamento à base de CO<sub>2</sub>, foi capaz de proteger o tecido de poliéster, no entanto deixou os tecidos de algodão e algodão com poliéster mais suscetíveis à degradação.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar a deposição dos filmes em ambos os lados dos tecidos
- Realizar os testes de exposição à chama e a análise termogravimétrica nas amostras tratadas dos dois lados
- Realizar a deposição dos filmes no reator indutivo
- Caracterizar os filmes depositados no reator indutivo para fins de comparação com os filmes depositados no reator capacitivo
- Realizar testes de Índice Limite de Oxigênio (LOI) para avaliar a facilidade com que o tecido entra em ignição após o tratamento à plasma. Vale ressaltar que este é um ensaio normalizado (ASTM D2863)
- Realizar ensaio de queima vertical (UL94) a fim de caracterizar a inflamabilidade do tecido após o tratamento à plasma. Vale ressaltar que este teste é normalizado pelo Underwriters Laboratory e tem sido aplicado internacionalmente para esta finalidade.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] M. R. Vargas and V. P. e Silva, “Resistência ao fogo das estruturas de aço.” Instituto Brasileiro de Siderurgia, Rio de Janeiro, pp. 1–76, 2003.
- [2] Assessoria de comunicação do Museu Nacional, “Museu Nacional.” Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.
- [3] S. Liang, N. M. Neisius, and S. Gaan, “Progress in Organic Coatings Recent developments in flame retardant polymeric coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 11, pp. 1642–1665, 2013.
- [4] A. Velloso Sarmiento Gomes, N. Róblis Versiani Costa, and N. Della Santina Mohallem, “Os Tecidos e a Nanotecnologia,” *Química Nov. na Esc.*, vol. 34, no. 4, pp. 288–296, 2016.
- [5] A. R. Horrocks, “Flame-retardant Finishing of Textiles,” *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 16, pp. 62–101, 1986.
- [6] S. Lu and I. Hamerton, “Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, pp. 1661–1712, 2002.
- [7] D. de A. A. Poloto et al., “Manual do combate ao incêndio.” COMISSÃO TRIPARTITE PERMANENTE DE NEGOCIAÇÃO DO SETOR ELETRICO NO ESTADO DE SÃO, São Paulo, pp. 231–242, 2005.
- [8] D. ÂLCANTARA, M. R.; DALTIM, “A química do processamento têxtil,” *Quim. Nova*, vol. 19, no. 3, pp. 320–330, 1996.
- [9] F. H. Miyada, R. A. Sanches, and W. Mantovani, “Tratamento Anti-Chama em Materiais Têxteis,” pp. 1–11.
- [10] L. Du, G. Xu, Y. Zhang, and J. Qian, “Properties of a Novel Intumescent Flame Retardant ( IFR ) and Its Application in Halogen-Free Flame Retardant Ethylene Propylene Diene Terpolymer ( EPDM ) Synthesis and Properties of a Novel Intume,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, no. 50, pp. 372–378, 2011.
- [11] H. Huang, M. Tian, L. Liu, W. Liang, and L. Zhang, “Effect of Particle Size on Flame Retardancy of Mg ( OH ) 2 -Filled Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Composites,” *Wiley Intersci.*, pp. 4461–4469, 2006.
- [12] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. Lopez-cuesta, and P. Dubois, “New prospects in flame retardant polymer materials : From fundamentals to nanocomposites,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 63, pp. 100–125, 2009.

- [13] G. C. Tesoro, "Chemical Modification of Polymers with Flame-Retardant Compounds," *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, vol. 13, no. 1, pp. 283–353, 1978.
- [14] E. D. Weil, "of Fire Sciences Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings – A State-of-the-Art Review," 2011.
- [15] J. Gu, G. Zhang, S. Dong, Q. Zhang, and J. Kong, "Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, pp. 7835–7841, 2007.
- [16] R. B. R. S. Oliveira, A. L. Moreno Junior, and L. C. M. Vieira, "Intumescent paint as fire protection coating," *Ibracon Struct. Mater. J.*, vol. 10, no. 1, pp. 220–243, 2017.
- [17] M. Fairbanks, "sequencia\_formacao\_espuma\_protege\_substrato." Marcelo Fairbanks, São Palo, p. <https://www.quimica.com.br>, 2013.
- [18] S. A. de S. Camargo Jr, "Chemical Vapor Deposition." 2017.
- [19] G. Lavareda, "Chemical Vapour Deposition ( CVD )." .
- [20] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films*. Academic Press, 1992.
- [21] Y. Hamedani, P. Macha, T. Bunning, R. Naik, and M. Vasudev, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition : Where we are and the Outlook for the Future," in *Chemical Vapor Deposition-Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*, 2016, pp. 247–280.
- [22] M. D. F. Albuquerque, E. Santos Jr, R. R. T. Perdone, and R. A. Simão, "Effect of self-bias voltage on the wettability , chemical functionality and nanomechanical properties of hexamethyldisiloxane films," *Thin Solid Films*, vol. 564, pp. 73–78, 2014.
- [23] M. D. da F. de Albuquerque, "ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FILMES DE AMIDO DE MILHO POR PLASMA DE He E HMDSO Marta," Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- [24] A. Laukart, M. Thomas, U. Schwarting, and C. Klages, "Hydrophobic and release films from HMDSO – a parametric study for using atmospheric pressure plasma processes," *22nd Int. Symp. Plasma Chem.*, pp. 1–4, 2015.
- [25] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Fourth /ed. Belmont, Ca, USA, 2009.
- [26] K. H. Solangi et al., "Experimental investigation of heat transfer performance and frictional loss of functionalized GNP-based water coolant in a closed conduit flow," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 6, pp. 4552–4563, 2016.

