



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Engenharia de Materiais



ENGENHARIA  
METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS  
Escola Politécnica  
COPPE/UFRJ

# REVESTIMENTOS CVD A BASE DE CARBONO EM POLÍMEROS REFORÇADOS COM FIBRA DE CARBONO



**Mauro Glória Gaiotte**

**Rio de Janeiro, Março de 2013.**



Universidade Federal  
do Rio de Janeiro  

---

Escola Politécnica

## **REVESTIMENTOS CVD A BASE DE CARBONO EM POLÍMEROS REFORÇADOS COM FIBRA DE CARBONO**

Mauro Glória Gaiotte

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora:

Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

Março de 2013

REVESTIMENTOS CVD A BASE DE CARBONO EM POLÍMEROS REFORÇADOS  
COM FIBRA DE CARBONO

Mauro Glória Gaiotte

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE  
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinado por:



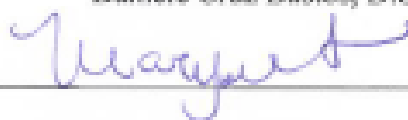
---

Renata Antoun Simão, D.Sc.



---

Daniele Cruz Bastos, D.Sc.



---

Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2013

Gaiotte, Mauro Glória

Revestimentos CVD a base de carbono em polímeros reforçados por fibra de carbono. / Mauro Glória Gaiotte – Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2013.

vii, 31 p. 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: pp. 34 – 38.

1. Compósito 2. Fibra de Carbono 3. Hidrocarboneto  
4. Hidrofobicidade I. SIMÃO, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Título.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

## REVESTIMENTOS CVD A BASE DE CARBONO EM POLÍMEROS REFORÇADOS COM FIBRA DE CARBONO

Mauro Glória Gaiotte

Março/2013

Orientadora: Renata Antoun Simão.

Curso: Engenharia de Materiais

Neste trabalho foram realizados recobrimentos nas superfícies de amostras de polímero reforçado com fibra de carbono (Carbon Fibers Reinforced Polymer) através de deposição química a vapor assistida por plasma (PACVD). Os experimentos foram realizados com Hexametildissiloxano (HMDSO) para deposição de camadas duras contendo silício inorgânico, Hexafluoreto de enxofre ( $SF_6$ ) para funcionalização de superfície assim como deposição de carbono amorfo utilizando-se metano e buteno. As amostras foram analisadas por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) pela qual se pôde observar a espessura da camada recoberta. A influência do tratamento por plasma na hidrofobicidade foi determinada através de medições de ângulo de contato realizadas com água. Os resultados mostraram um aumento da hidrofobicidade nas amostras tratadas com  $SF_6$ . Através de testes de difusão, observou-se que as amostras recobertas por HMDSO e buteno apresentaram um melhor desempenho como camada barreira para difusão de água. Testes de nanoindentação foram realizados somente em amostras recobertas em que se

observa o aumento da rigidez superficial das amostras tratadas por SF<sub>6</sub>, em relação às amostras recobertas por carbono amorfo e também por Hexametildissiloxano.

*Palavras-chave:* Carbon Fibers Reinforced Polymer, PACVD, HMDSO, hidrofobicidade.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

## SURFACE MODIFICATION OF CFRP BY PLASMA TREATMENT

Mauro Glória Gaiotte

March/2013

Advisor: Renata Antoun Simão.

Course: Materials Engineering

In the present work, were performed coating on the surface of Carbon Fibers Reinforced Polymer (CFRP) by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PACVD) system. The coating experiments were performed with Hexamethyldisiloxane (HMDS) for the deposition of inorganic silicon-based hard layers,  $SF_6$ , as well as methane and butene for the deposition of amorphous carbon films. The samples were analysed by Scanning Electron Microscope (SEM) which could be observed the thickness of the coating. The influence of the plasma treatment on the hydrophobicity was determined by water contact angle measurement. The results showed a highest hydrophobicity could be detected by CFRP surface with sulfur-hexafluoride ( $SF_6$ ). By diffusion tests, it was observed that the samples coated with HMDSO and butene showed a better performance against watter diffusion. Nanoindentation tests (Instrumented Indentation Testing) were conducted only on samples coated where there is increased surface hardness of samples treated by  $SF_6$  for samples coated with amorphous carbon and also Hexamethyldisiloxane.

*Keywords:* CFRP, PACVD, HMDSO, hydrophobicity.

# Índice

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. Polímeros Reforçados por Fibra de carbono .....	4
3.1.1. Fibra de Carbono.....	4
3.1.2. Resina Epóxi .....	6
3.1.3. Processo de Fabricação .....	7
3.2. Deposição química assistida por plasma (PACVD).....	8
3.3 – Hexafluoreto de enxofre (SF <sub>6</sub> ) e hexametilissiloxano (HMDSO).....	10
3.4. Hidrofobicidade e ângulo de contato.....	13
4 – EXPERIMENTAL.....	16
4.1 – Produção e preparação das superfícies de CFRP .....	16
4.2. Revestimento superficial .....	17
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	20
4.4. Ângulo de Contato .....	20
4.5. Testes de difusão .....	21
4.6. Testes de Nanoindentação.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	24
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	24
5.2. Medida do ângulo de contato .....	27
5.3. Estudo das propriedades de difusão .....	29
5.4. Nanoindentação.....	30
6. CONCLUSÃO .....	33
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	34



# 1. INTRODUÇÃO

A área de materiais compósitos tem mostrado um desenvolvimento contínuo, motivado pela sua crescente aplicação em setores que exigem produtos com elevados valores de resistência e rigidez específica e baixa massa específica. Durante as duas últimas décadas o uso de resina epóxi reforçado com fibras aumentou muito em aplicações industriais. O aumento ocorre por esse compósito apresentar propriedades muito úteis, como elevada resistência e rigidez específica e baixa massa específica e estabilidade dimensional. Essas propriedades tornam esse compósito resistente à corrosão, sendo, portanto muito útil para aplicações nas indústrias automotivas e aeroespaciais (RATNA, 2008). Temperatura, umidade relativa do ar e radiação ultravioleta (UV) são os principais agentes atmosféricos causadores dos ataques ambientais, enquanto que as tensões mecânicas são originadas dos esforços que atuam na estrutura, erros de projeto ou no processamento do produto. Esses agentes, isoladamente ou em conjunto, podem ser nucleadores de danos na estrutura, levando-a ao seu colapso total (FRANCO, 2006).

Através da tecnologia de filmes finos, pode-se aumentar a dureza, a densidade e a homogeneidade de camadas individuais ou sistemas de camadas. Devido à baixa espessura, os filmes finos são caracterizados por uma tensão consideravelmente maior em comparação ao material sólido, por isso, pode-se utilizar a principal característica dos compósitos reforçados por fibras, que é a sua leveza.

A tecnologia de plasma constitui uma alternativa limpa para substituir os processos tradicionais. Adicionalmente, pode ser utilizado na limpeza superficial de metais e na modificação superficial de polímeros (NASCIMENTO NETO, 2006) e permite efetuar

operações diversas (limpeza das superfícies, deposição de recobrimentos finos de polímeros, ativação de superfícies, entre outras) com um equipamento único, com poucos insumos e com geração mínima de resíduos.

O tratamento superficial por plasma vem demonstrando uma tendência crescente industrialmente, devido a uma série de fatores, como o baixo consumo de insumos, praticidade no controle de muitas das variáveis do sistema, economia de água e energia – por não ter processos de secagem, filtragem e afins – e a baixa emissão de poluentes (MORENT, 2008). Os principais processos de deposição de filmes finos de alta resistência e dureza são os processos físicos a vapor (PVD), processo químico a vapor (CVD) e técnicas sol gel. Por meio desses métodos, revestimentos de amostras por filmes finos e metálicos duros, cerâmicos e cerâmicos orgânicos podem ser aplicados. Os processos de revestimento à baixa temperatura adequada para compósitos reforçados por fibras são Arco PVD, pulverização catódica, CVD assistido por plasma (PACVD) e pelo método Sol-Gel (para depositar revestimentos cerâmicos orgânicos híbridos).

Neste trabalho o método utilizado foi o PACVD e, como qualquer outro método de tratamento, possui algumas desvantagens como: o processamento de poucos substratos por vez e a susceptibilidade às reações em fase gasosa, causando formação de partículas e filme pouco denso. Foi realizada uma pesquisa sobre a caracterização e aplicação de filmes finos de alta resistência em termofixos reforçados por fibras de carbono (Carbon Fibers Reinforced Polymer) usando a técnica PACVD, um processo realizado à baixa temperatura e, assim, compatível com a superfície do substrato.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho foi a realização de revestimentos tecnológicos para redução da permeabilidade de vapor de água em polímeros reforçados por fibra de carbono.

### **2.2. Objetivos específicos**

Foram quatro objetivos específicos para este trabalho.

- i) Realizar testes de difusão para avaliar a redução da permeabilidade;
- ii) Realizar análises de ângulo de contato avaliando a energia de superfície;
- iii) Caracterizar a camada depositada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- iv) Realizar testes de Nanoindentação.

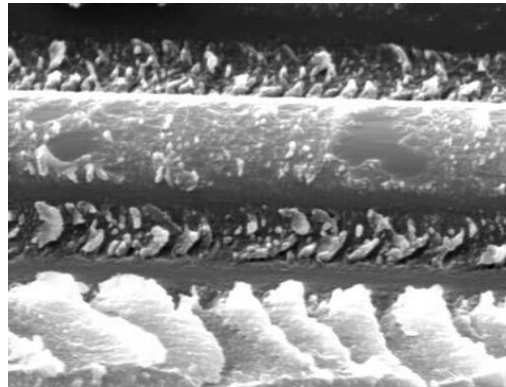
O objetivo foi a realização de revestimentos tecnológicos para redução da permeabilidade de vapor de água, em que essa redução foi estudada através de testes de difusão; estudar a interação da energia com a superfície pelo método de ângulo de contato e finalmente, analisar a deposição da camada depositada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 3.1. Polímeros Reforçados por Fibra de carbono

#### 3.1.1. Fibra de Carbono

Fibras de carbono são muito utilizadas como reforço em materiais compósitos de alto desempenho, principalmente por possuírem os maiores módulos e resistências específicas entre todas as fibras. O alto módulo e a alta resistência das fibras de carbono se devem à orientação dos planos de grafite, paralelos ao eixo da fibra e também às ligações covalentes (ligações fortes) entre os átomos (FIORELLI, 2002). A interface entre fibra e matriz desempenha um papel importante na transferência de forças para as fibras e determinam as propriedades mecânicas e químicas dos compósitos (MORENT, 2008). Algumas das principais propriedades obedecem à regra da mistura direta, que é uma aproximação teórica utilizada para prever as propriedades resultantes no compósito.



