

Universidade Federal do Rio de Janeiro

CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE RECOBERTAS POR PLASMA

Juliana Abrantes de Sampaio

2013



CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE TRATADAS POR PLASMA

Juliana Abrantes de Sampaio

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

CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DE CELULOSE TRATADAS POR PLASMA

Juliana Abrantes de Sampaio

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 ENGENHEIRA DE MATERIAIS.

Examinada por:

Renata Antoun Simão, D.Sc.

Daniele Cruz Bastos, D.Sc.

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2013

Sampaio, Juliana Abrantes de

Caracterização de fibras de celulose tratadas por plasma/ Juliana Abrantes de Sampaio. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

VII, 42 p. 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão.

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

Referências Bibliográficas: p. 40-42.

1. Tratamento a plasma. 2. Fibras naturais. 3. Ângulo de contato. 4. Microscopia de Força Atômica.

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.

Caracterização de fibras de celulose tratadas por plasma

Juliana Abrantes de Sampaio

Março/2013

Orientadora: Renata Antoun Simão.

Curso: Engenharia de Materiais

Este trabalho teve como objetivo criar um revestimento capaz de reduzir a hidrofobicidade das fibras de celulose através de diferentes tratamentos por plasma e melhorar a compatibilidade das fibras naturais com os polímeros. As fibras foram tratadas com plasmas de metano e de heptano com potências de 30 e 50 W e tempos de exposição de 10 e 20 minutos, de forma que todas as combinações possíveis desses parâmetros fossem contempladas. As fibras tratadas, assim como as fibras não tratadas, foram analisadas através do ensaio de ângulo de contato e por microscopia de força atômica. Os resultados mostram que os tratamentos foram capazes de aumentar a hidrofobicidade das fibras e que a tensão interna dos recobrimentos provoca a sua fragmentação, aumentando com a potência do reator e com a espessura do filme. O ensaio do ângulo de contato com o etilenoglicol, que é um plastificante da celulose, permitiu avaliar qualitativamente a porosidade dos recobrimentos. No caso em que o gás de trabalho foi o heptano, o tempo de exposição teve forte influência na qualidade do revestimento. Já para o caso em que foi utilizado o metano, os aumentos da potência e do tempo de exposição não tiveram influência considerável no aumento da hidrofobicidade das amostras e não compensam o maior gasto de energia. Esse estudo mostra que o tratamento com heptano a 30 W durante 20 minutos originou o melhor revestimento em termos de estabilidade e homogeneidade da fibra de celulose e pode ser considerado para tratamentos de fibras naturais.

Palavras-chaves: Tratamento por Plasma, Fibras Naturais, Ângulo de Contato; Microscopia de Força Atômica.

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

Characterization of plasma treated cellulose fibers

Juliana Abrantes de Sampaio

March/2013

Advisor: Renata Antoun Simão.

Course: Materials Engineering

The purpose of this work was to create a coating capable of reducing the cellulose fibers hydrophobicity through different plasma treatments in order to improve the compatibility between the fibers and a polymeric matrix. Fibers were treated by methane and heptane plasmas with applied powers of 30 and 50 W and treatment times of 10 and 20 minutes, so that all possible parameter combinations were attained. Treated and non-treated fibers were analyzed via AFM and contact angle. Results show that the treatments were able to increase fibers hydrophobicity and that the coatings internal stress leads to its fragmentation, which are raised by the treatment power and film thickness. Contact angle measurements with ethylene glycol, which is a plasticizer for cellulose, made the coatings porosity evaluation possible. For the heptane plasma treatments, treatment time held great significance on the coating quality. For the methane plasma treatments, neither treatment power nor time held great significance to the coating hydrophobicity and did not justify the higher energy use. This study shows that 30 W heptane treatment for 20 minutes made the most stable and homogeneous coating for the cellulose fibers and may be fit for natural fiber treatments.

Keywords: Plasma Treatment, Natural fibers, Contact Angle, Atomic Force Microscopy

Índice

| | |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Objetivos do Trabalho | 2 |
| Objetivo geral | 2 |
| Objetivos Específicos | 2 |
| 3. Revisão Bibliográfica | 3 |
| 3.1 Fibras Naturais | 3 |
| 3.2 Celulose | 5 |
| 3.3 Papel Vegetal | 6 |
| 3.4 Plasma | 7 |
| 3.5 Ângulo de Contato | 8 |
| 3.6 Microscopia de Força Atômica | 10 |
| 4. Métodos Experimentais | 12 |
| 4.1 Preparação das amostras | 12 |
| 4.2 Tratamento por plasma | 12 |
| 4.3 Caracterização por Ângulo de Contato | 14 |
| 4.4 Caracterização por Microscopia de Força Atômica (AFM) | 16 |
| 5. Resultados | 17 |
| 5.1 Ângulo de Contato | 17 |
| 5.1.1 Imagens | 17 |
| 5.1.1.1 Amostras sem tratamento | 17 |
| 5.1.1.2 Amostras tratadas – Heptano, 30 Watts, 10 minutos | 18 |
| 5.1.1.3 Amostras tratadas – Heptano, 30 Watts, 20 minutos | 19 |
| 5.1.1.4 Amostras tratadas – Metano, 30 Watts, 10 minutos | 20 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1.1.5 Amostras tratadas – Metano, 30 Watts, 20 minutos | 21 |
| 5.1.1.6 Amostras tratadas – Metano, 50 Watts, 10 minutos | 22 |
| 5.1.1.7 Amostras tratadas – Metano, 50 Watts, 20 minutos | 23 |
| 5.1.2 Análise dos Dados | 24 |
| 5.1.2.1 Ângulos de contato da superfície com a água | 24 |
| 5.1.2.2 Ângulos de contato da superfície com o diiodometano..... | 26 |
| 5.1.2.3 Ângulos de contato da superfície com o etilenoglicol..... | 28 |
| 5.2 Microscopia de Força Atômica..... | 31 |
| 5.2.1 Amostras sem tratamento | 31 |
| 5.2.2 Amostras tratadas – Metano, 30 Watts, 10 minutos..... | 32 |
| 5.2.3 Amostras tratadas – Metano, 30 Watts, 20 minutos..... | 33 |
| 5.2.4 Amostras tratadas – Metano, 50 Watts, 10 minutos..... | 33 |
| 5.2.5 Amostras tratadas – Heptano, 30 Watts, 10 minutos | 34 |
| 5.2.6 Amostras tratadas – Heptano, 30 Watts, 20 minutos | 34 |
| 6. Conclusão | 38 |
| 7. Referências Bibliográficas..... | 40 |

1. Introdução

Os materiais plásticos são amplamente utilizados em diversos setores da indústria moderna. Contudo, o crescente número de resíduos e o descarte sem fins apropriados tornam o seu consumo um problema ambiental considerável. Portanto, nos últimos anos, um grande interesse mundial, tanto de pesquisadores quanto de indústrias, tem surgido pelo desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a utilização de produtos com menor impacto ambiental, buscando alternativas para minimizá-lo.

Várias pesquisas e trabalhos na área de compósitos poliméricos que utilizam fibras naturais como reforço foram e estão sendo realizados. Essa área de pesquisa é bastante interessante, pois além de melhorar a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida, conta com uma grande reserva de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas no Brasil.

No entanto, o processamento desses compósitos é bastante complexo, pois as fibras lignocelulósicas são hidrofílicas, enquanto os polímeros, como PEAD e PP, por exemplo, costumam ser hidrofóbicos. O principal problema gerado por essa diferença é a dificuldade de adesão entre eles.

Diversas técnicas adicionais têm sido sugeridas para melhorar a compatibilidade entre esses dois materiais e, por consequência, as propriedades finais do compósito. Dentre elas, encontra-se o tratamento das fibras por plasma, que é uma alternativa limpa e versátil aos tratamentos químicos normalmente utilizados, e o foco deste trabalho.

Os principais parâmetros que definem as propriedades finais dos recobrimentos produzidos por plasma são o gás de trabalho, a pressão e a potência do reator bem como o tempo de exposição da amostra. Neste trabalho, a pressão foi mantida constante enquanto o tempo e a potência de metano e heptano foram variados buscando os melhores resultados baseado nas medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Ângulo de Contato sobre as amostras antes e depois dos tratamentos. A caracterização, portanto, das amostras mais bem sucedidas fornece um banco de dados relevante na utilização de fibras tratadas por plasma para o reforço de polímeros.

2. Objetivos do Trabalho

Objetivo geral

- Identificar o gás de trabalho, a potência do reator de plasma e o tempo de exposição da amostra que, quando utilizados no tratamento de fibras por plasma, criem um revestimento capaz de reduzir a hidrofobicidade das fibras e, conseqüentemente, a incompatibilidade entre elas e os polímeros.

Objetivos Específicos

- Obtenção das fibras e preparação das amostras para tratamento por plasma.
- Tratamento por plasma variando-se o tipo de gás, a potência e o tempo de tratamento.
- Caracterização das amostras por ângulo de contato e microscopia de força atômica.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Fibras Naturais

As fibras naturais também podem ser denominadas fibras lignocelulósicas, visto que a celulose é o seu principal componente químico que, juntamente com a hemicelulose e a lignina, definem as propriedades físicas e mecânicas desses materiais. A Tabela 3.1 apresenta a participação desses constituintes em algumas fibras naturais. Além destas, pequenas quantidades de pectina, ceras, sais inorgânicos e outras substâncias solúveis em água também compõem as fibras.

Tabela 3.1: Composição química de algumas fibras naturais. Adaptado de FARIAS (2012).

| Tipo de fibra | Celulose (%) | Hemicelulose (%) | Lignina (%) |
|---------------|--------------|------------------|-------------|
| Linho | 71 | 18,6 - 20,6 | 2,2 |
| Câhamo | 68 | 15 | 10 |
| Juta | 61 - 71 | 14 - 20 | 12 - 13 |
| Rami | 68,6 - 76,2 | 13 - 16 | 0,6 - 0,7 |
| Sisal | 65 | 12 | 9,9 |

As fibras são formadas por várias células individuais compostas por microfibrilas dispostas em camadas de diferentes espessuras e ângulos de orientação. Essas microfibrilas são ricas em celulose, polímero vegetal de cadeias longas, incorporados numa matriz de hemicelulose e lignina, parte amorfa da fibra. (JUNIOR, 2000).