- [27] S. Paszkiewicz et al., "Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate-: Co -1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)- block - poly(tetramethylene oxide) copolymers," *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 7, no. 66, pp. 41745–41754, 2017.
- [28] C. S. Park, D. H. Kim, B. J. Shin, and H. S. Tae, "Synthesis and characterization of nanofibrous polyaniline thin film prepared by novel atmospheric pressure plasma polymerization technique," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 1, pp. 18–21, 2016.
- [29] S. Giri, D. Ghosh, and C. K. Das, "One Pot synthesis of Ilmenite-Type NiMnO<sub>3</sub>/'Nitrogen-Doped' Graphene nanocomposites as Next Generation Supercapacitors," *R. Soc. Chem.*, vol. 42, pp. 14361–14364, 2013.
- [30] S. Karimi, J. Feizyab, F. Mehrroja, and M. Farrokhniac, "Detection and quantification of food colorant adulteration in saffron sample using chemometric analysis of FT-IR spectra," *R. Soc. Chem. Adv.*, vol. 6, pp. 23085–23093, 2016.
- [31] M. M. Massoba, Ed., *Spectral Methods in Food Analysis: Instrumentation and Applications*, 1st Editio. 1998.
- [32] M. K. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, G. Nayak, K. Bairwa, and S. Jana, "54," *J. Anal. Bioanal. Tech.*, vol. 6, no. 5, 2015.
- [33] L. M. Johnson et al., "Elastomeric microparticles for acoustic mediated bioseparations," *J. Nanobiotechnology*, vol. 11, no. 22, 2013.
- [34] R. R. E. Artz et al., "FTIR spectroscopy can predict organic matter quality in regenerating cutover peatlands.," *Soil Biol. Biochem.*, vol. 40, no. 2, pp. 515–527, 2008.
- [35] S. Dıblan, P. Kadirođlu, and L. Y. Aydemir, "FT-IR SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION AND CHEMOMETRIC EVALUATION OF LEGUMES EXTRACTED WITH DIFFERENT SOLVENTS," *Food Heal.*, vol. 4, no. 2, pp. 80–88, 2018.
- [36] N. B. Sanches, R. Pedro, M. F. Diniz, E. da C. Mattos, S. N. Cassu, and R. D. C. L. Dutra, "Infrared Spectroscopy Applied to Materials Used as Thermal Insulation and Coatings," *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 5, no. 4, pp. 421–430, 2013.
- [37] M. P. Gashti and I. Ebrahimi, "Radiation Effects and Defects in Solids : Incorporating Plasma Science and Plasma Technology Influence of atmospheric-air plasma on the coating of a nonionic lubricating agent on polyester fiber,"