**Figura 1.** MEV de uma fibra de carbono

O modelo teórico da regra da mistura direta consiste na seguinte igualdade (PADILHA, 2007):

$$P_M = P_1f_1 + P_2f_2 + \dots + P_if_i \quad \text{Equação 1}$$

$$\sum_{n=1}^i f_n = 1$$

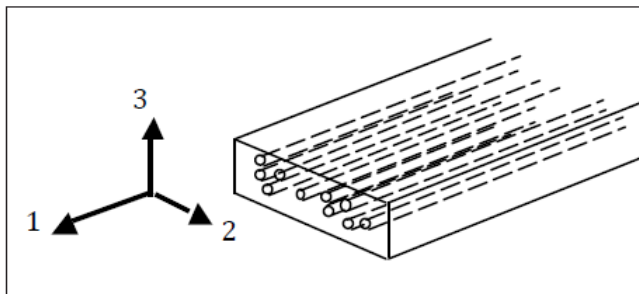
onde

$P_M$  é propriedade da mistura;

$P_1 \dots P_i$  são os valores da propriedade de cada componente; e

$f_1 \dots f_i$  são os valores das frações volumétricas de cada componente.

É essencial que as forças de ligação adesivas entre a fibra e a matriz sejam grandes, com o objetivo de minimizar a extração das fibras. De fato, a força de ligação é uma consideração importante na escolha de uma combinação matriz-fibra. A resistência final do compósito depende em grande parte da magnitude dessa ligação; uma ligação adequada é essencial para maximizar a transferência da tensão de uma matriz para as fibras, que são mais resistentes (Figura 2).



**Figura 2.** Representação esquemática de um compósito com fibras unidirecionais (Pardini, 2010)

Os principais precursores para a produção das fibras de carbono são os compostos orgânicos: o piche, o rayon e a poliacrilonitrila (PAN). As técnicas de processamento variam com o precursor, como também as características da fibra resultante. A fabricação das fibras de carbono por piche ou polímeros envolve o processo de pirólise, executado

pelo aquecimento das fibras, sendo que o piche fornece maior rendimento de fibras de carbono (CHUNG, 1994).

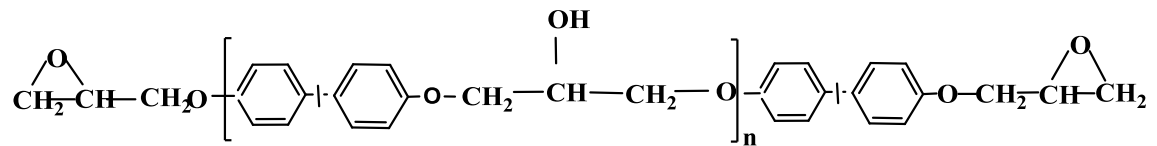
A tabela 1 mostra que densidade da fibra de carbono está entre a da fibra de vidro e a de aramida, e a sua resistência à tração é superior às fibras de vidro “R” e “S”, sendo também superior em termos de rigidez em relação a qualquer outra fibra (FARO, 2008)

**Tabela 1.** Comparação entre as propriedades das fibras

	<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>	<b>Resistência à tração (GPa)</b>	<b>Resistência à Compressão (GPa)</b>	<b>Massa Específica<sup>3</sup> (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Fibra de vidro (tipo E)</b>	70 - 75	3,0 – 3,4	0,8	2,54
<b>Piche</b>	160 - 380	1,4 – 4,0	0,5 – 1,0	1,9 – 2,0
<b>Kevlar 49</b>	120 - 125	3,5	0,4	1,44

### **3.1.2. Resina Epóxi**

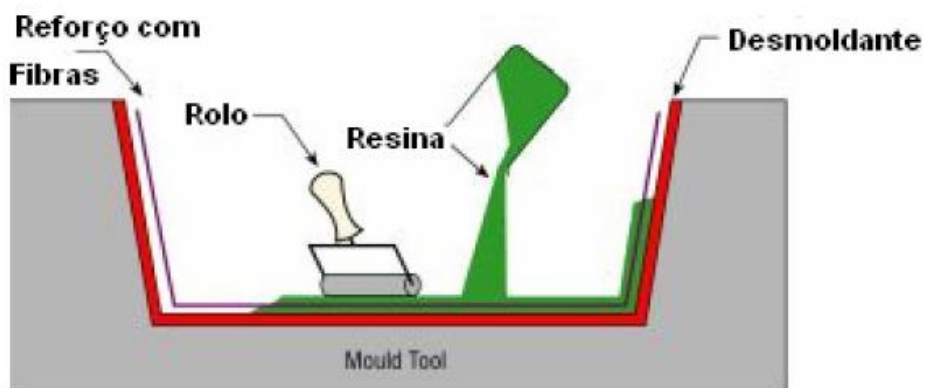
A resina epóxi apresenta alta resistência a intempéries, baixo coeficiente de expansão, estabilidade térmica, dentre outras propriedades. Porém possui uma baixa resistência ao impacto devido à sua característica vítrea. O aumento da sua tenacidade promove uma maior resistência ao impacto e um aumento na resistência ao início e propagação de fratura. Diferentes combinações de resina, agentes de cura e métodos de cura, além da utilização ou ausência de catalisador, resultam em diferentes propriedades que podem dentro as possibilidades, se adequarem às necessidades por certas propriedades físicas e mecânicas (ZACHARUK e BECKER, 2011).



**Figura 3.** Estrutura esquemática da resina epóxi (RATNA, 2008).

### 3.1.3. Processo de Fabricação

A fabricação das amostras foi realizada na Alemanha pelo processo conhecido como *Hand lay-up* (Laminação Manual). Nesse processo, as fibras são colocadas manualmente sobre o molde e impregnados com resina catalisada e acelerada. A resina, no estado líquido, é aplicada manualmente com rolos ou pincéis utilizados no auxílio da impregnação e na retirada das bolhas de ar (CARVALHO, 1992). Este processo consiste em aplicar sucessivamente dentro da superfície do molde: inicialmente um agente desmoldante, uma camada de resina líquida termofixa e uma camada de reforço que deve ser impregnado na resina com o auxílio de um rolo ou pincel. Esse processo é repetido até que se tenha a espessura desejada do laminado.

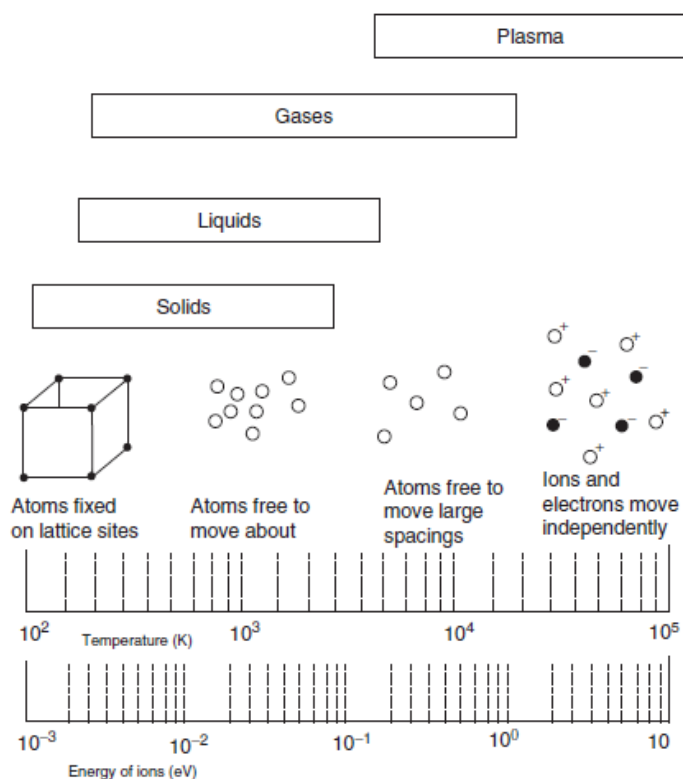


**Figura 4.** Representação do processo de laminação manual (FARO, 2008)

### 3.2. Deposição química assistida por plasma (PACVD)

Nos últimos anos, a técnica do plasma a baixa pressão e temperatura vem sendo proposta para modificar as propriedades superficiais em materiais poliméricos e têxteis, tais como: molhabilidade, tingimento e biocompatibilidade a fim de adaptá-los a aplicações específicas. Esta técnica modifica apenas a camada superficial sem alterar o volume do material, devido ao baixo alcance de penetração, atingindo apenas alguns nanômetros da superfície (FREITAS, 2006).

O plasma é descrito como um meio eletricamente neutro de partículas positivas e negativas (isto é a carga total de um plasma é aproximadamente igual a zero).