As células das fibras são compostas por quatro camadas de microfibrilas, as mais externas de estrutura reticulada e as internas em forma de espiral. No interior da célula há uma cavidade central de seção elíptica denominada lúmen como mostra a Figura 3.1. A região central da fibra também pode apresentar uma cavidade chamada lacuna que, juntamente com os lumens, é responsável pela grande incidência de poros permeáveis nas fibras, o que causa elevada absorção de água. (JUNIOR, 2000)

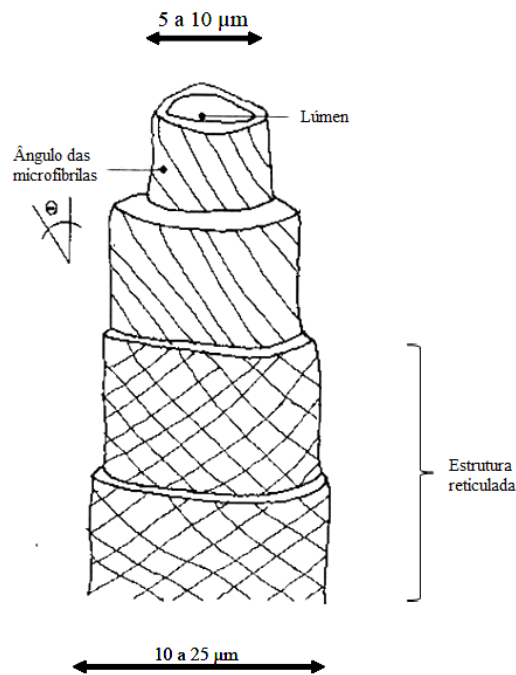


Figura 3.1: Célula individual da fibra vegetal. Adaptado de JÚNIOR (2000)

As fibras naturais são, em geral, adequadas para o uso como reforço de compósitos de matrizes poliméricas devido às suas características de resistência e rigidez relativamente elevadas, biodegradabilidade e baixas densidade e abrasividade. Esses materiais também apresentam vantagens como flexibilidade durante o processamento, baixo custo, matéria-prima renovável e grande disponibilidade. Além disso, compósitos reforçados com fibras naturais têm propriedades comparáveis aos reforçados com fibras convencionais. (BASTOS, 2010)

No entanto, o uso destes materiais possui algumas limitações. Como todos os produtos naturais, as fibras apresentam grande variabilidade das suas características, o que pode ser explicado pelas diferenças na sua estrutura e composição química, pois estas sofrem bastante influencia do meio ambiente durante o crescimento do vegetal.

Há, portanto, uma falta de disponibilidade de fibras de qualidade e com propriedades mecânicas bem definidas. Isso é um limitante, visto que os materiais tradicionais usuais não apresentam tamanha discrepância em suas características. Além disso, as fibras naturais se degradam a temperaturas acima de 200°C, temperatura normalmente inferior àquela usada no processamento de polímeros.

Outro ponto a ser considerado na preparação dos compósitos é a incompatibilidade das fibras, geralmente hidrofílicas e polares, com a matriz polimérica, normalmente hidrofóbica, e a formação de vapores e bolhas durante o processamento devido à tendência das fibras a absorver umidade. De maneira a aumentar a hidrofobicidade e ampliar seus usos, uma série de estudos tem se focado na modificação de superfícies de fibras lignocelulósicas.

3.2 Celulose

O composto orgânico mais importante da natureza e o principal componente das fibras naturais é a celulose. Por conta disso, ela foi escolhida para a realização deste trabalho, pois acredita-se que os resultados obtidos possam ser replicados, de forma satisfatória, para a maioria das fibras naturais.

A celulose é um polímero de cadeia linear constituído, basicamente, de unidades de anidroglicopirranose. A Figura 3.2 mostra uma unidade de celulose dentro da cadeia celulósica.

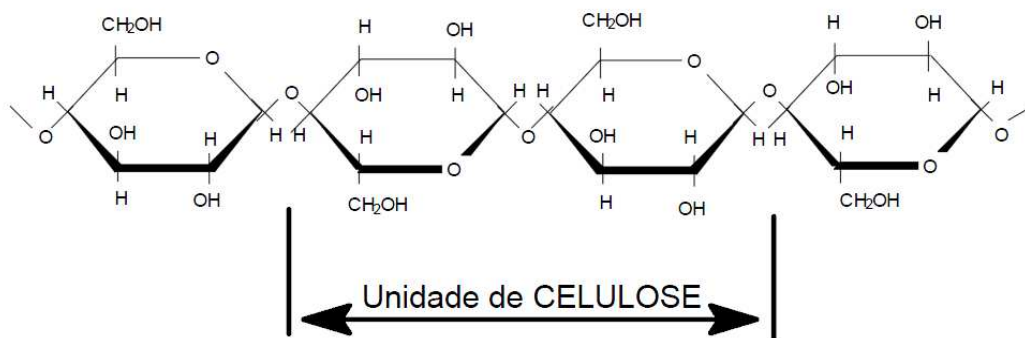


Figura 3.2: Estrutura molecular da celulose.

A massa molar da celulose é representada na forma de seu grau de polimerização (GP), que representa a quantidade de meros em uma cadeia. Como os tamanhos das cadeias celulósicas variam muito, este valor é referente a uma média. A massa molecular, assim como as suas propriedades variam, então, de acordo com a origem da amostra.

As moléculas de celulose se agregam como microfibrilas, que contém regiões predominantemente cristalinas (ordenadas) além de regiões amorfas (desordenadas). As

proporções dessas regiões dependem do tipo de fibra. As microfibrilas formam fibrilas e estas, por sua vez, compõem as fibras de celulose. Como consequência dessa estrutura fibrosa, a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel à maioria dos solventes. (KLOCK *et al.*, 2005)

Essas moléculas têm uma forte tendência para formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, por conta, principalmente, das hidroxilas presentes no composto. As ligações de hidrogênio e as forças de van der Waals entre os diversos planos são responsáveis por agregar as microfibrilas e as fibrilas, permitindo que se forme uma estrutura compacta e ordenada que constitui a estrutura cristalina da celulose. Contudo, as ligações de hidrogênio não ocorrem somente com as hidroxilas da cadeia celulósica, mas também com as advindas da água. A celulose possui, portanto, grande afinidade com a água, apesar de ser insolúvel a ela.

3.3 Papel Vegetal

O papel vegetal é obtido através de celulose extraída, na maioria dos casos, da madeira de baixos custo e qualidade. A madeira é triturada e, em seguida, transformada em polpa, que contém principalmente celulose e água. Essa polpa é batida intensamente, formando uma rede fina e aglomerada, que é secada e compactada até atingir a gramatura desejada para o papel a ser produzido.

Existem diferentes processos para a obtenção deste tipo de papel, tais como a possibilidade de adicionar óleos, ceras e resinas enquanto a polpa é batida ou no final da fabricação ou ainda, a utilização de tratamento químico com ácidos, que o torna transparente. O resultado final é um papel translúcido, de textura contínua, que possui uma superfície lisa e com ligeira dureza.

O papel vegetal pode ser considerado como fibra de celulose compactada visto que durante o processo, esta é separada da hemicelulose, lignina e demais resíduos, utilizando principalmente processos mecânicos e químicos.

Neste trabalho o papel vegetal foi utilizado como substrato para facilitar as análises de ângulo de contato e de microscopia de força atômica, já que sua superfície é plana.

3.4 Plasma

O plasma é considerado, por muitos, o quarto estado da matéria. Ele é constituído por espécies neutras e espécies ionizadas, incluindo íons, elétrons, radicais livres e partículas em estados excitados. Mesmo com essa composição, o plasma se mantém macroscopicamente neutro.

Existem várias maneiras de se obter plasma. Em geral, no laboratório, a maneira mais simples é através da aplicação de uma diferença de potencial elétrica entre dois eletrodos imersos em um gás a baixa pressão. Os elétrons são acelerados e colidem com os átomos do gás de diversas formas. A principal é a colisão inelástica, que leva à excitação e ionização das espécies presentes e gera novos elétrons, íons, moléculas, radicais livres e espécies em estados excitados.

Existem três categorias nas quais os plasmas podem ser encaixados dependendo das condições de temperatura. Do ponto de vista deste trabalho, consideraremos apenas os ditos plasmas frios que, de acordo com BASTOS (2010), não apresentam equilíbrio termodinâmico local. Ainda de acordo com BASTOS (2010), as condições necessárias para a obtenção e manutenção do plasma são as seguintes:

- a) Um gás de trabalho com a composição desejada.
- b) Uma fonte externa de energia ionizante para que os átomos e moléculas, em estado gasoso, alcancem o estado de plasma.
- c) Um sistema de vácuo para ajudar a manter o plasma. Ao reduzir a pressão do sistema, o caminho livre médio dos elétrons aumenta assim como suas energias e o processo é favorecido.
- d) Uma câmara de reação.

O plasma frio é interessante em aplicações onde o calor não é desejado, como é o caso do tratamento superficial de fibras naturais, que se degradam a temperaturas acima de 200°C. Nele, a temperatura dos elétrons fica bastante elevada, enquanto que as demais espécies atômicas e moleculares do plasma e o substrato sólido permanecem a uma temperatura próxima a ambiente (THIRÉ, 2003).

Como o plasma é composto de espécies reativas e energéticas, quando uma amostra é exposta ao plasma as propriedades de sua camada superficial podem ser alteradas, mas

sem modificar as propriedades de volume do material. Diferentes efeitos podem ser observados nesse processo, incluindo ataque químico (etching), formação de ligações cruzadas, funcionalização, limpeza, oxidação e degradação da superfície.

Estes efeitos podem ser classificados em duas categorias generalistas, os de remoção e os de deposição. Os primeiros modificam a estrutura superficial removendo átomos que a constituem, enquanto os segundos depositam, sobre a amostra, uma fina camada de átomos.

Alguns dos parâmetros que o processo de tratamento de superfícies por plasma possui são: potência, pressão de trabalho, tempo de reação, composição do gás, densidades de plasma além das características do reator. Através da variação desses parâmetros, uma variedade de modificações de superfície pode ser alcançada. É possível, então, melhorar certas características desejáveis, tais como molhabilidade, adesão, resistência à corrosão e refletividade.

Mesmo com todas essas características, do ponto de vista ambiental, o tratamento por plasma não produz resíduos poluentes, fato que o apresenta como uma importante alternativa para substituir os tratamentos clássicos de tipo mecânico ou químico.

3.5 Ângulo de Contato

A estabilidade de filmes finos pode ser avaliada pela molhabilidade. Esta pode ser interpretada como a afinidade que o líquido tem com a superfície sólida ou sua tendência a se espalhar por esta. A molhabilidade foi definida por Thomas Young em termos do ângulo de contato e da energia livre de superfície através equação 3.1.

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Equação 3.1: equação de Young.

Onde γ é a tensão interfacial de superfície e LV, SV e SL são referentes às interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido respectivamente.

O ângulo de contato representa o valor em graus que uma gota de um líquido forma com a superfície sólida onde este se encontra depositado. Ele está relacionado com as tensões superficiais resultantes das interações entre as interfaces e um valor maior do

ângulo de contato indica uma menor molhabilidade. A Figura 3.3 ilustra a definição de ângulo de contato.

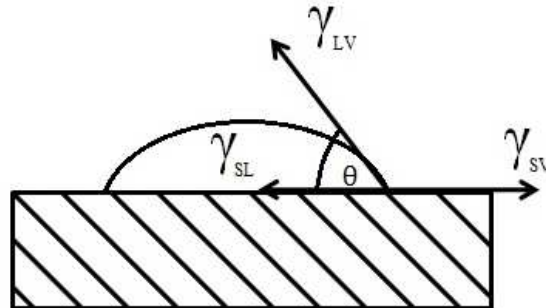


Figura 3.3: Ângulo de Contato.