- Radiat. Eff. Defects Solids, vol. 166, no. 6, pp. 37–41, 2011.
- [38] W. Arayaprane and G. L. Rempel, “Effects of Polarity on the Filler-Rubber Interaction and Properties of Silica Filled Grafted Natural Rubber Composites,” *J. Polym.*, vol. 2013, pp. 1–9, 2013.
- [39] P. Nallasamy and S. Mohan, “Vibrational spectroscopic characterization of form II poly ( vinylidene fluoride ),” *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 43, no. November, pp. 821–827, 2005.
- [40] R. J. Awale, F. B. Ali, A. S. Azmi, N. I. P. Mohamad, H. Anuar, and A. Hassan, “Enhanced Flexibility of Biodegradable Polylactic Acid / Starch Blends Using Epoxidized Palm Oil as Plasticizer,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 977, 2018.
- [41] A. T. Mane, S. T. Navale, S. Sen, D. K. Aswal, S. K. Gupta, and V. B. Patil, “Nitrogen dioxide ( NO<sub>2</sub> ) sensing performance of p-polypyrrole / n-tungsten oxide hybrid nanocomposites at room temperature,” *Org. Electron.*, vol. 16, no. 2, pp. 195–204, 2015.
- [42] M. Ibrahim, A. Nada, and D. Kamal, “Density functional theory and FTIR spectroscopic study of carboxyl group,” *Indian J. Pure ...*, vol. 43, no. December, pp. 911–917, 2005.
- [43] J. Shi, D. Xing, and J. Li, “FTIR studies of the changes in wood chemistry from wood forming tissue under inclined treatment,” *Energy Procedia*, vol. 16, pp. 758–762, 2011.
- [44] A. Raj, K. Raju, H. T. Varghese, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, and C. Yohannan Panicker, “IR, Raman and SERS spectra of 2-(methoxycarbonylmethylsulfanyl)-3,5-dinitrobenzene carboxylic acid,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 20, no. 3, pp. 549–559, 2009.
- [45] J. Anne et al., “Surface & Coatings Technology Hydrophobic coating on glass surfaces via application of silicone oil and activated using a microwave atmospheric plasma jet,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 259, pp. 7–11, 2014.
- [46] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, and I. P. Address, “Formation of hydrophobic coating on glass surface using atmospheric pressure non-thermal plasma in ambient air,” vol. 37, pp. 2261–2266, 2004.
- [47] F. Hilt, N. Gherardi, D. Duday, A. Berné, and P. Choquet, “Efficient flame retardant thin films synthesized by atmospheric pressure PECVD through the high co- deposition rate of hexamethyldisiloxane and triethylphosphate on polycarbonate and polyamide-6 substrates,” *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no.

- 19, pp. 12422–12433, 2016.
- [48] R. F. S. Lenza and W. L. Vasconcelos, “Structural evolution of silica sols modified with formamide,” *Mater. Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 175–179, 2005.
- [49] H. Sanaeishoar, M. Sabbaghan, and F. Mohave, “Synthesis and characterization of micro-mesoporous MCM-41 using various ionic liquids as co-templates,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 217, pp. 219–224, 2015.
- [50] Y. Liu and H. J. Kim, “Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and simple algorithm analysis for rapid and non-destructive assessment of developmental cotton fibers,” *Sensors*, vol. 17, no. 1469, 2017.
- [51] M. S. Cintrón and D. J. Hinchliffe, “FT-IR Examination of the Development of Secondary Cell Wall in Cotton Fibers,” *Fibers*, vol. 3, no. 4, pp. 30–40, 2015.
- [52] P. Jackson, K. Robinson, G. Puxty, and M. Attalla, “In situ Fourier Transform-Infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions,” *Energy Procedia*, pp. 985–994, 2009.
- [53] K. Kato, M. Nitta, and T. Mizuno, “Infrared spectroscopy of some mannans,” *Agric. Biol. Chem.*, vol. 37, no. 2, pp. 433–435, 1973.
- [54] A. C. Ferreira, M. F. Diniz, and E. da C. Mattos, “FT-IR methodology (transmission and UATR) to quantify automotive systems,” *Polímeros*, vol. 28, no. 1, pp. 6–14, 2018.
- [55] M. Mihaylov, K. Chakarova, K. Hadjiivanov, O. Marie, and M. Daturi, “FTIR spectroscopy study of CO adsorption on Pt-Na-mordenite,” *Langmuir*, vol. 21, no. 25, pp. 11821–11828, 2005.
- [56] L. Berzina-Cimdina and N. Borodajenko, “Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” in *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, P. T. Theophile, Ed. pp. 123–148.
- [57] A. P. dos S. Pereira, M. H. P. da Silva, É. P. Lima Júnior, A. dos S. Paula, and F. J. Tommasini, “Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste,” *Mater. Res.*, vol. 20, pp. 411–420, 2017.
- [58] K. K. Sakane, M. A. G. Cardoso, M. B. Junior, and M. Uehara, “ESPECTROS INFRAVERMELHOS DA CREATINA,” *Rev. Univap*, vol. 17, no. 29, pp. 145–156, 2011.
- [59] E. Da Costa Mattos, I. Viganó, R. D. C. Lazzarini Dutra, M. F. Diniz, and K. Iha, “Aplicação de metodologias FTIR de transmissão e fotoacústica à caracterização

de materiais altamente energéticos - Parte II,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 5, pp. 722–728, 2002.

- [60] M. Correia et al., “FTIR Spectroscopy - A Potential Tool to Identify Metabolic Changes in Dementia Patients,” *Alzheimer’s Neurodegener. Dis.*, vol. 2, no. 7, pp. 1–9, 2017.