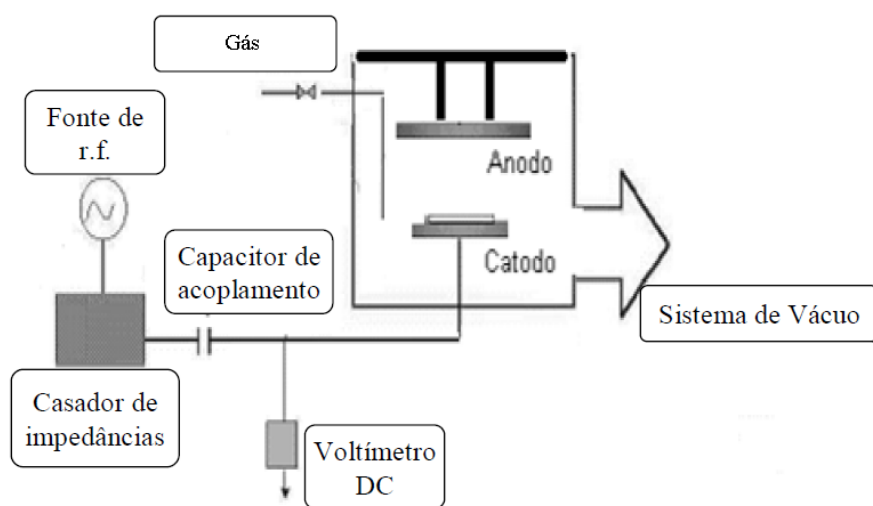


**Figura 5.** Estado da matéria em função da temperatura (Harsha, 2006; p 1157)



Qualquer pequena perturbação no plasma pode gerar grande instabilidade e esta instabilidade ocorre devido ao “esforço” que o plasma faz para manter a neutralidade interna. O conhecimento de como as partículas sólidas e os gases interagem entre si é de extrema importância na tecnologia de filmes finos.

No processo de PACVD descargas luminosas de plasmas ocorrem dentro da câmara onde ocorrem as reações do processo CVD. Geralmente a fonte de rádio frequência varia de 100 KHz a 40 MHz e a pressão do gás entre 50 mtorr a 5 torr. Sob essas condições a densidade dos elétrons e dos íons positivos entre  $10^9$  e  $10^{22}/\text{cm}^3$  e a energia média dos elétrons entre 1 e 10 eV. Esta energia de descarga no ambiente é suficiente para decompor as moléculas dos gases em uma grande variedade, tais como íons, átomos moléculas, radicais livres, etc. O efeito líquido das interações destes fragmentos moleculares reativos promoverá reações químicas para que ocorra em temperaturas muito mais baixas do que nos reatores em que se usam o processo CVD.

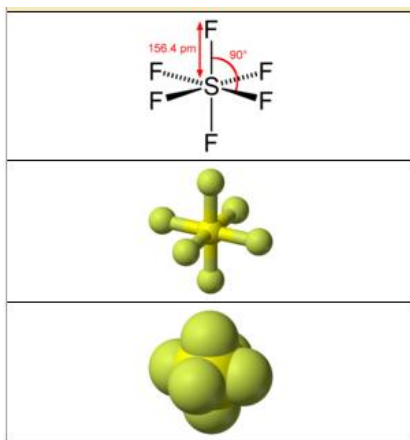


**Figura 6.** Esquema do reator utilizado para aplicação do plasma (BASTOS, 2010)

Entre as características do PACVD estão: i) operam em regime de taxa limitada por reação; ii) a taxa de deposição é mais alta do que no LPCVD (CVD a baixa pressão; iii) boa adesão e boa cobertura de degraus, devido à maior mobilidade superficial das espécies adsorvidas. Como desvantagens podem ser citadas: i) os filmes não são estequiométricos; ii) há incorporação de subprodutos da reação, especialmente, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, podendo resultar em degaseificação (formando bolhas e trincas); iii) é um processo mais complexo, com mais parâmetros.

### **3.3 – Hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) e hexametilissiloxano (HMDSO)**

A Figura 8 apresenta o hexafluoreto de enxofre, um composto químico inorgânico de elementos enxofre e flúor cuja fórmula química do gás é SF<sub>6</sub>. É um gás dielétrico utilizado em aplicações de alta tensão além de ser um componente não tóxico. É amplamente utilizado como um circuito isolador de alta tensão devido à sua forte capacidade de agregar elétrons (ZANINI *et al.*, 2008). É também utilizado nas indústrias eletrônicas em descargas de baixa pressão ( $P \leq 10^{-3}$  mbar) por ser muito eficaz no desempenho de corrosão em superfícies de silício e óxido de silício e em descarga elétrica como fonte de flúor. Processos semelhantes também são eficazes em superfícies poliméricas (YASUDA, 1981). Sob diferentes condições pode acontecer fluoração superficial e o flúor pode ser inserido na cadeia polimérica (CRUZ-BARBA *et al.*, 2002).



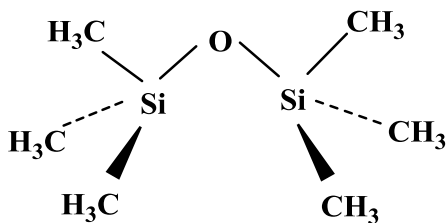
**Figura 7.** Estrutura molecular do SF<sub>6</sub> (Wikipédia, 13-09-2011)

CHAIVAN e colaboradores (2005) utilizaram plasma de SF<sub>6</sub> a uma baixa pressão para melhorar as propriedades hidrofóbicas da seda. Após três minutos de tratamento o ângulo de contato aumentou de 70° de amostras não tratadas para 130-140°.

Tratamentos por plasma de SF<sub>6</sub> levaram à implantação eficiente de átomos de flúor na superfície de polímeros PET e fibras de algodão conduzindo a repelência da água sem alterar as propriedades de massa dos polímeros. As espécies formadas nas superfícies dos polímeros por plasma ativado foram envolvidas na fluoração e na subsequente captação de oxigênio atmosférico. A reorganização da superfície polimérica leva à redução da energia interfacial entre o polímero e a fase de contato proporcionando a eficácia do tratamento por plasma de SF<sub>6</sub> verificada por medidas de ângulo de contato, indicando um aumento da hidrofobicidade em PET após o tratamento, enquanto que na fibra de algodão o ângulo de contato foi ainda maior após o tratamento (SELLI *et al.*, 2001). O tratamento por plasma SF<sub>6</sub> tem sido muito utilizado para modificar a superfície da seda tailandesa, pois a seda é uma fibra vegetal extremamente delicada e não pode ser tratada em condições extremas. Cálculos da mecânica quântica foram utilizados para investigar o estado da superfície da

seda tratada pelo plasma SF<sub>6</sub> (NIMMANPIPUG *et al.*, 2008). Suanpoot e colaboradores (2008) analisaram o aumento da hidrofobicidade da superfície de seda tailandesa após o tratamento por plasma de SF<sub>6</sub>. A seda tratada foi caracterizada por MEV, FTIR, análise de XPS e cálculo da densidade funcional. Uma rugosidade característica na superfície foi criada após o tratamento por plasma. Resultados indicaram que íons F<sup>-</sup> foram incorporados à superfície da seda.

O hexametildissiloxano (HMDSO) é um composto orgânico siliconado que nas condições 1,013 bar (0,101 MPa) e 25°C está em estado líquido, e quando submetido ao vácuo passa para o estado gasoso, sendo suscetível a excitação através da rádio frequência (RF), dando origem a radicais que contêm Silício, Hidrogênio, Carbono e Oxigênio, que se depositam na superfície do substrato (PÉREZ, TSAI GARCIA). Possui a estrutura química representada pela Figura 9.



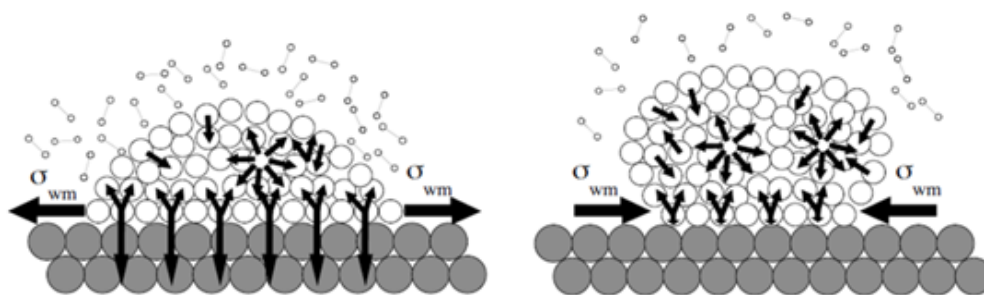
**Figura 8.** Representação esquemática do HMDSO

O uso do monômero HMDSO é vantajoso e a deposição de SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> feita pela técnica de PACVD é realizada em temperatura baixa (50°). O uso de HMDSO puro no processo realizado por plasma ocasiona um aumento no revestimento de filmes SiO<sub>x</sub> devido ao aumento dos grupos metileno e metil. O objetivo foi depositar filmes densos de SiO<sub>x</sub> com boa aderência de policarbonato (PC) e politereftalato de butileno (PBT) com plasmas de O<sub>2</sub> e HMDSO. Um reator de plasma foi desenvolvido para alcançar uma deposição homogênea

sobre uma área maior com obtenção de uma melhor taxa de deposição (HEGEMANN *et al*, 1999). Neste trabalho selecionou-se o HMDSO como monômero a ser polimerizado pelo fato deste material permitir a obtenção de camadas com características anticorrosivas sobre superfícies metálicas (VAUTRIN *et al.*; 2000). Como vantagens para uma possível aplicação industrial, o HMDSO apresenta baixa toxicidade e é de fácil manipulação encontra-se disponível comercialmente.

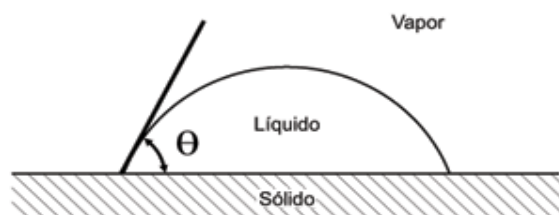
### 3.4. Hidrofobicidade e ângulo de contato

Hidrofobicidade é a propriedade física que um material possui de repelir certa massa ou quantidade de água. Aplicações de camadas de alta densidade podem minimizar a difusão de gases ou líquidos em materiais sólidos, dificultando ou impedindo a difusão pela alta densidade molecular, formando barreiras de difusão. Estas aplicações também aumentam as propriedades hidrofóbicas do material. As superfícies hidrofóbicas mostram uma interação de baixa energia evitando ou reduzindo a penetração das moléculas (Figura 10).