O valor do ângulo de contato varia entre 0° e 180° . Quando maior que 90° indica que o líquido não molha a superfície enquanto um valor menor que 90° aponta que o líquido molha a superfície, como mostra a Figura 3.4. Os conceitos de hidrofiliicidade e hidrofobicidade correspondem, respectivamente, à tendência de superfícies serem ou não molhadas pela água.

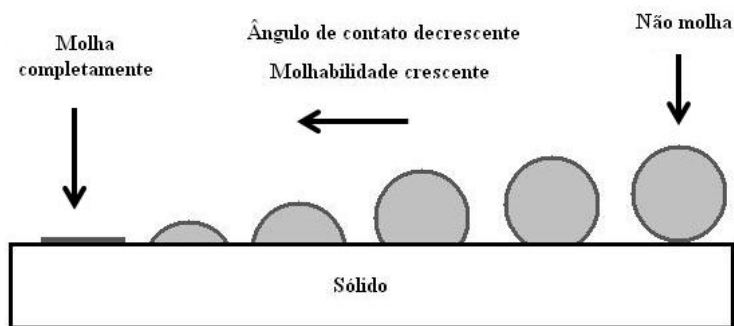


Figura 3.4: molhabilidade e ângulo de contato.

A água é um parâmetro importante por ser muito abundante e por sua molécula ser altamente polar entre outras razões. Como a polaridade pode afetar as tensões interfaciais entre sólido e líquido e, conseqüentemente, o ângulo de contato, ensaios deste último parâmetro utilizam líquidos polares, como a própria água, e líquidos apolares, como o diiodometano.

Os líquidos utilizados no ensaio devem possuir certas propriedades como baixa volatilidade, baixa viscosidade. Além disso, eles devem ser estáveis e não atacar ou reagir com a superfície do substrato. (BUZETO, 2004)

3.6 Microscopia de Força Atômica

O microscópio de força atômica é um equipamento que permite a análise de amostras em escala nanométrica. Neste tipo de microscópio é feita uma varredura da amostra por uma haste com uma agulha na ponta. As imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e a agulha. As interações entre elas dependem da distância de sua distancia relativa. A Figura 3.5 mostra que, até uma determinada distância, as interações são repulsivas e, depois, tornam-se atrativas.

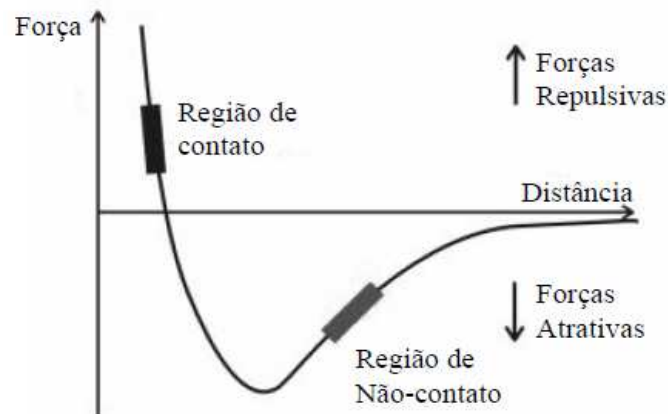


Figura 3.5: Balanço de Forças

Baseado nesse comportamento, o AFM utiliza um sistema de realimentação com detectores ópticos para gerar um mapeamento topológico da amostra. À medida que um sistema de piezelétricos varia a posição da amostra em relação à agulha, a morfologia do material provoca a deflexão da haste. Enquanto isso, um laser apontado para a haste é refletido para diferentes pontos de um fotodetector dependendo dessa deflexão. O sistema de realimentação utiliza as medições do fotodetector para variar a diferença de potencial

aplicada sobre o material. As Figuras 3.6a e 3.6b ilustram o funcionamento do AFM. Dependendo do modo em que o AFM esteja sendo utilizado, a compensação de tensão pode estar relacionada com a altura da agulha ou à força entre agulha e amostra.

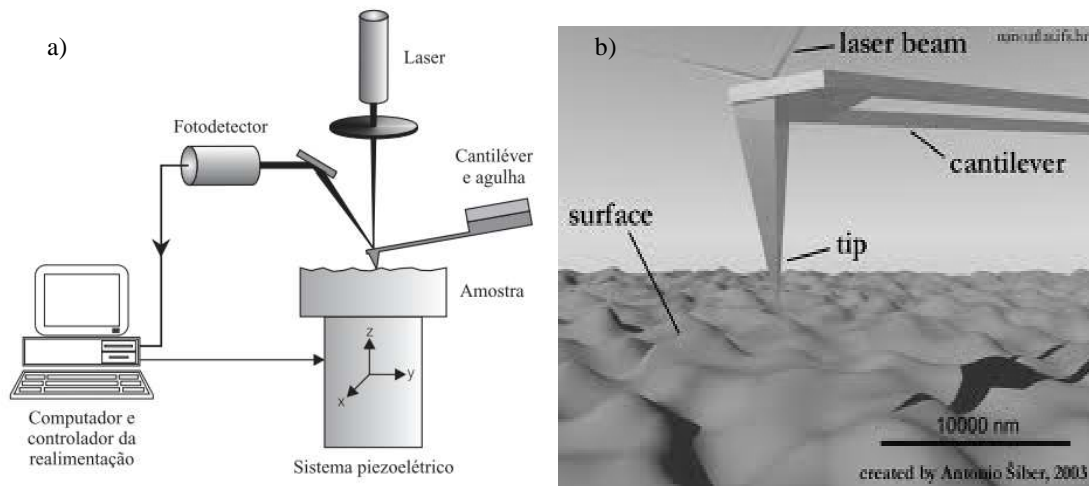


Figura 3.6: Ilustração do princípio de funcionamento do AFM.

a) Esquema de funcionamento, b) Detalhe da agulha.

No modo de contato, a força é mantida constante, o que significa que a distância entre a ponta da agulha e a amostra será, também, constante. Nesse modo, a agulha trabalha na região em que as forças são repulsivas e a compensação oferecida pela diferença de potencial é responsável por manter agulha e amostra à mesma distância. No modo de não-contato, a altura da agulha permanece constante e a distância (e, por consequência, a força) varia. Diferentemente do primeiro modo, a agulha trabalha na região em que as forças são atrativas de forma que a compensação oferecida pela diferença de potencial mantém, nesse caso, a agulha à mesma altura. Por fim, o modo contato intermitente faz com que a agulha trabalhe ora na região de atração ora na região de repulsão. O reflexo desse método no comportamento da agulha é o fato desta oscilar continuamente. A compensação da diferença de potencial é, neste caso, uma tensão senoidal que varia em amplitude e fase, sendo possível realizar, exclusivamente neste modo, o mapeamento de contraste de fase, que foi usado neste trabalho. (HERRMANN, 1997)

4. Métodos Experimentais

4.1 Preparação das amostras

As fibras de celulose utilizadas foram obtidas a partir de papel vegetal comercial. Este foi cortado em tiras de aproximadamente 6 mm x 85 mm. Em seguida foi feita a limpeza das amostras imergindo-as em um Becker contendo acetona P.A. ACS que foi colocado em um aparelho de ultrassom durante 5 minutos, garantindo que qualquer resíduo de gordura existente anteriormente fosse retirado. A secagem foi feita ao ar.

4.2 Tratamento por plasma

As fibras de celulose foram tratadas em um reator de plasma construído no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos para o tratamento de fibras (Figura 4.1). Esse reator é composto de uma câmara cilíndrica de vidro sob vácuo envolta por uma bobina por onde passa corrente elétrica que induz um campo magnético no interior da câmara. Este tipo de reator (denominado indutivo) torna possível a modificação por plasma de toda a superfície de uma amostra com simetria axial de uma só vez.

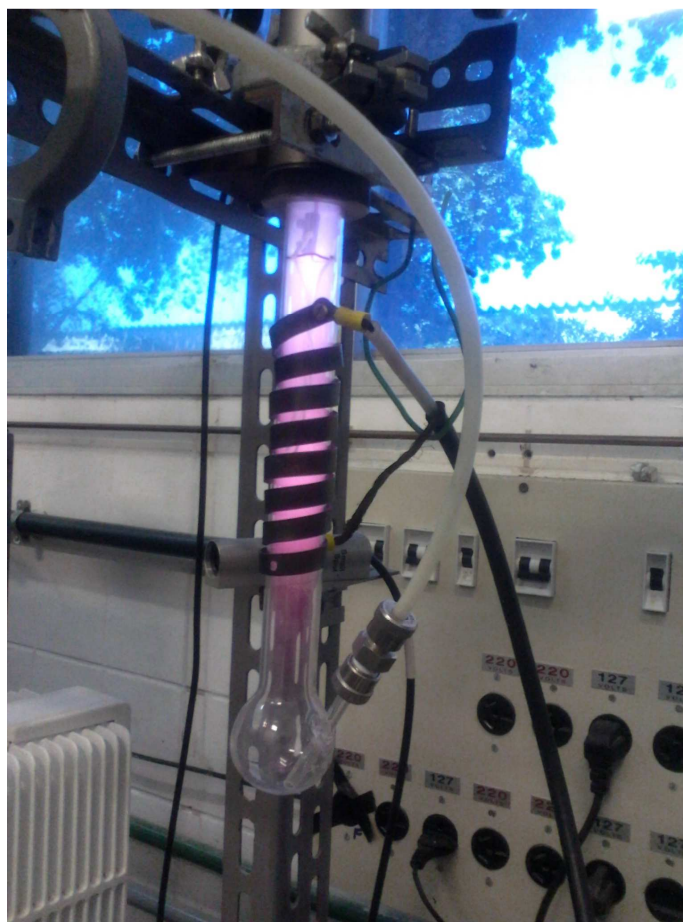


Figura 4.1: Imagem do reator construído no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos

Existem dois circuitos principais no reator, o elétrico, composto pela fonte de radio frequência (RF) Advanced Energy que é utilizada para a geração do plasma e está conectada a um casador de impedância que, por sua vez, está conectada aos terminais da bobina em torno do cilindro de vidro. O circuito de vácuo é composto por uma bomba mecânica de vácuo, um medidor de vácuo e pela fonte de gás.

Após a montagem do equipamento, as fibras foram presas à tampa da câmara com a ajuda de um gancho de cobre. O tratamento foi realizado em uma amostra de cada vez e, em sua ponta livre, foi preso um pequeno peso de metal para que a fibra fosse exposta ao plasma de forma homogênea.

Antes de iniciar o tratamento, a câmara foi fechada e a bomba ligada. Através do medidor, garantiu-se que o vácuo máximo da bomba fora atingido. Em seguida, iniciou-se a admissão do gás por cerca de quinze minutos para limpeza do sistema. Depois disso, a

vazão do gás foi controlada através de uma válvula agulha para manter a pressão estabilizada em $1,0 \times 10^{-1}$ mbar. A fonte RF foi então ligada até a potência desejada (30 W ou 50 W) durante o tempo necessário (10 ou 20 minutos) como mostra a Tabela 4.1.

Para o tratamento das fibras, foram escolhidos os plasmas de metano e heptano. As pressões de trabalho foram de $1,0 \times 10^{-1}$ mbar para ambos os tratamentos. Os tempos e potências utilizados foram os apresentados na tabela abaixo.

Tabela 4.1: Valores de potência e tempo de exposição.

| Tipo de plasma | Potência | Tempo |
|----------------|----------|--------|
| Metano | 30 W | 10 min |
| | | 20 min |
| | 50 W | 10 min |
| | | 20 min |
| Heptano | 30 W | 10 min |
| | | 20 min |
| | 50 W | 10 min |

4.3 Caracterização por Ângulo de Contato

A medição do ângulo de contato foi feita utilizando um goniômetro Ramé-Hart localizado no Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas do PEMM/COPPE, operado em ar e a temperatura ambiente. Sobre a superfície de cada amostra foi pingada, com o auxílio de uma seringa, uma gota de aproximadamente $2,5 \mu\text{L}$. A evolução do comportamento da gota foi medida em intervalos regulares por um tempo total de 600 segundos. As imagens da gota foram capturadas por uma câmera digital conectada ao equipamento no início, meio e fim do ensaio. Os ângulos de contato foram medidos automaticamente por um computador acoplado ao equipamento. O computador apresenta os valores dos ângulos de contato direito e esquerdo, além da largura e da altura da gota. Em seguida calculou-se, para cada amostra, a média de todas as medidas de ângulo de contato obtidas, buscando o menor erro possível. Os líquidos utilizados foram água, diiodometano e etilenoglicol.

A água é um líquido polar e tem estrutura química conforme representado na Figura 4.2.

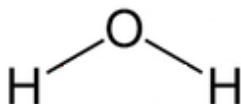


Figura 4.2: Estrutura química da água.

O etilenoglicol também é um líquido polar, no entanto tem uma polaridade mais fraca que a água. A Figura 4.3 mostra a estrutura química do etilenoglicol.

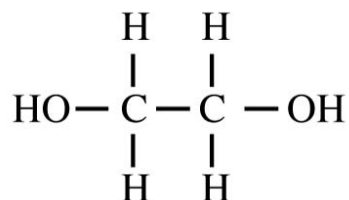


Figura 4.3: Estrutura química do etilenoglicol.

O diiodometano, ao contrário dos outros dois, é um líquido apolar. A Figura 4.4 exibe a sua estrutura química.

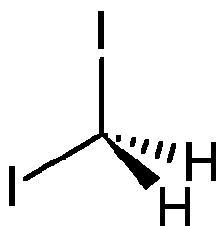


Figura 4.4: Estrutura química do diiodometano.

4.4 Caracterização por Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para obtenção de imagens de topografia e contraste de fase foi utilizado o microscópio de força atômica NanoWizard, da JPK Instruments, do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE no modo contato intermitente para reduzir deformações e danos na amostra, pois esta é considerada macia (HERRMANN, 1997).

O AFM foi utilizado para escanear amostras não tratadas para que as características naturais do papel vegetal pudessem ser levantadas. As amostras tratadas foram analisadas pelo microscópio para que, posteriormente, uma comparação entre os dois resultados pudesse determinar as alterações causadas pelo plasma.

As amostras foram fixadas em placas de vidro com auxílio de fita dupla face. As análises foram feitas ao ar e a constante de mola utilizada foi de 5 N/m.

5. Resultados

A seguir, são apresentados os resultados dos dois ensaios realizados, ângulo de contato e microscopia de força atômica.

5.1 Ângulo de Contato

5.1.1 Imagens

5.1.1.1 Amostras sem tratamento



Figura 5.1: Interação da água com o papel vegetal não tratado.

a) Foto logo após aplicação, b) Foto após cinco minutos, c) Foto após dez minutos.

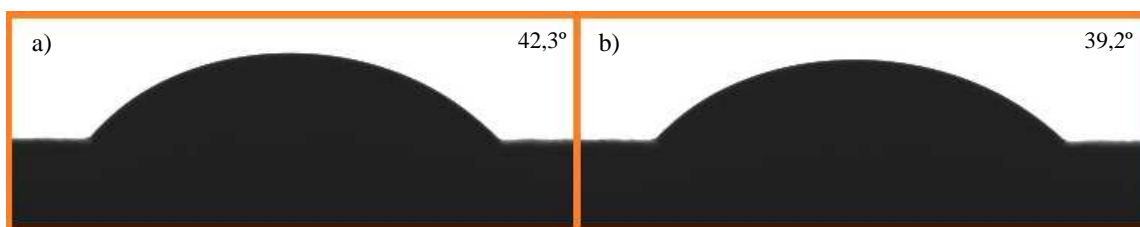


Figura 5.2: Interação do diiodometano com o papel vegetal não tratado.

a) Após cinco minutos, b) Após dez minutos.



Figura 5.3: Interação do etilenoglicol com o papel vegetal não tratado.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

Através da Figura 5.1 e devido à progressão da gota de água sobre a amostra de papel vegetal, é possível observar que o substrato é hidrofílico, ou seja, o ângulo de contato é menor do que 90° e, além disso, diminui à medida que o tempo passa. Mesmo que de forma menos acentuada que a da água, esse mesmo comportamento é observado nas amostras quando uma gota de diiodometano é colocada sobre a superfície, isto é, o ângulo diminui (Figura 5.2). Diferentemente dos dois anteriores, os resultados obtidos utilizando uma gota de etilenoglicol (Figura 5.3) mostram um aumento do ângulo de contato em função do tempo.

5.1.1.2 Amostras tratadas – Heptano, 30 Watts, 10 minutos

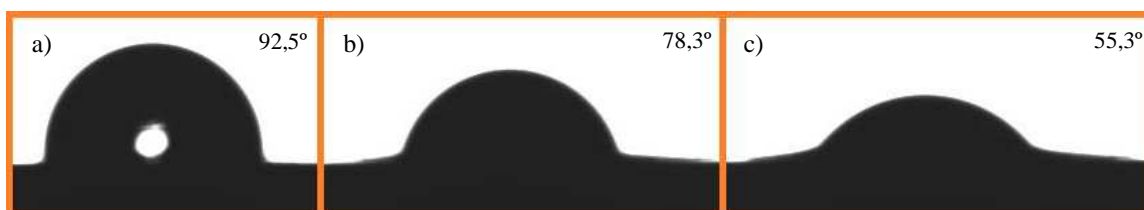


Figura 5.4: Interação da água com o papel vegetal tratado com heptano, 30 W durante 10 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.



Figura 5.5: Interação do diiodometano com o papel vegetal tratado com heptano, 30 W durante 10 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após sete minutos, c) Após dez minutos.

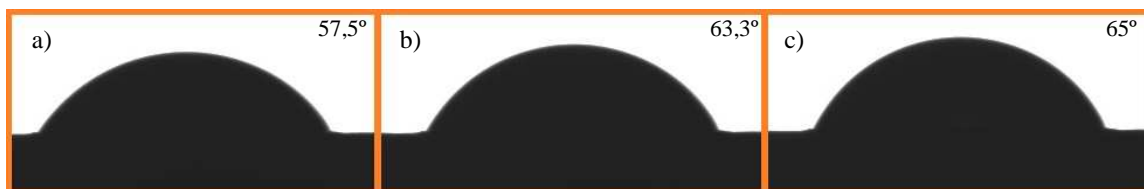


Figura 5.6: Interação do etilenoglicol com o papel vegetal tratado com heptano, 30 W durante 10 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

Os resultados deste teste evidenciam que o tratamento com o plasma durante apenas dez minutos não surtiu grande efeito. O ângulo de contato do papel vegetal com a água

aumentou, mas ainda permaneceu baixo, com o etilenoglicol não foi acentuado e com o diiodometano não sofreu muita alteração.

5.1.1.3 Amostras tratadas – Heptano, 30 Watts, 20 minutos

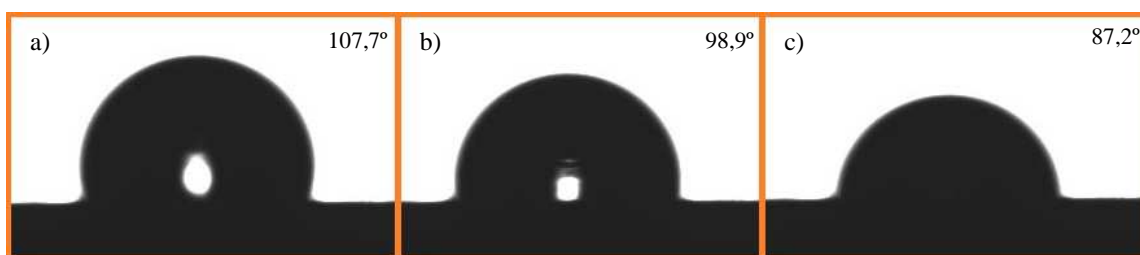


Figura 5.7: Interação da água com a celulose tratada com heptano, 30 W durante 20 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

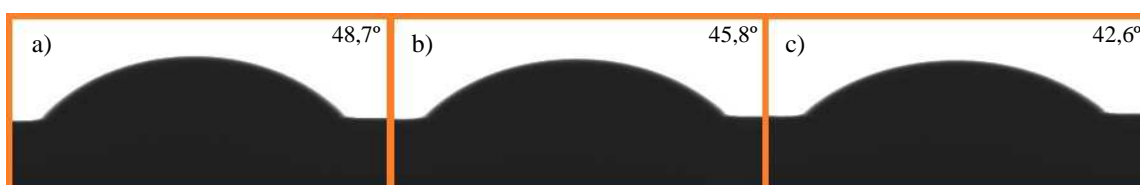


Figura 5.8: Interação do diiodometano com o papel vegetal tratado com heptano, 30 W durante 20 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

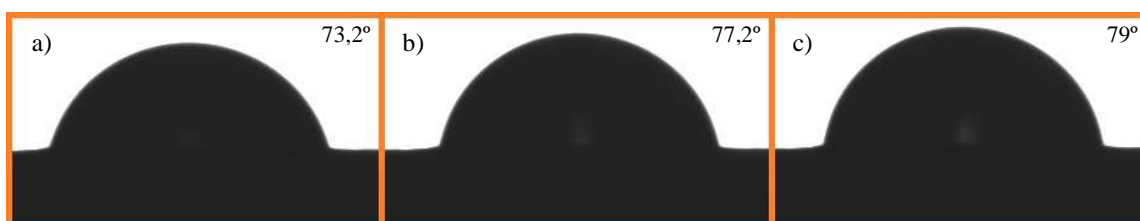


Figura 5.9: Interação do etilenoglicol com o papel vegetal tratado com heptano, 30 W durante 20 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

Os resultados obtidos nesse ensaio foram melhores que o anterior, que usava o mesmo gás, mesma potência e menor tempo de exposição, principalmente no que diz respeito à água. É possível notar que o ângulo de contato continua diminuindo em função do tempo, mas, em comparação ao resultado da celulose sem tratamento e da tratada durante 10 minutos, esse ângulo permaneceu maior. Em relação ao diiodometano, não há

muito que possa ser dito já que as figuras são muito semelhantes. No caso do etilenoglicol, nota-se que o ângulo de contato entre os dois materiais tornou-se maior.