**Figura 9.** Representação esquemática de uma superfície hidrofílica (à esquerda) e hidrofóbica (à direita)

A medida de ângulo de contato ( $\theta$ ) é uma das formas mais fáceis de avaliar a natureza hidrofílica ou hidrofóbica das superfícies. O equilíbrio de um sistema líquido-sólido é definido a partir de uma gota numa superfície plana e sólida conforme a Figura 10. Em caso de o líquido não molhar a superfície, esta apresentará um ângulo  $\theta$  com o líquido. A molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre um sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor. Assim para se estudar a molhabilidade de uma superfície colocar-se uma gota sobre a mesma e determina-se o ângulo de contato. O ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade.



**Figura 10.** Interface típica formada entre um sólido, um líquido e um gás, mostrando um ângulo  $\theta$  de contato.

Obseva-se claramente que sob o líquido haverá uma interface sólido-líquido na qual existe uma tensão superficial, característica do par de substâncias em questão. Sobre o líquido haverá uma interface líquido-gás (ar), na qual existe uma tensão superficial (a tensão superficial do líquido). A parcela da superfície do sólido não coberta pelo líquido constitui uma interface sólido-gás, caracterizada pela ação da tensão superficial do sólido. O contato simultâneo somente ocorrerá na linha que define o perímetro da superfície do sólido molhada pelo líquido.

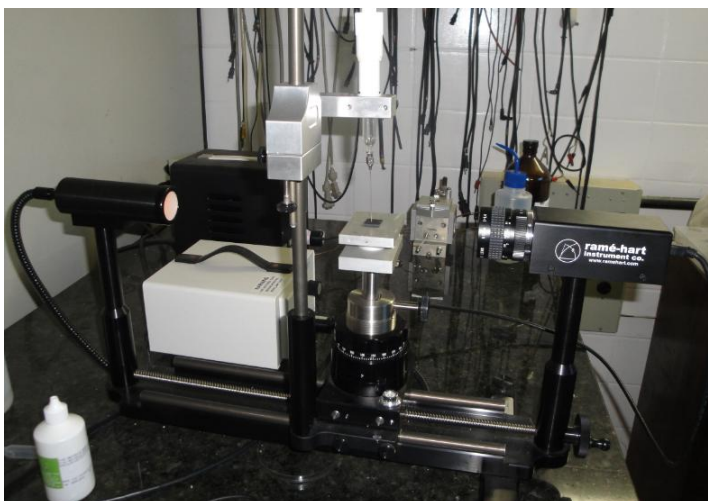
A tensão interfacial atuará sempre no sentido de diminuir a área superficial. Assim na linha de contato entre as três fases atuarão três forças  $F_{sol-liq}$ ,  $F_{sol-gas}$  e  $F_{liq-gas}$  resultantes, respectivamente, da ação das tensões interfaciais sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás. Como a linha de ação dessas forças é a mesma, então pode-se escrever através da equação 6 (Físico-Química, Uma aplicação aos materiais; p 509)

$$\sigma_{sol - gas} = \sigma_{sol - liq} + \sigma_{liq - gas} \cdot \cos \theta \quad \text{Equação 2}$$

Um ângulo  $\theta$  é definido e característico do trio das substâncias em contato. Este ângulo, convencionalmente medido no interior da fase líquida, é chamado de ângulo de contato, sendo seu valor dado por (Equação 3):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sol - gas} - \sigma_{sol - liq}}{\sigma_{liq - gas}} \quad \text{Equação 3}$$

A medida do ângulo de contato nesse tipo de interface (sólido-líquido-gás) é muito facilitada quando se tem uma superfície plana. Neste caso, a medida do ângulo de contato é feita diretamente, em geral com a ajuda de dispositivos óticos para amplificação da imagem (Figura 11). A rugosidade superficial, o sólido não plano ou a forma de pequenas partículas, dificultam ou mesmo inviabilizam a medição do ângulo de contato.



**Figura 11.** Goniômetro Ramé-Hart utilizado para medição do ângulo de contato.

Quando um ângulo de contato é zero, significa que o líquido se espalha completamente sobre o sólido.

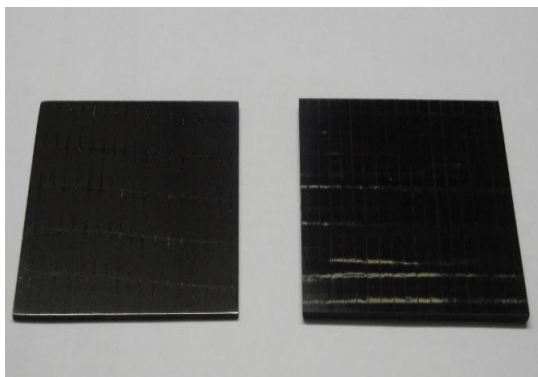
## **4 – EXPERIMENTAL**

### **4.1 – Produção e preparação das superfícies de CFRP**

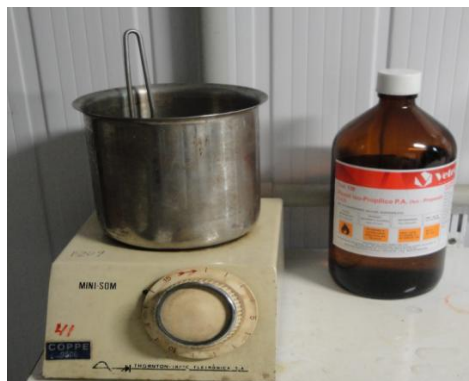
As amostras foram produzidas pelo pesquisador Sebastian Scholz na Universidade de Chemnitz, na Alemanha. Algumas amostras foram fornecidas pelo pesquisador com um recobrimento produzido por Sol-Gel. O recobrimento consistiu de uma matriz de resina epóxi com 2% de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  que foram finamente dispersas na mistura da resina a fim de se alcançar um composto tixotrópico da resina. Em contraste com os modelos de recobrimento sólido (Sol Gel), as amostras de CFRP apresentaram, após a produção, uma superfície irregular, com defeitos superficiais devido à contração da resina. Os defeitos (furos) foram fechados com a resina após a fabricação das placas de CFRP,



curados, temperados e depois lixados. A limpeza das amostras antes do processo de revestimento foi realizada através de lixamento até a lixa 2500 e um banho em álcool isopropílico realizado no ultrassom (Figura 12).



**Figura 11.** Amostras de CFRP



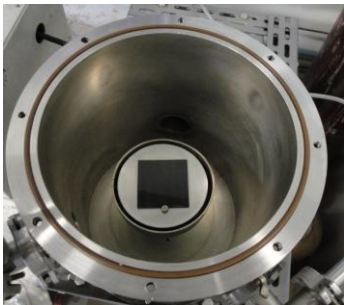
**Figura 12.** Ultrassom utilizado

#### **4.2. Revestimento superficial**

Os testes de revestimentos da superfície de CFRP foram realizados no sistema PACVD. A amostra foi colocada individualmente na parte inferior do eletrodo, o catodo, e fixada com parafusos, e em seguida foi efetuado o vácuo no sistema até uma pressão de 0,02 mbar (2 Pa). Antes da realização de cada recobrimento superficial com os gases precursores, a amostra foi purificada, sendo feita uma limpeza superficial com plasma de Argônio, pois essa limpeza conduz a uma melhor adesão do recobrimento ao substrato. O tempo utilizado de plasma de Argônio foi de 15 minutos e a tensão de polarização utilizada foi de -150 V em todas as amostras. As condições de deposição utilizadas estão apresentadas na tabela 2. Os revestimentos foram feitos com Hexametildissiloxano

(HMDSO) para a deposição de elementos inorgânicos à base de silício, e em seguida foi realizado o tratamento por plasma de Metano e Buteno, sob as mesmas condições de pressão, para deposição de filmes de carbono amorfo e de Hexafluoreto de Enxofre ( $\text{SF}_6$ ). Neste trabalho foi realizada uma pesquisa comparando a superfície tratada e a superfície não tratada com o objetivo de avaliar a redução da energia superficial e aumento da hidrofobicidade.

Ambas as amostras, de CFRP e CFRP Sol Gel foram recobertas, porém as análises pós revestimentos (MEV, teste de difusão e ângulo de contato) não mostraram diferenças significativas entre essas amostras. Então, para otimização de tempo, após essas primeiras análises, apenas as amostras CFRP, utilizadas como substratos foram estudadas. Além do gás precursor, a intensidade do campo elétrico na câmara foi variada através do controle da tensão de polarização. Quando a pressão de vácuo foi alcançada até a pressão de 0,02 mbar, a válvula do gás precursor foi aberta até que se atingisse uma pressão igual a  $1,5 \times 10^{-1}$  mbar (15 Pa). Após esta pressão ser atingida, uma fonte de rádio frequência foi ligada, e o plasma, para a deposição do gás desejado, foi “aberto”. Para cada amostra dentro do sistema, todas essas condições foram observadas, porém, variando-se a tensão de polarização em cada uma.



**Figura 13.** Amostra dentro do sistema



**Figura 14.** Sistema de PACVD

A Tabela 2 mostra a variável tensão de polarização, onde, por conveniência foi utilizado somente as amostras poliméricas reforçadas por fibra de carbono (Carbon Fibers Reinforced Polymer), como mencionado acima.