5.1.1.4 Amostras tratadas – Metano, 30 Watts, 10 minutos

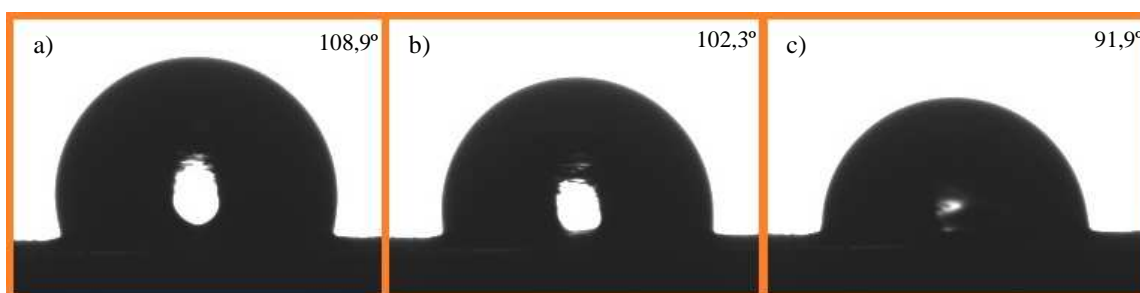


Figura 5.9: Interação da água com o papel vegetal tratado com metano, 30 W durante 10 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.



Figura 5.10: Interação do diiodometano com o papel vegetal tratado com metano, 30 W durante 10 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

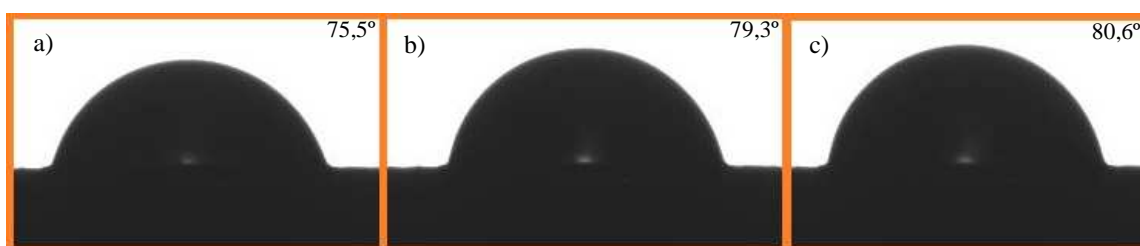


Figura 5.11: Interação do etilenoglicol com o papel vegetal tratado com metano, 30 W durante 10 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

A análise dessas amostras evidencia a maior efetividade do tratamento com metano em relação aquele com heptano sob estas mesmas condições. Com apenas dez minutos de exposição já foi possível notar uma considerável diminuição da hidrofobicidade por parte da celulose traduzida no aumento do ângulo de contato. Além disso, as amostras sobre as quais foi pingada uma gota de etilenoglicol mostraram acentuação do ângulo de contato. Mais

uma vez, quando o líquido utilizado foi o diiodometano, este não apresentou modificações marcantes.

5.1.1.5 Amostras tratadas – Metano, 30 Watts, 20 minutos

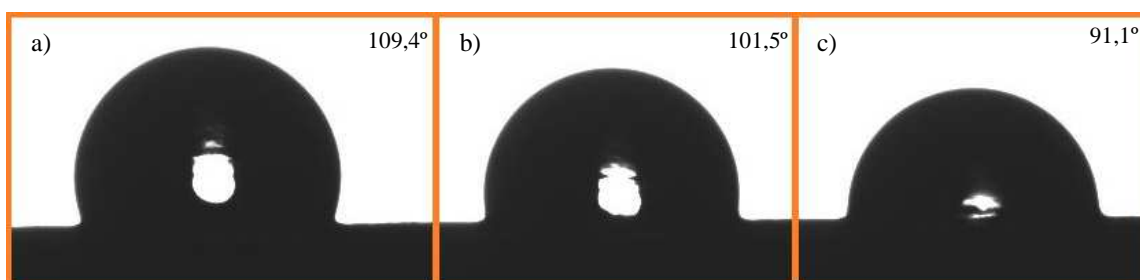


Figura 5.12: Interação da água com o papel vegetal tratado com metano, 30 W durante 20 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.



Figura 5.13: Interação do diiodometano com o papel vegetal tratado com metano, 30 W durante 20 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.



Figura 5.14: Interação do etilenoglicol com o papel vegetal tratado com metano, 30 W durante 20 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

Como era de ser esperar, ao aumentar o tempo de tratamento com o metano mantendo fixa a potência, notou-se uma ligeira melhoria nas características do experimento. O ângulo de contato entre a celulose e a água manteve-se maior que nas amostras não tratadas e o mesmo aconteceu com o ângulo de contato com o etilenoglicol.

5.1.1.6 Amostras tratadas – Metano, 50 Watts, 10 minutos



Figura 5.15: Interação da água com o papel vegetal tratado com metano, 50 W durante 10 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.



Figura 5.16: Interação do diiodometano com o papel vegetal tratado com metano, 50 W durante 10 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.



Figura 5.17: Interação do etilenoglicol com o papel vegetal tratado com metano, 50 W durante 10 minutos.

a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

O aumento de potência no tratamento com metano não foi capaz de causar melhora acentuada nas amostras, que apresentaram ângulo de contato igual ou inferior ao caso em que a potência usada era menor.

5.1.1.7 Amostras tratadas – Metano, 50 Watts, 20 minutos

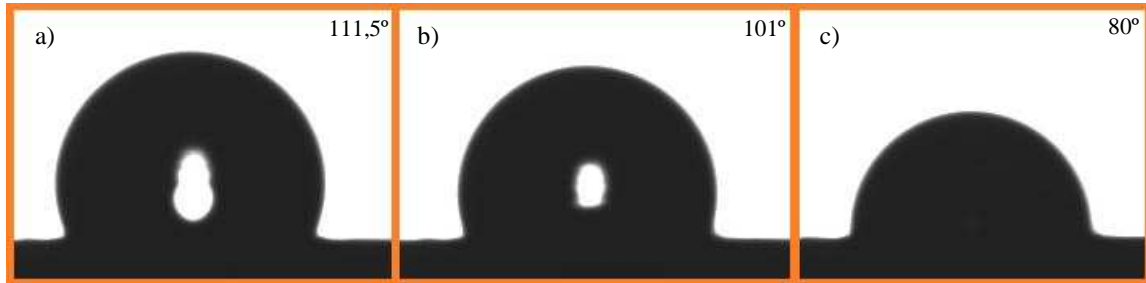


Figura 5.18: Interação da água com o papel vegetal tratado com metano, 50 W durante 20 minutos.
a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.



Figura 5.19: Interação do diiodometano com o papel vegetal tratado com metano, 50 W durante 20 minutos.
a) Logo após aplicação, b) Após cinco minutos, c) Após dez minutos.

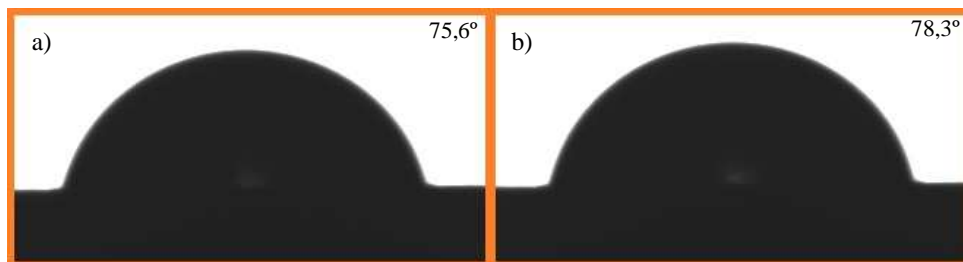


Figura 5.20: Interação do etilenoglicol com o papel vegetal tratado com metano, 50 W durante 20 minutos.
a) Após cinco minutos, b) Após dez minutos.

Como mencionado anteriormente, o aumento de potência não produziu resultados substancialmente melhores. O aumento de exposição ao plasma nesta mesma potência também não foi capaz de promover melhoria notável nas principais características do experimento como mostram as figuras.

5.1.2 Análise dos Dados

Nesta seção, são introduzidos gráficos comparativos com os dados de cada um dos experimentos. A análise vem em seguida.

5.1.2.1 Ângulos de contato da superfície com a água

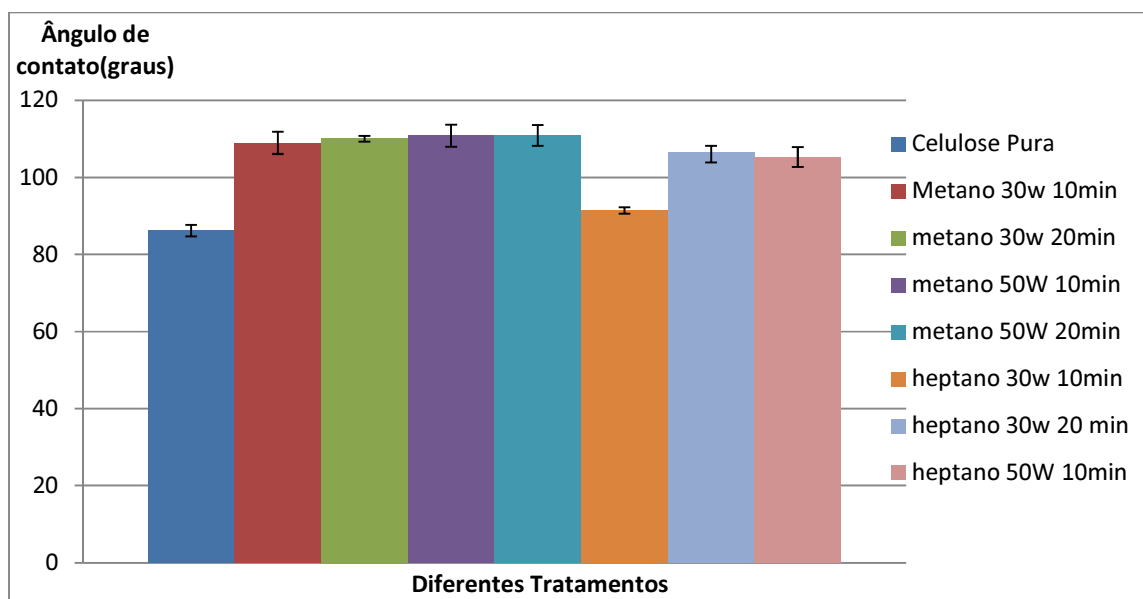


Gráfico 5.1: Ângulos de contato iniciais com a água.

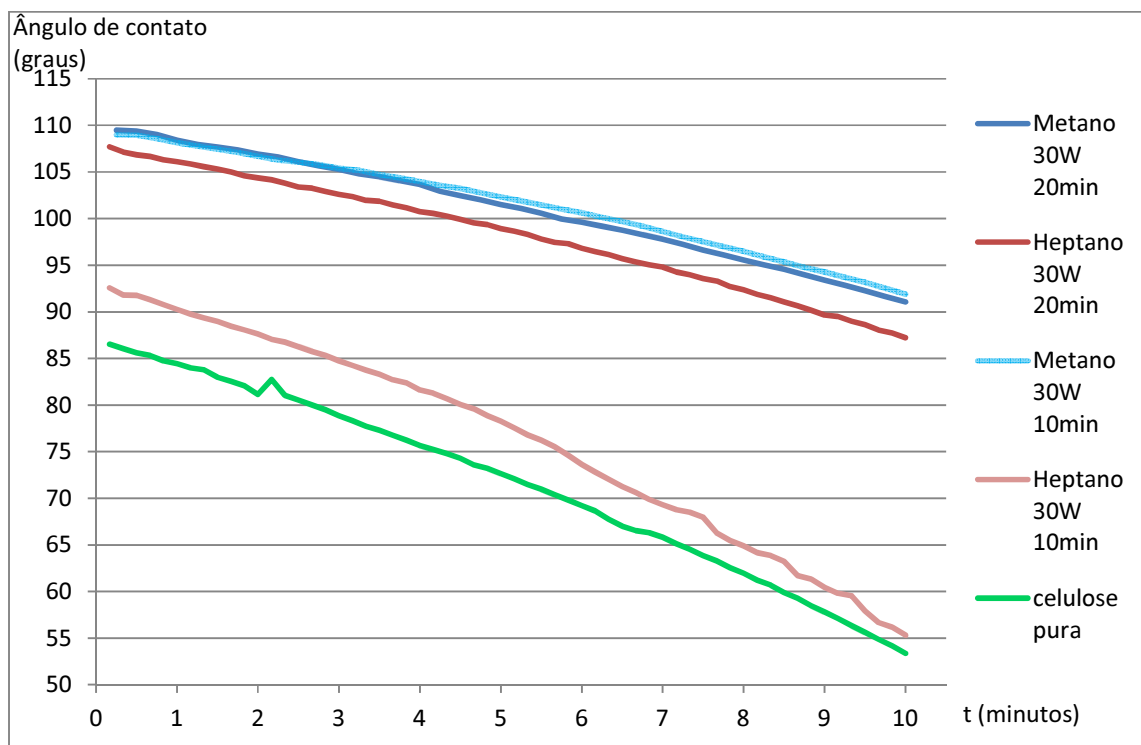


Gráfico 5.2: Evolução do ângulo de contato em função do tempo (em minutos) para a água.

A partir do Gráfico 5.1 é possível observar que, em todos os tratamentos, o ângulo de contato da superfície com a água aumentou, tornando as amostras mais hidrofóbicas. Pode-se constatar também que, para o metano, o tempo de exposição e a potência não tiveram grande influência, pois, para os diferentes parâmetros, o ângulo de contato inicial mudou pouco. Concluí-se, portanto, que o maior gasto de energia não é compensado pelos resultados. Já para o heptano, o tempo de exposição teve forte influência, mas a potência não.

Partindo dessas conclusões, foram elaborados gráficos da evolução do ângulo de contato apenas para os casos em que a potência do reator foi de 30 W. De forma geral, ao analisar os resultados do Gráfico 5.2, nota-se que todos os tratamentos tiveram bom desempenho nos testes com água com exceção do heptano a 30 W e tempo de exposição de 10 minutos, que pouco mudou em relação ao comportamento da amostra não tratada. As amostras recobertas com plasma de metano durante 10 minutos e durante 20 minutos obtiveram resultados semelhantes, aumento de 22 e 23 graus respectivamente em relação à amostra não tratada, variando apenas 17 e 18 graus ao longo dos dez minutos. Outro

tratamento que surtiu efeitos parecidos, foi o com heptano a 30 W e 20 minutos, que aumentou o ângulo cerca de 21 graus e variou 20 graus ao longo do tempo de observação.

O exame das amostras após cada um dos diferentes tipos de tratamento permitiu estabelecer que o uso de metano a baixa potência apresentou resultados mais favoráveis com o que era esperado do experimento.

5.1.2.2 Ângulos de contato da superfície com o diiodometano

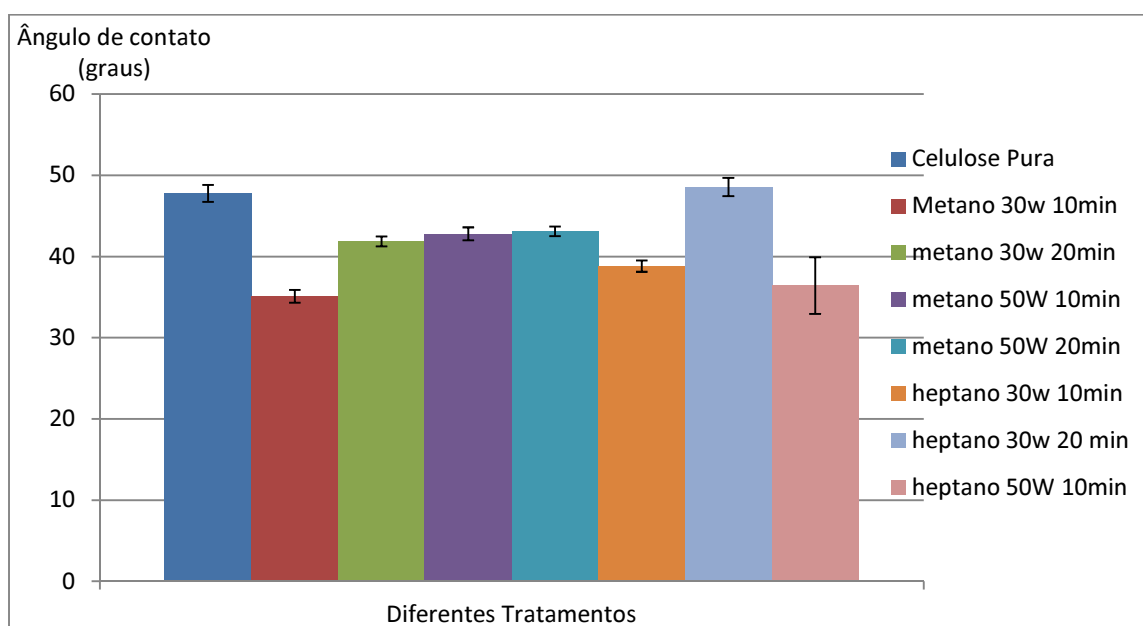


Gráfico 5.3: Ângulos de contato iniciais com o diiodometano.

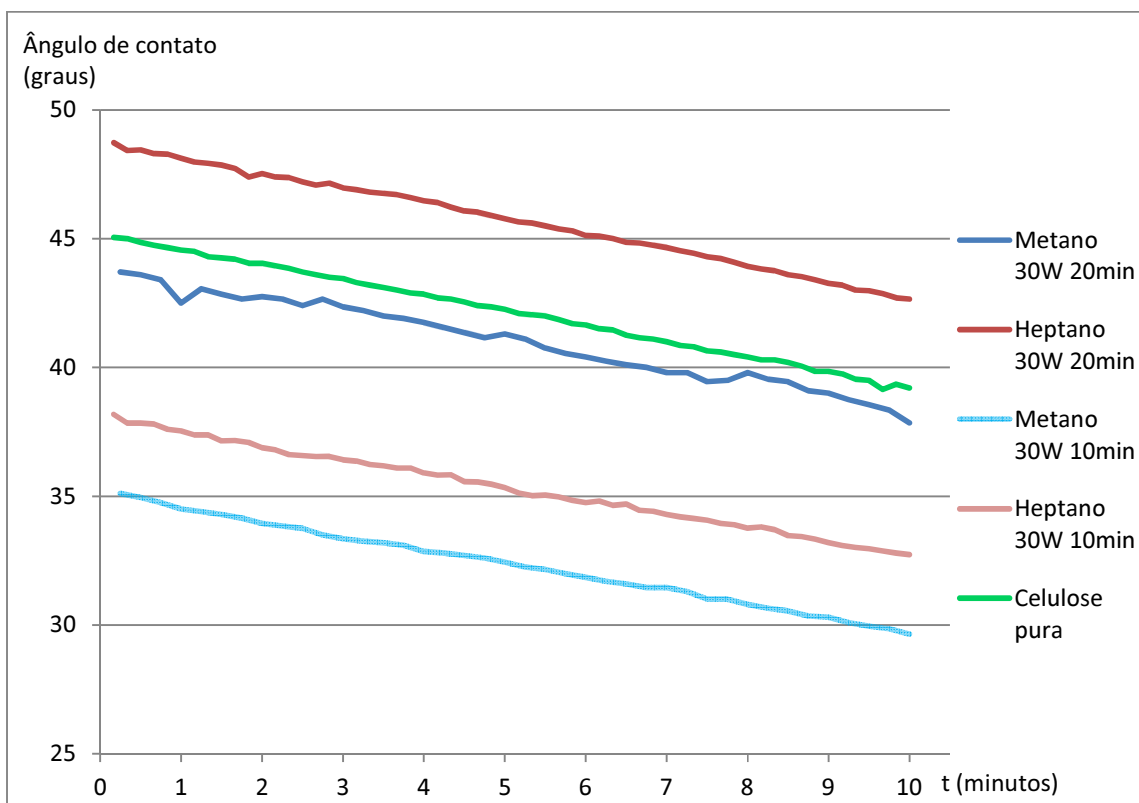


Gráfico 5.4: Evolução do ângulo de contato em função do tempo (em minutos) para o diiodometano.

O comportamento esperado para as amostras tratadas por plasmas de hidrocarbonetos em contato com gotas de diiodometano é que ele se torne mais molhante ao contrário dos outros dois líquidos, em que se esperava que se tornassem menos molhantes. Isso se deve ao fato do diiodometano ser o único dentre os três líquidos que é apolar.

De acordo com os Gráficos 5.3 e 5.4 vê-se que, com exceção do tratamento com heptano, potência de 30 W e tempo de exposição de vinte minutos, que piorou as características de molhabilidade da amostra quando expostas a líquidos polares, todos os outros tratamentos estiveram de acordo com o objetivo. Pode-se chamar a atenção para o tratamento com metano, potência de 30 W e tempo de exposição de dez minutos, que obteve o melhor resultado, uma redução de 10 graus em relação ao papel vegetal não tratado.

Uma observação importante em relação aos ensaios utilizando o diiodometano é em relação à estabilidade da gota, ou seja, a variação do ângulo de contato ao longo do tempo.

É possível reparar, pelo Gráfico 5.4, que o ângulo de contato tende a diminuir com taxas muito parecidas, como mostra a Tabela 5.1. Isso acontece por conta da menor afinidade da celulose com o diiodometano em relação aos outros líquidos utilizados. Mesmo que a água inicialmente tenha uma molhabilidade menor à celulose do que o diiodometano, a celulose a absorve melhor do que o líquido apolar. Ou seja, a presença ou não de recobrimento sobre a fibra não altera tanto a sua estabilidade, pois a celulose quase não absorve o diiodometano e por isso a redução do ângulo de contato com o tempo é aproximadamente a mesma para todas as amostras.