Tabela 2: Tensão de polarização utilizada e gás precursor para filmes depositados sobre CFRP por 15 minutos a pressão de  $1 \times 10^{-3}$  mbar

Gás Precursor	Tensão de Polarização (Volts) ( $\pm 10$ )
HMDSO	-200
HMDSO	-300
HMDSO+Metano	-200
HMDSO+Metano	-300
HMDSO+Buteno	-200
HMDSO+Buteno	-300
SF <sub>6</sub>	-200
SF <sub>6</sub>	-300

A pressão de trabalho corresponde à pressão que foi lida no momento em que o plasma foi “aberto”. As tensões de polarização utilizadas (-200 V e -300 V) foram escolhidas baseadas em trabalhos anteriores em substratos diferentes, como aço inox e aço carbono, realizados neste mesmo laboratório.

Nas amostras em que a deposição química foi feita à -300 Volts observou-se que em alguns substratos a rugosidade foi aumentada ou não houve deposição uniforme, dependendo do gás precursor utilizado, como pôde ser observado no MEV. Desta forma, as amostras utilizadas para a caracterização de ângulo de contato, testes de difusão (hidrofobicidade) e Nanoindentação foram somente aquelas em que a deposição foi realizada à -200 Volts.

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

As superfícies foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o objetivo de avaliar a adesão, homogeneidade e espessura do filme depositado. Para isso, foi efetuado um corte transversal com disco diamantado em cada amostra. Com esse corte obtivemos uma amostra de 2 cm x 2 e cm seguida foi feito um embutimento em resina epóxi. O embutimento foi realizado da seguinte forma: colocamos a amostra cortada dentro de um tubo PVC de aproximadamente 4 cm de diâmetro e 3 cm de altura. A amostra foi fixada no centro do tubo utilizando-se uma fita e em seguida colocamos a resina para o embutimento até que essa preenchesse todo o tubo. A cura foi de 12 horas, então o tubo foi removido facilmente e a amostra foi levada para o CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) onde foi feito um polimento em diamante na parte superior, ou seja, no local em que a fita prendia a amostra antes de colocarmos a resina.

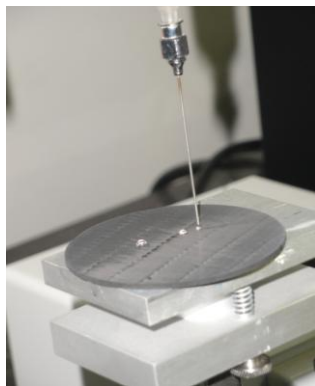
### **4.4. Ângulo de Contato**

Uma gota de aproximadamente 2,5  $\mu\text{L}$  foi colocada na superfície da amostra e a imagem capturada por uma câmera digital.

Foram realizadas 20 medidas de ângulo, todas em ar e temperatura ambiente, em cada ponto da gota (lado esquerdo e lado direito) e em diferentes locais sobre a amostra, para que se pudesse minimizar o erro.

#### 4.5. Testes de difusão

Foram realizados testes de difusão nas amostras de CFRP revestidas e não revestidas, com o objetivo de estudar as propriedades das camadas. Foram feitas as medições de massa de cada amostra antes e depois do revestimento, em uma balança analítica (Figura 15).



**Figura 15.** Amostra circular utilizada para estudo das propriedades de difusão

Para essas medições as amostras são circulares, e foram colocadas em um copo de Politetrafluoretileno (PTFE), como mostra a figura 17, especialmente designado para o estudo de difusão de fluidos. O volume de água que foi colocado dentro do copo foi de 20

ml para todos os ensaios. O copo foi colocado de cabeça para baixo de modo que a superfície revestida foi molhada. Os líquidos utilizados foram água destilada e etanol.



**Figura 16.** Balança analítica



**Figura 17.** Copo de PTFE utilizado

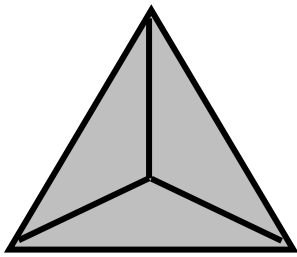
As superfícies das amostras foram perfeitamente secas antes dos ensaios e foi medida a temperatura e a umidade do ambiente.

#### **4.6. Testes de Nanoindentação**

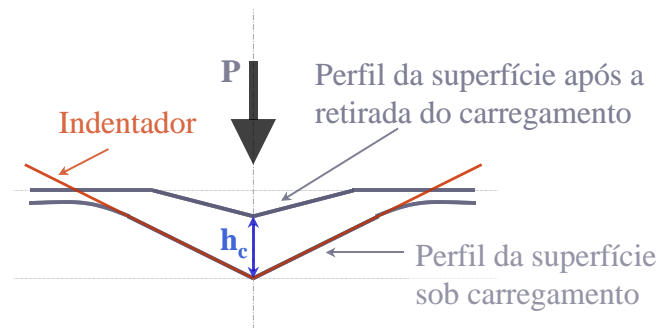
A Indentação ou Teste de Indentação Instrumentada (IIT em inglês) também é conhecida como indentação de profundidade de detecção, indentação de registro contínuo, indentação de baixa carga e nanoindentação, foi desenvolvida ao longo da última década com a finalidade de investigar as propriedades mecânicas de pequenos volumes de material. (Wikipédia, Março de 2013). A técnica de nanoindentação possibilita a realização de medidas de dureza superficial na escala de nanômetros com profundidade de penetração de alguns décimos de microns (MICHLER, 2001).

Existe uma variedade de indentadores feitos de materiais diferentes. O diamante é o material mais utilizado devido sua elevada dureza e módulo de elasticidade que minimiza a

contribuição para o deslocamento de medida a partir do indentador. A geometria do indentador também varia (pirâmide, esferas, cubo de canto e cone), porém a mais utilizada é a de forma de pirâmide. Nesta geometria se destaca o indentador de Berkovick (Figura 18), que possui uma geometria piramidal de três lados com razão área e profundidade igual a pirâmide de quatro lados de Vickers. Nos ensaios de nanoindentação, da mesma forma que os ensaios de compressão, a dureza é uma função da carga aplicada ( $P$ ) e da profundidade de penetração do penetrador na amostra ( $h_c$ ). A figura 19 mostra o perfil da superfície durante o processo de Nanoindentação. Portanto, a dureza e o módulo de elasticidade são mais frequentes propriedades medidas na indentação.



**Figura 18.** Estrutura do indentador (Bueno, 2002)



**Figura 19.** Perfil da superfície (Bueno, 2002)

A carga máxima utilizada nos testes foi de 10 mN, com três carregamentos (2,5 mN, 5,0 mN e 10 mN) e feitas 36 indentações no total em um espaço de 100  $\mu\text{m}$ . Os gráficos abaixo mostram o comportamento das amostras para os diferentes recobrimentos em relação a dureza e ao módulo de elasticidade.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados das amostras recobertas com HMDSO mostram uma camada de  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_w\text{H}_z$  homogênea, bem aderida e sem defeitos na superfície (Figuras 20 a e b) com um recobrimento que chegou aproximadamente à 1,75  $\mu\text{m}$  (média entre as medidas). Na amostra CFRP Sol Gel foi observada a mesma camada de filme depositada.

Com excelente recobrimento e menor dureza em relação aos filmes DLC, as camadas de filmes com HMDSO são excelentes como uma camada intermediária entre o substrato, relativamente macio, e o filme. Com tratamento por plasma tendo como gás precursor o Buteno e tensão de polarização de aproximadamente -200 V, camadas homogêneas e densas (espessura de cerca de 2,81  $\mu\text{m}$  em média) sobre o revestimento de HMDSO foram depositadas (Figuras 21 a e b). Com uma maior tensão de polarização, a camada não se torna uniforme. Este fenômeno também foi observado na deposição utilizando o gás Metano, embora a taxa de deposição conduza a uma diminuição dos defeitos superficiais, estes não são completamente eliminados. A espessura da camada depositada na mesma tensão de polarização utilizando o gás Metano foi aproximadamente 1,14  $\mu\text{m}$  em média (Figuras 22 a e b). A espessura da camada modificada pelo Hexafluoreto de Enxofre medida foi de 2,33 (Figuras 23 a e b), dados que foram corroborados posteriormente pelo teste de nanoindentação.



Tabela 3: Espessura média observada para tensão de -200V

Gás Precursor	Espessura média observada ( $\mu\text{m}$ )
HMDSO	1,75
Buteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )	2,81
Metano ( $\text{CH}_4$ )	1,14
Hexafluoreto de Enxofre ( $\text{SF}_6$ )	2,33

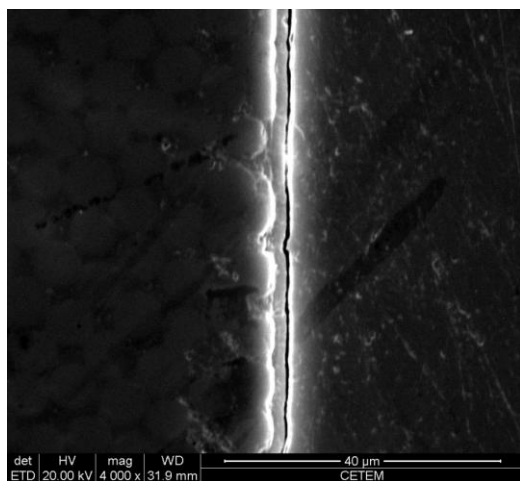


Figura 20 (a)

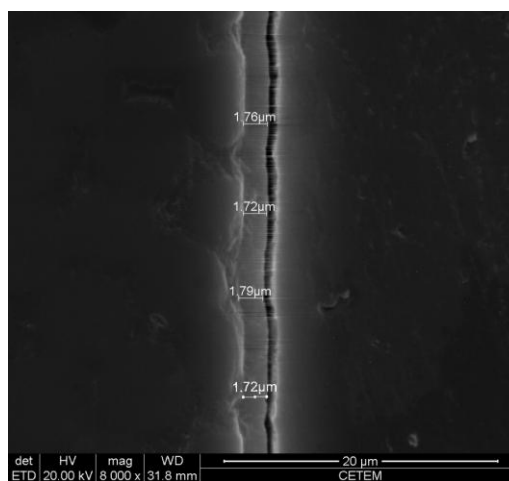


Figura 20 (b)

Figuras 20 (a) e (b). MEV de CFRP recoberta por HMDSO.