Tabela 5.1: Diferentes taxas de variação do ângulo de contato ao longo do tempo de observação para cada ensaio com o diiodometano.

| Gás de Trabalho | Potência (W) | Tempo (min) | Taxa de Variação (graus/min) |
|-----------------|--------------|-------------|------------------------------|
| Metano | 30 | 10 | 0,55 |
| Metano | 30 | 20 | 0,59 |
| Heptano | 30 | 10 | 0,55 |
| Heptano | 30 | 20 | 0,60 |
| Amostra Pura | - | - | 0,58 |

5.1.2.3 Ângulos de contato da superfície com o etilenoglicol

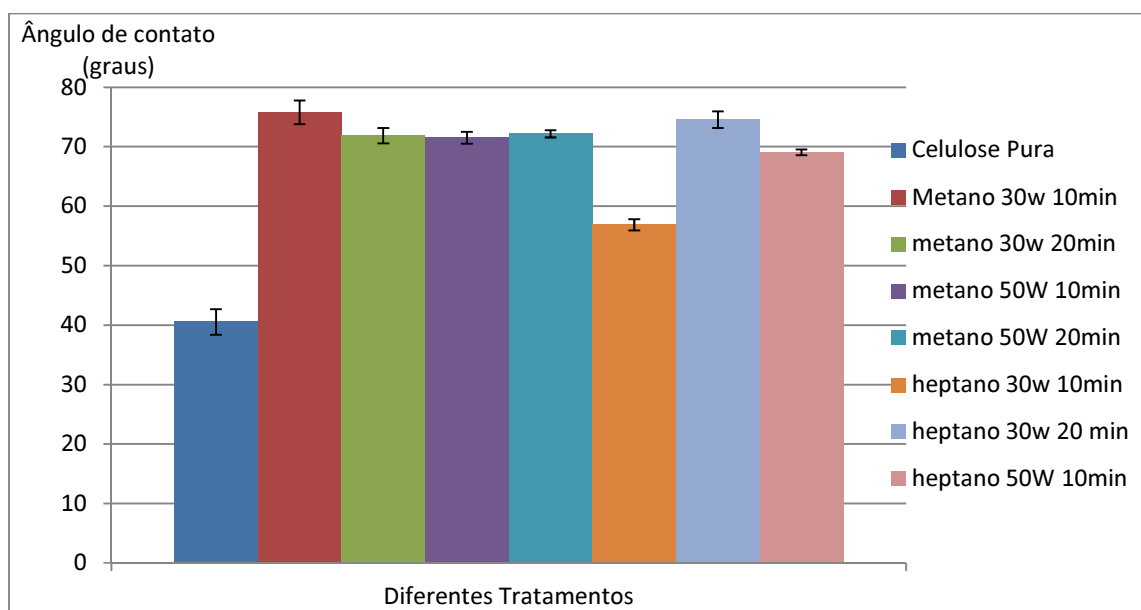


Gráfico 5.5: Ângulos de contato iniciais com o etilenoglicol.

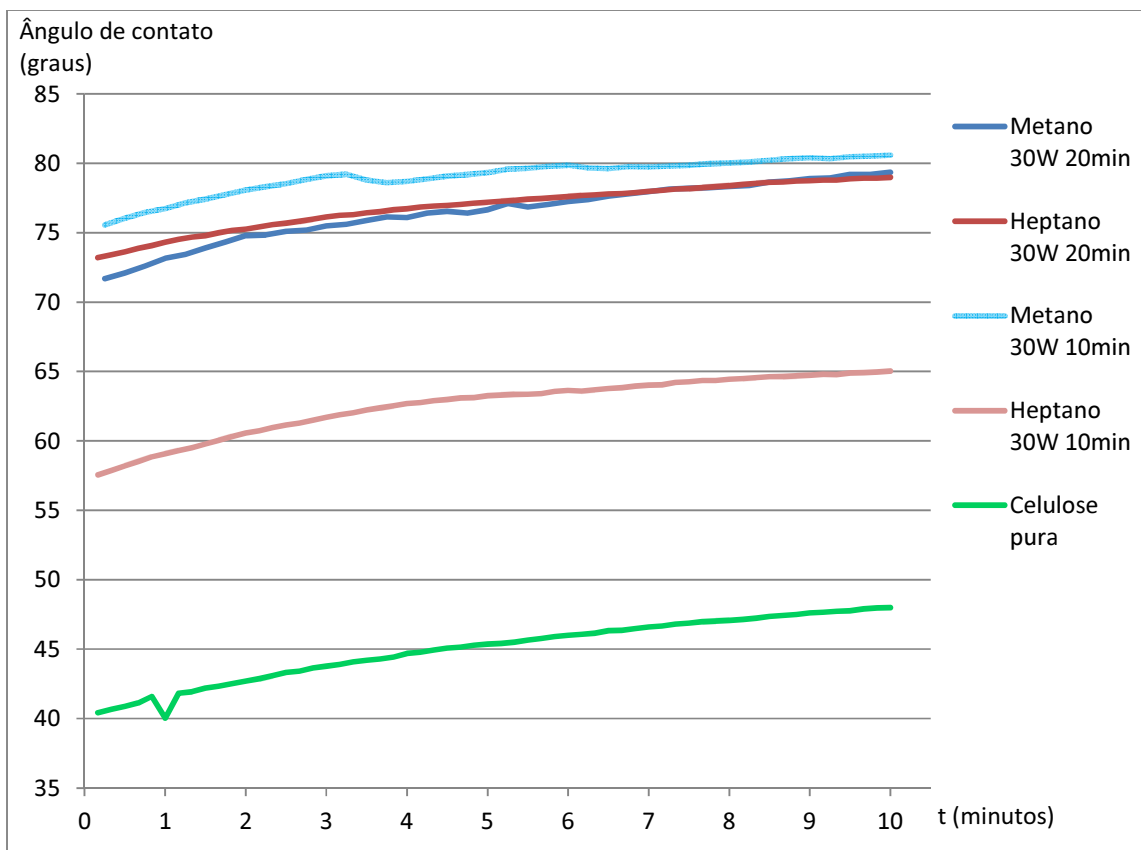


Gráfico 5.6: Evolução do ângulo de contato em função do tempo (em minutos) para o etilenoglicol.

O Gráfico 5.6 traz a informação que, ao contrário do que era esperado, o ângulo de contato aumentou com o tempo para todos os tratamentos, resultado que pode ser observado com mais detalhe na Tabela 5.2. Por isso, foi criada a hipótese de que o etilenoglicol seria um solvente da celulose, fato que explicaria esse comportamento. Para testar essa teoria e evidenciar o aumento do volume da gota com o tempo, foram calculados os volumes iniciais e finais da gota, conforme mostra a Tabela 5.3.

Tabela 5.2: Variação do ângulo de contato em amostras tratadas com etilenoglicol.

| Gás de Trabalho | Potência (W) | Tempo (min) | Ângulo Inicial | Ângulo Final | Taxa de Variação (graus/min) |
|-----------------|--------------|-------------|----------------|--------------|------------------------------|
| Metano | 30 | 10 | 75,5 | 80,5 | 0,50 |
| Metano | 30 | 20 | 71,7 | 79,3 | 0,76 |
| Heptano | 30 | 10 | 57,5 | 65 | 0,75 |
| Heptano | 30 | 20 | 73,2 | 79 | 0,58 |
| Amostra Pura | - | - | 40,4 | 48 | 0,76 |

Tabela 5.3: Variação do volume em amostras tratadas com etilenoglicol.

| Gás de Trabalho | Potência (W) | Tempo (min) | Volume Inicial (mm ³) | Volume Final (mm ³) | Aumento de Volume (%) |
|-----------------|--------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Metano | 30 | 10 | 0,069 | 0,083 | 21,4 |
| Metano | 30 | 20 | 0,107 | 0,138 | 29,0 |
| Heptano | 30 | 10 | 0,150 | 0,182 | 21,3 |
| Heptano | 30 | 20 | 0,113 | 0,129 | 14,2 |
| Amostra Pura | - | - | 0,261 | 0,332 | 27,2 |

O volume da gota foi calculado a partir dos valores de altura e largura da gota que são gerados pelo computador e utilizando a fórmula de cálculo de uma calota esférica (esfera cortada por um plano) (Fórmula 5.1).

$$V = \frac{\pi}{24} h (3d^2 + 4h^2)$$

Fórmula 5.1: Volume da calota esférica

Onde “V” é o volume, “h” é a altura da gota e “d” é sua largura.

Após esses cálculos, foi pesquisado se o etilenoglicol seria realmente um solvente para a celulose e, de acordo com sua ficha técnica apresentada pela *Quimidrol*, o etilenoglicol é na verdade um plastificante para filmes de celulose e papel.

Como os plastificantes se posicionam entre as cadeias, a distância entre as mesmas é aumentada, ou seja, as cadeias são afastadas e o seu volume livre é aumentado. Desse modo, acredita-se que o etilenoglicol afaste as cadeias de celulose, inchando a amostra e, conseqüentemente, aumentando o ângulo de contato.

De acordo com a teoria que embasa as medições de ângulo de contato, o líquido utilizado para os testes não deve atacar ou reagir com a superfície da amostra. Portanto, o etilenoglicol deve ser descartado como líquido de teste para ensaios de ângulo de contato

com fibras naturais e, por consequência disso, não foi realizada a análise de tensão superficial.

Por outro lado, os aumentos do ângulo de contato e do volume da gota levantam a hipótese de que os recobrimentos obtidos através do tratamento por plasma sejam porosos. Quanto mais poroso for o recobrimento, mais contato haverá entre o líquido e a superfície e, como o etilenoglicol é um plastificante da celulose, suas cadeias seriam mais afastadas, aumentando o volume da gota. Ou seja, um aumento menor do volume da gota de etilenoglicol estaria diretamente ligado à produção de um melhor recobrimento, isto é, menos poroso.

5.2 Microscopia de Força Atômica

5.2.1 Amostras sem tratamento

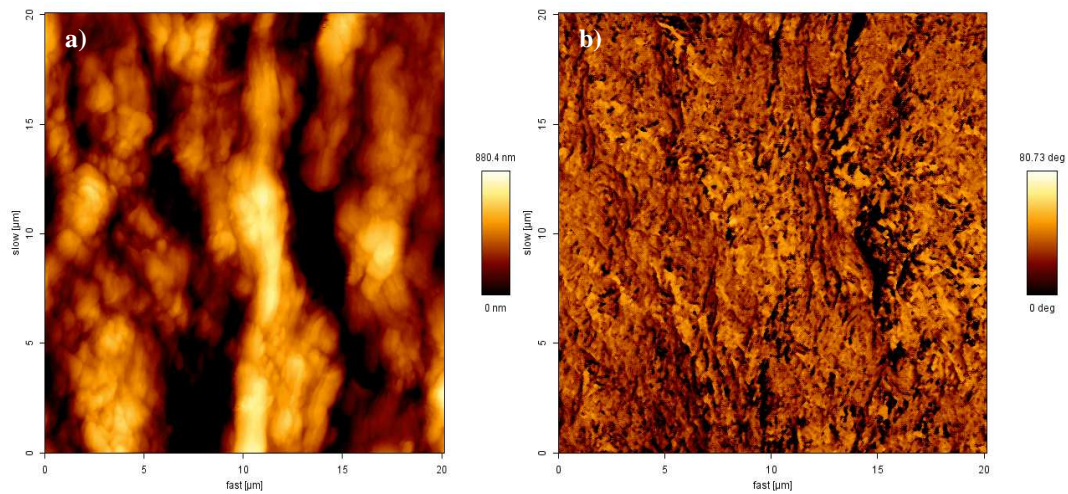


Figura 5.21: Papel vegetal sem tratamento (1).

a) Topografia, b) Contraste de Fase.