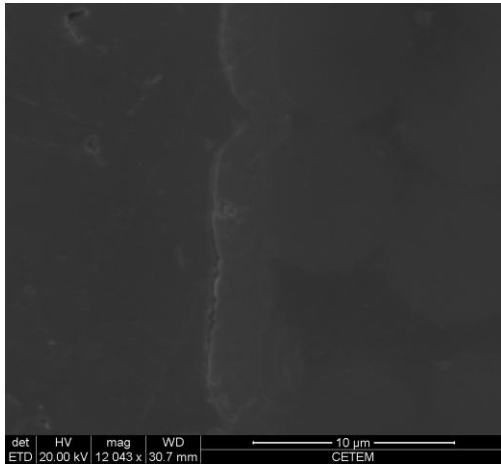


Figura 21 (a)

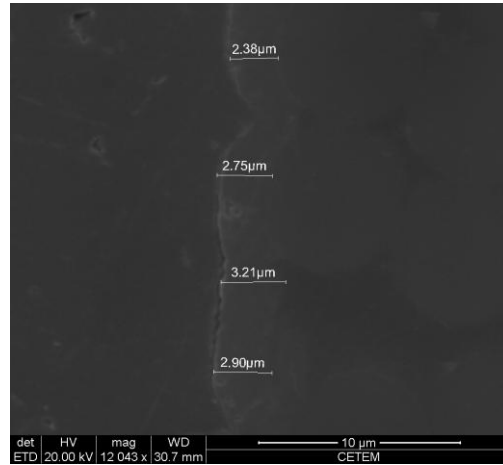


Figura 21 (b)

Figuras 21 (a) e (b). MEV de CFRP com HMDSO+Buteno.

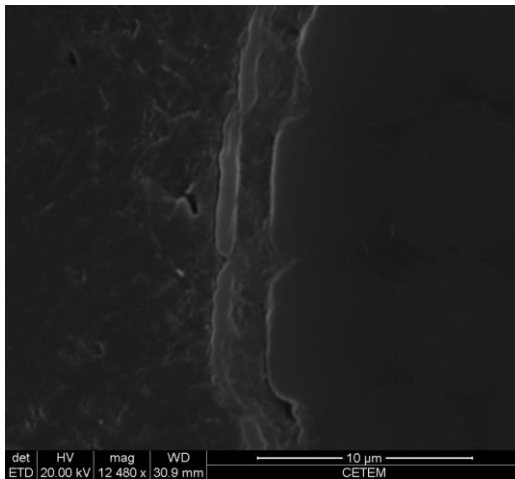


Figura 22 (a)

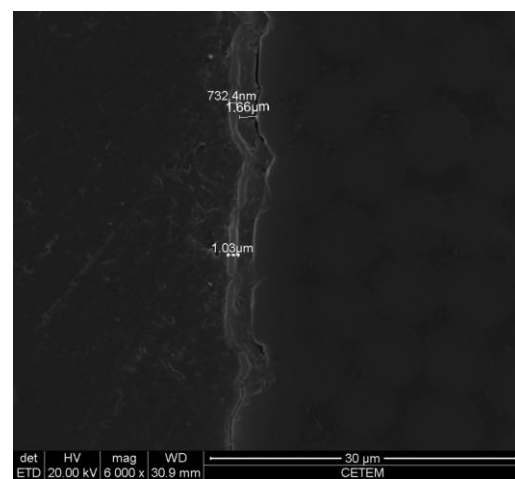


Figura 22 (b)

Figuras 22 (a) e (b). MEV de CFRP com HMDSO+Metano

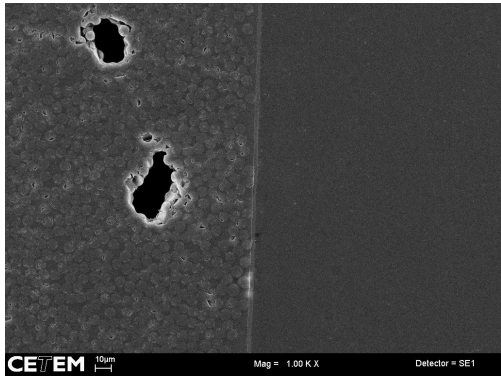


Figura 23 (a)

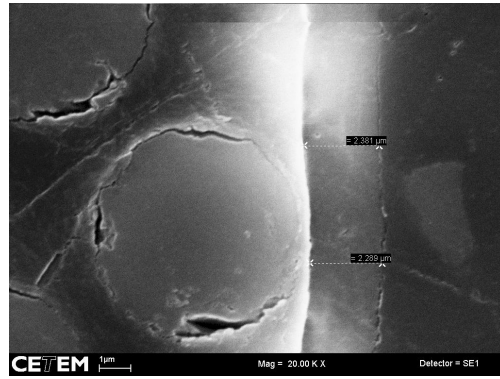


Figura 23 (b)

Figuras 23 (a) e (b). MEV de CFRP modificada por SF<sub>6</sub>

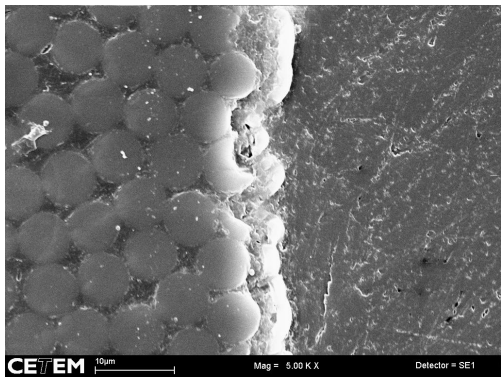


Figura 24 (a)

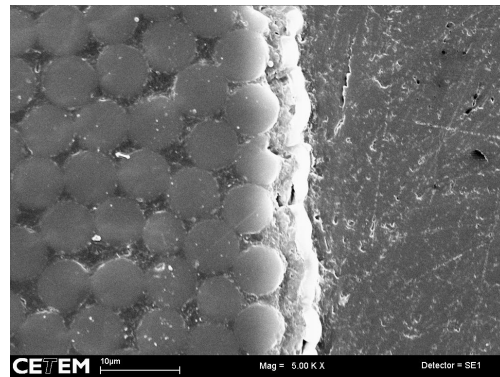
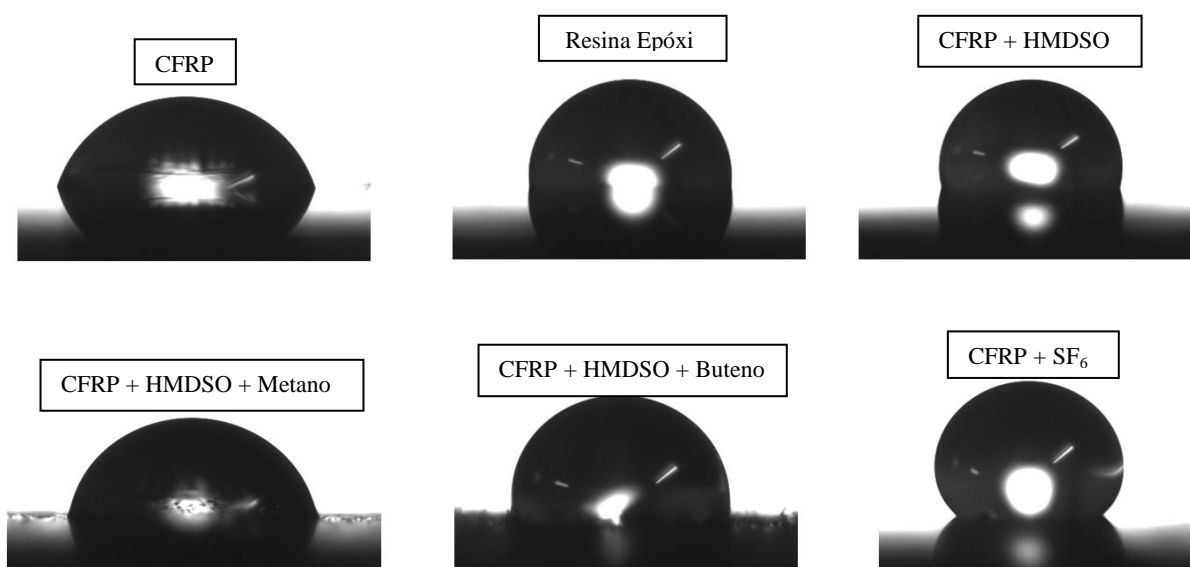


Figura 24 (b)

Figuras 24 (a) e (b). Imagem de MEV para amostra sem recobrimento.

## 5.2. Medida do ângulo de contato

A Figura 25 mostra as imagens obtidas para as amostras com e sem tratamento.



**Figura 25.** Forma da gota de água nas superfícies da matriz sem tratamento e em diferentes tipos de tratamento.

Os resultados de ângulo de contato estão apresentados na Tabela 3. Em cada amostra foram realizados três experimentos (testes 1 a 3). Em cada teste foram realizadas 20 medições de cada lado (esquerdo e direito) e feito uma média de cada teste. A média geral corresponde a média dos três testes (1,2 e 3).

**Tabela 4:** Resultados dos ângulos de contato das amostras tratadas e não tratadas.

Substrato	Gás precursor	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Erro (°)
CFRP	-	82,4°	81,0°	74,3°	79,2°	±4
Resina epóxi	-	91,9°	98,2°	98,9°	96,3°	±4
CFRP	HMDS	101,5°	104,4°	102,4°	102,8°	±4
CFRP	HMDS + Metano	77,1°	80,7°	80,6°	79,5°	±2
CFRP	HMDS + Buteno	110,8°	102,7°	103,2°	105,6°	±2
CFRP	SF <sub>6</sub>	137,5°	138,6°	139,5°	138,6°	±3

Como apresentado na Tabela 4, o recobrimento do substrato realizado com HMDSO obteve uma hidrofobicidade significativa em relação ao substrato não tratado, entretanto, com uma deposição adicional com metano, o aumento da hidrofobicidade foi insignificante, talvez, pelo enrijecimento do revestimento causando microtrincas na superfície e assim obtendo um menor ângulo de contato em relação ao HMDSO. A maior hidrofobicidade foi constatada pela superfície modificada por plasma de SF<sub>6</sub>. Os efeitos das reticulações (*cross-linking*) na superfície do polímero proporcionou uma significativa redução da energia de superfície. Estudos sobre a energia de superfície das amostras de CFRP Sol Gel não mostram diferenças significativas em relação às amostras de CFRP puras, ou seja, amostras de CFRP polidas.

### **5.3. Estudo das propriedades de difusão**

A Tabela 5 apresenta o aumento médio da massa ( $\Delta m$ ) e o desvio padrão ( $\sigma$ ) das amostras testadas após um período de molhamento de 80 horas em condições constantes de 23°C ( $\pm 1,2$ ) e 50% ( $\pm 2\%$ ) de umidade relativa do ar, quatro amostras foram testadas.

Os resultados mostraram claramente que houve uma significativa redução da difusão nas amostras revestidas por HMDSO e HMDSO+Buteno, usando água como fluido de teste. O aumento da massa das amostras por difusão foi reduzida em 50% em relação às amostras não revestidas. No entanto, com etanol, a redução da difusão é ainda maior, como pode ser observado na Tabela 5. As superfícies modificadas por SF<sub>6</sub> não obtiveram uma redução significativa da difusão, provavelmente devido ao aumento de reticulações reduzindo, conseqüentemente, a difusão seja pela água ou pelo etanol, promovendo um

grau de inchamento da superfície, uma interação entre as moléculas do solvente e superfície da amostra. Podemos observar que apesar da alta hidrofobicidade, que foi medida através do ângulo de contato, as amostras modificadas por SF<sub>6</sub> não melhoraram as propriedades de barreira em relação aos substratos revestidos com HMDSO e HMDSO+Buteno.

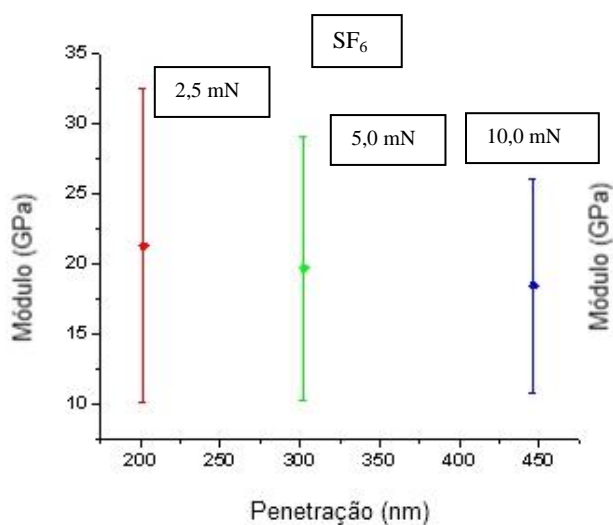
**Tabela 5.** Resultados de testes de difusão para todas as amostras

Fluido de teste		Água		Etanol	
Substrato	Precursor-Gas	$\Delta m$ [mg]	$\sigma$	$\Delta m$ [mg]	$\sigma$
CRFP	-	<b>2,10</b>	0,62	<b>1,8</b>	0,39
CRFP	SF <sub>6</sub>	<b>2,23</b>	0,43	<b>1,6</b>	0,34
CRFP	HMDSO	<b>1,20</b>	0,36	<b>0,3</b>	0,21
CRFP	HMDSO + Buteno	<b>1,25</b>	0,31	<b>0,1</b>	0,16
CFRP	HMDSO+Metano	<b>1,38</b>	0,36	<b>0,4</b>	0,23

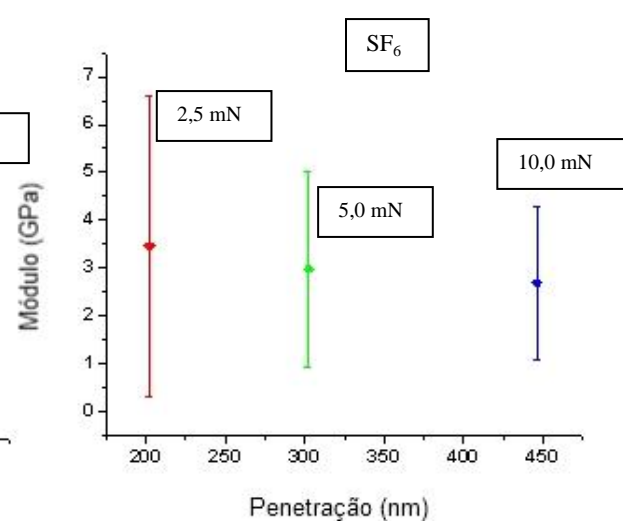
#### 5.4. Nanoindentação

As reticulações poliméricas, ou ligações cruzadas, promovem um aumento da rigidez superficial. Esse comportamento pode ser observado pelos gráficos 1 e 2 abaixo, que mostram os comportamentos módulo de elasticidade e dureza do SF<sub>6</sub>. A variação destas medidas pode ser atribuída pela rugosidade da amostra para este tipo de análise e pelo ângulo formado entre a ponta e a superfície. Pelos gráficos pode-se observar que tanto o metano (gráficos 5 e 6) quanto o buteno (gráficos 3 e 4) depositados sobre a camada de HMDSO tiveram uma variação baixa. Isso pode ser explicado pela deposição de carbono na amostra em que o HMDSO funcionou como uma boa camada intermediária. O HMDSO obteve dureza e módulo de elasticidade elevados em comparação aos filmes de buteno e metano (gráficos 7 e 8). Pode-se atribuir esse comportamento pelo aumento no

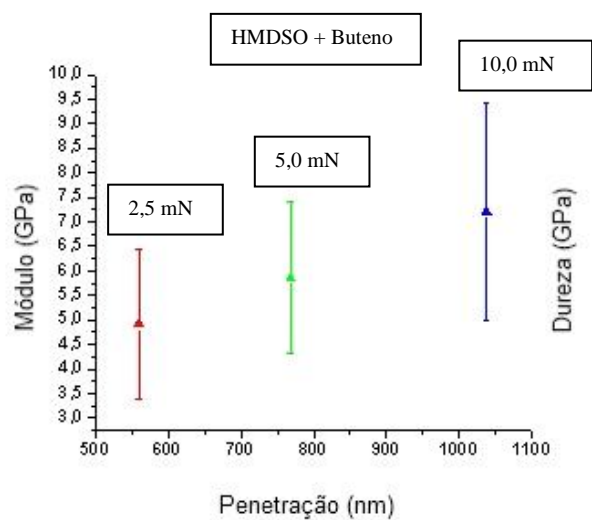
revestimento de filmes  $\text{SiO}_x$  devido ao aumento dos grupos metileno e metil. Pode ser observado também que a penetração no filme foi aproximadamente igual, para esses três recobrimentos (HMDSO, HMDSO + metano e HMDSO + buteno), porém, com dureza e módulo de elasticidade diferentes.



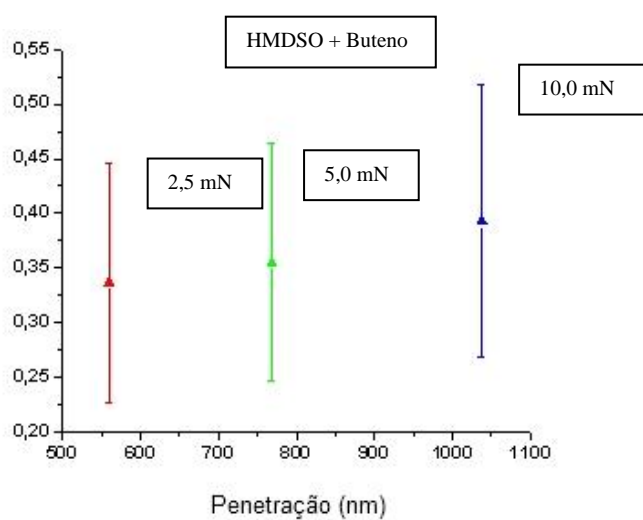
**Gráfico 1.** Penetração x Módulo de elasticidade



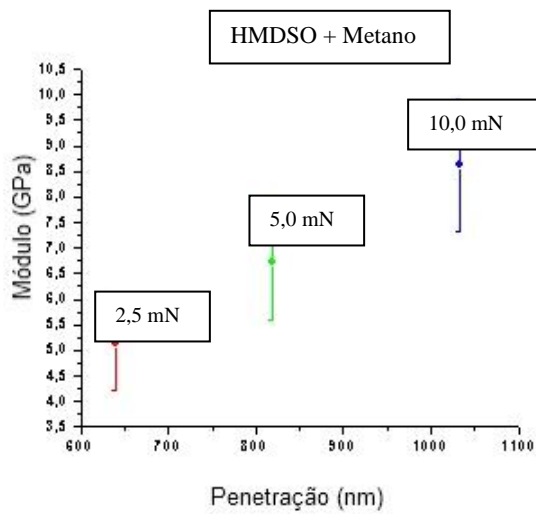
**Gráfico 2.** Penetração x Dureza



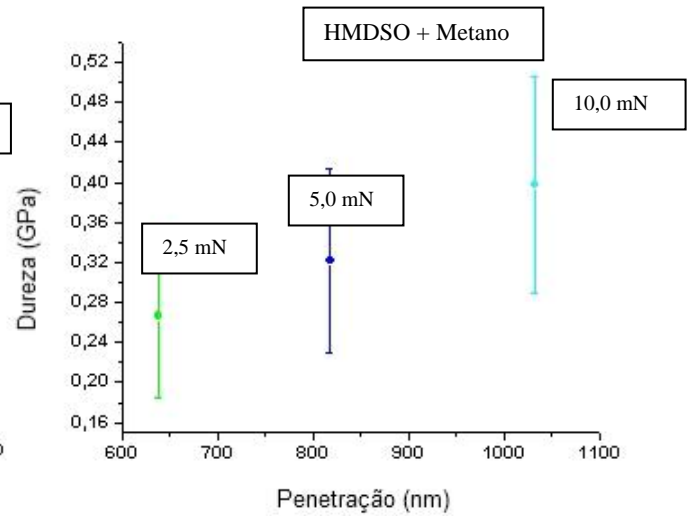
**Gráfico 3.** Penetração x Módulo de elasticidade



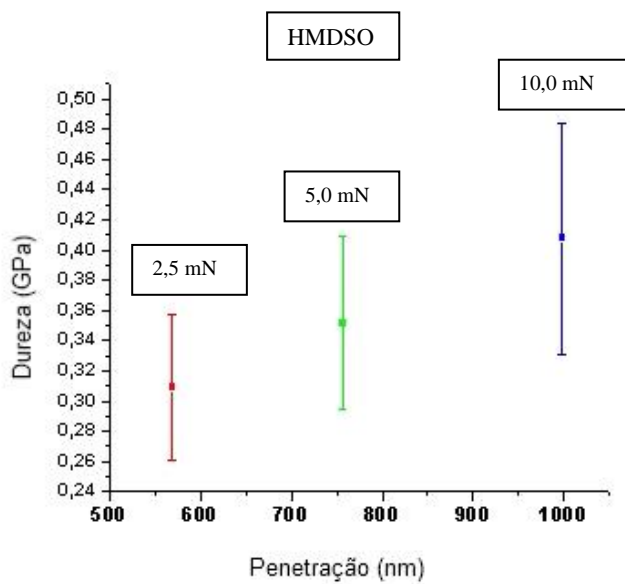
**Gráfico 4.** Penetração x Dureza



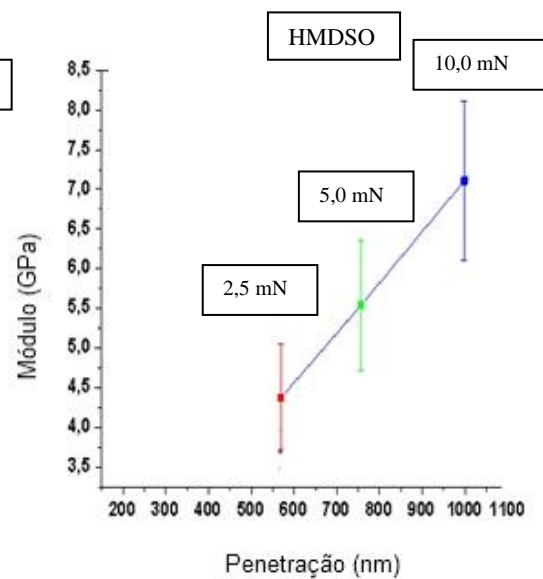
**Gráfico 5.** Penetração x Módulo de elasticidade



**Gráfico 6.** Penetração x Dureza



**Gráfico 7.** Penetração x Dureza



**Gráfico 8.** Penetração x Módulo de elasticidade



## 6. CONCLUSÃO

Pela análise de MEV, os filmes depositados pelo HMDSO e HMDSO + buteno foram os que obtiveram a camada de deposição mais espessa, com o HMDSO formando uma ótima interface entre o substrato e o filme.

No ensaio de difusão, o filme de HMDSO + buteno foi o filme que menos absorveu água. Isso pode ser atribuído pela deposição de carbono amorfo na superfície. O metano não foi uma boa escolha para teste de barreira de difusão, provavelmente por possuir menos carbono que o buteno. Em contraste com o recobrimento feito por HMDSO + buteno, a amostra modificada por SF<sub>6</sub> foi a que mais absorveu água, mesmo possuindo uma alta hidrofobicidade na media de ângulo de contato. Isso pode ser explicado, pelo fato de que o SF<sub>6</sub>, por possuir camadas reticuladas, formou ligação de Hidrogênio com as moléculas de água. Essa ligação de Hidrogênio tem afinidade com as moléculas de água, que ficaram retidas nas camadas depositadas, pelo fenômeno de pervaporação, ou seja, o vapor de água ficou retido na camada depositada causando um inchamento da amostra.

Nos testes de nanoindentação foram obtidos filmes mais macios de metano e buteno e filmes mais duros de SF<sub>6</sub>, como era esperado. A variação da nanoindentação do SF<sub>6</sub> pode ser atribuída pela modificação superficial causada pela adição de flúor no substrato e pela própria rugosidade da amostra.

Conclui-se que os filmes de buteno em depositados sobre a camada intermediária de HMDSO foi o melhor recobrimento para o trabalho proposto.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bastos, D.C. *Estudo da redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF<sub>6</sub>*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2010.

BUENO, J. C., 2002, “Estudo das propriedades mecânicas em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma utilizando a técnica de nanoindentação”, *III Encontro de Jovens Pesquisadores*, setembro de 2002, Campinas-SP.

Carvalho, F.J.X. de, 1992, *Fiberglass x Corrosão*, São José dos Campos, SP, Patrocinadores. *Apud*: Faro, A.A dos Santos, 2008.

Chaivan, P. *et al.* “Low-Temperature Plasma Treatment for Hydrophobicity Improvement of Silk”. *Surfaces Coatings Technology*. v 193, n. 1-3, pp. 356-360, 2005. *Apud*: Morent, R. *et al.*, 2008.

Chung, D.D.L., *Carbon Fiber Composites*, 1994, editora Butterworth-Heinemann.

CRUZ-BARBA, L.E., MANOLACHE, S., DENES, F., “Synthesis of Highly Fluorinated Thin Surface Layers”, *Langmuir*, v. 18, pp. 9393-9400, 2002.

Faro, A.A dos Santos. *Desenvolvimento de tubos de compósitos produzidos por enrolamento filamentar para possíveis aplicações em risers rígidos*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.

Fiorelli, J. *Utilização de fibras de carbono e de fibras de vidro para reforço em vigas de madeira*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002. *Apud*: Faro, A.A dos Santos, 2008.

FRANCO, L.A.L., Análise Fractográfica de compósitos de fibras de carbono/epóxi após ensaios de compressão, *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, 2006.

FREITAS, D. *et al.* “Tratamento em plasma de tecido 100% aramida para análise de molhabilidade”. *Revista Brasileira de aplicações de vácuo*, v.25, N°4, pp.215-218, 2006.

Harsha, K., *Principles of Physical Deposition of Thin Films*, First Edition, 2006, editor Elsevier.

HEGGEMANN, D. *et al.* “Deposition off SiO<sub>x</sub> films from O<sub>2</sub>/HMDSO plasmas”. *Surface and Coatings Technology*. N° 116-119, pp.1033-1036, 1999.

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Nanoindentacao>

MICHLER, M., DOMMANN, A., 2001, “Nanohardness Measurements for Industrial Applications”, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 92, n° 9, p. 1035-1039

MORENT, R. *et al.* “Non-thermal Plasma Treatment of Textiles.” *Surface & Coatings Technology*. N° 202, pp. 3427–3449, 2008.

Nascimento Neto, Eneas Ramos. *Utilização de plasma na remoção de Óleo da superfície de Alumínio*. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2006.

NIMMANPIPUG, P. *et al.*, “Molecular Funcionalization of Cold-Plasma-Treated Bombyx mori Silk”, *Macromolecular Symposia*, v. 264, pp. 107-112, 2008.

PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia – Microestrutura*. Hemus Livraria, Distribuidora e Editora, p. 265. São Paulo, 2007.

PARDINI, L.C. “Modeling elastic and thermal properties of 2.5D carbon fiber and carbon/SiC hybrid matrix composites by homogenization method”. *J Aerosp. Technol. Manag.*, São José dos Campos, Vol 2, N°2, pp. 183-194, May-Aug, 2010.

Pérez, Tsai García. *Estudo da Modificação superficial de camadas de Hexametildisiloxano por ação do plasma de baixa pressão de Argônio*. Tese de mestrado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas.

RATNA, D., “Toughened FRP composites reinforced with glass and carbon fiber”.

*Composites*: Part A, N° 39, pp. 462-469, 2008.

RUPPEN ADAMIAN E ERICKSON ALMENDRA; “Físico-Química: uma aplicação aos materiais.” COPPE/UFRJ, 2002.

SELLI, E. *et al.* “Characterisation of poly(ethylene terephthalate) and cotton fibres after cold SF<sub>6</sub> plasma treatment”. **J.Mater. Chem.**, N° 11, pp. 1985-1991, 2001.

SUANPOOT C. *et al.* “Surface Analysis of Hydrophobicity of Thai Silk Treated by SF<sub>6</sub> Plasma” , **Surface and Coatings Technology**, v. 202, pp. 5543-5549, 2008. *Apud*: Bastos, 2010.

VAUTRIN-UL C. *et al.* “Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection”. **Progress in Organic Coatings**, vol. 38, pp, 9-15, 2000.

YASUDA, H., “Glow discharge polimerisation”, **Journal of Polymer Science: Macromolecular Review**, v. 16, pp. 199-293, 1981.

ZACHARUK, M. e BECKER, D. “Estudo da Reação entre Polietileno Glicol e Resina Epoxídica na Presença de N,N-dimetilbenzilamina.” **Polímeros**, vol. 21, n° 1, p. 73-77, 2011.

ZANINI, S., MASSINI P., MIETA, M., GRIMOLDI, E., RICCARDI, C., “Plasma Treatments of PET Meshes for Fuel-Water Separation Applications”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 322, pp. 566-571, 2008.