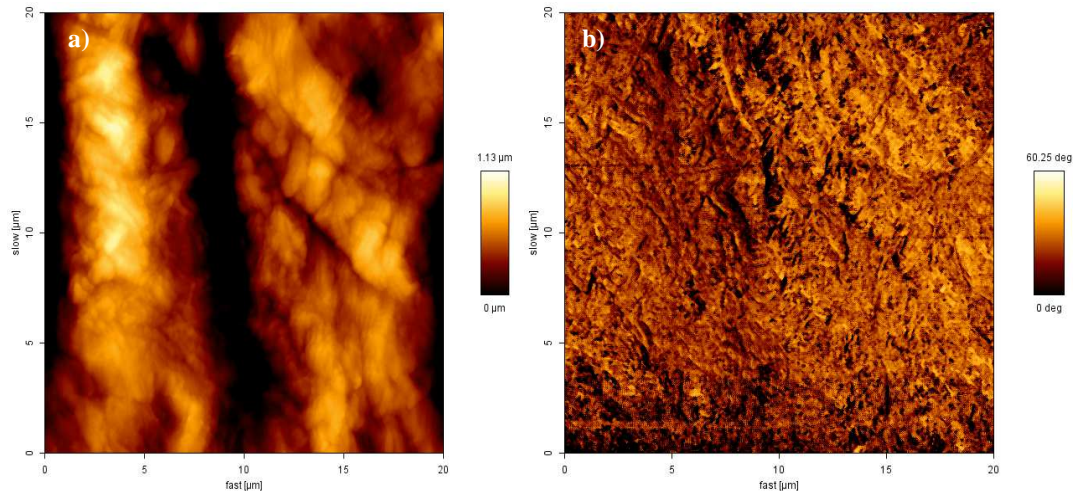


Figura 5.22: Papel vegetal sem tratamento (2).

a) Topografia, b) Contraste de Fase.

5.2.2 Amostras tratadas – Metano, 30 Watts, 10 minutos

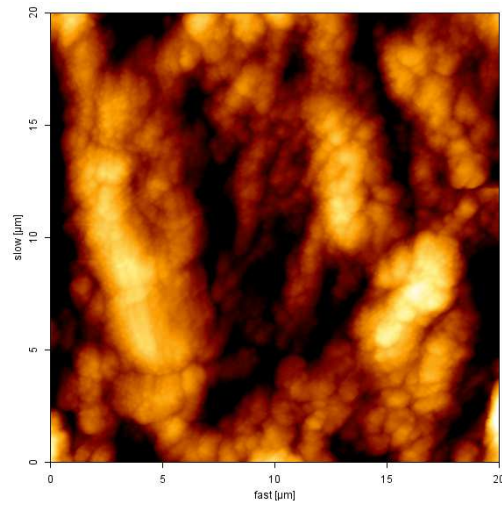


Figura 5.23: Papel vegetal tratado com metano, 30 W durante 10 minutos. Imagem topográfica.

5.2.3 Amostras tratadas – Metano, 30 Watts, 20 minutos

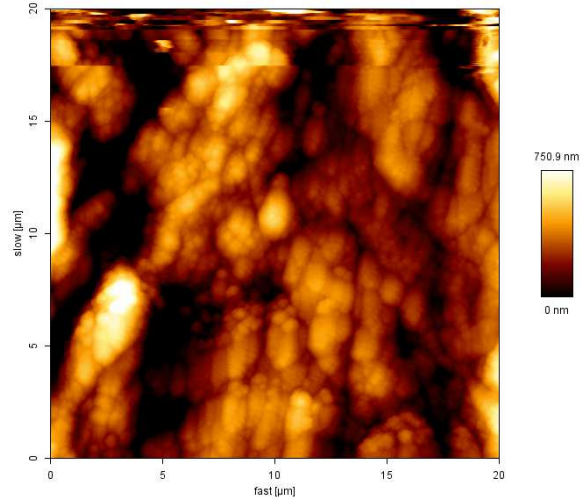


Figura 5.24: Papel vegetal tratado com metano, 30 W durante 20 minutos. Imagem topográfica.

5.2.4 Amostras tratadas – Metano, 50 Watts, 10 minutos

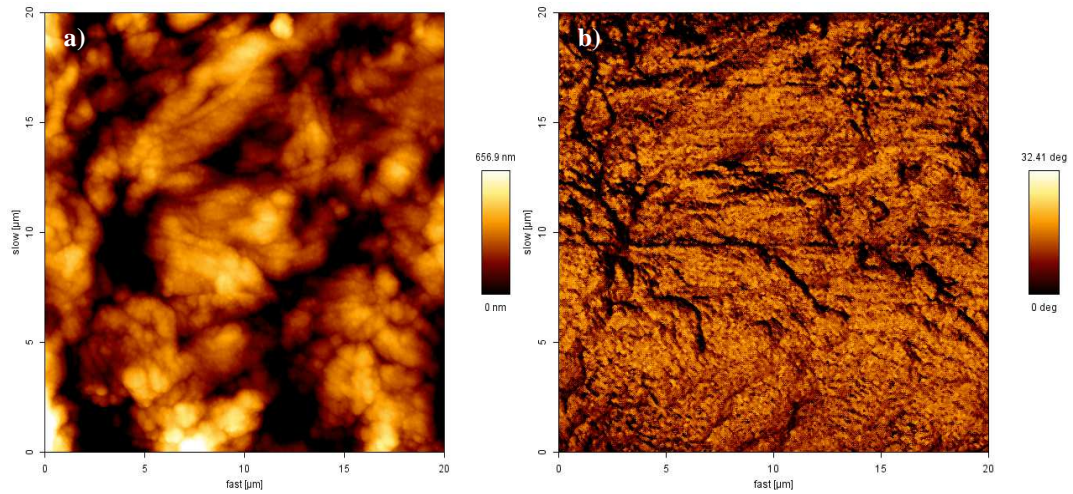


Figura 5.25: Papel vegetal tratado com metano, 50 W durante 10 minutos.

a) Topografia, b) Contraste de Fase.

5.2.5 Amostras tratadas – Heptano, 30 Watts, 10 minutos

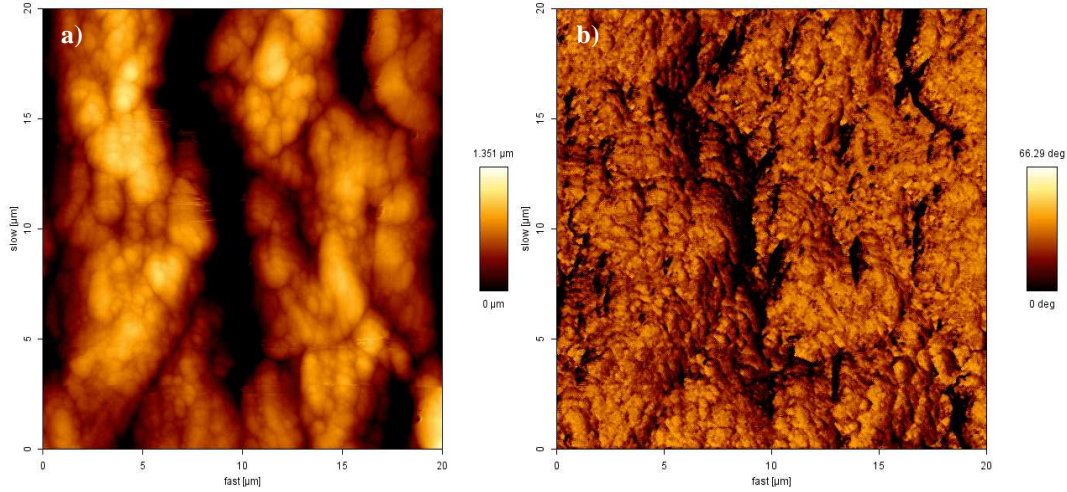


Figura 5.26: Papel vegetal tratado com heptano, 30W durante 10 minutos.

a) Topografia, b) Contraste de Fase.

5.2.6 Amostras tratadas – Heptano, 30 Watts, 20 minutos

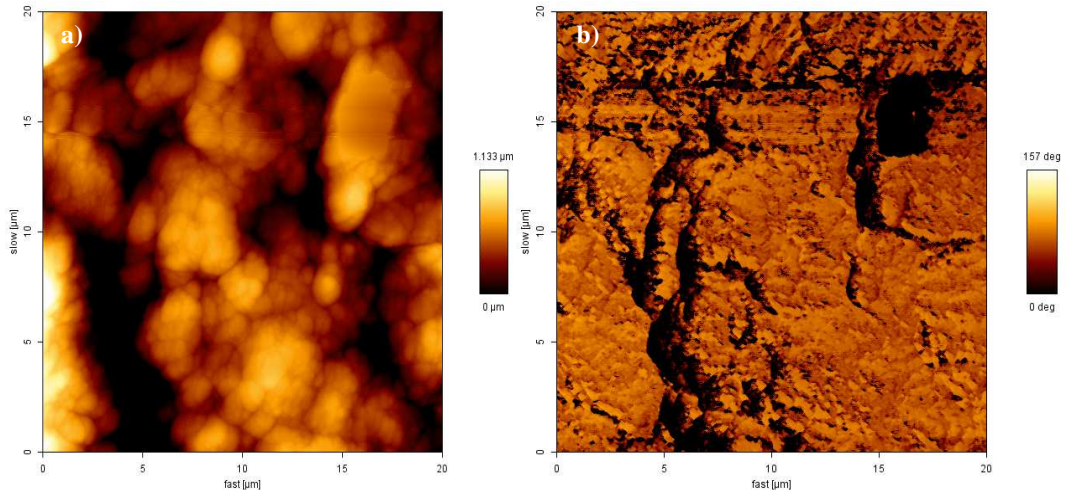


Figura 5.27: Papel vegetal tratado com heptano, 30 W durante 20 minutos.

a) Topografia, b) Contraste de Fase.

Através das Figuras 5.21 e 5.22 é possível observar a estrutura fibrosa do papel vegetal sem tratamento. Essas imagens fornecem uma referência para as comparações com as amostras tratadas.

Nas amostras tratadas com plasma de metano, o recobrimento parece ser formado de estruturas menores do que nas amostras tratadas com plasma de heptano, que deriva do fato da molécula de metano ser uma molécula menor e mais facilmente craqueada no plasma gerando recobrimentos mais compactos, duros e consequentemente com maior tensão interna.

A área central à esquerda da Figura 5.25b, referente ao contraste de fase, mostra uma concentração de tensões. A análise dessa figura sugere que o revestimento produzido pelo plasma de metano a 50 W durante 10 minutos pode ter sido prejudicado por tensões internas próprias que foram responsáveis pela sua fragmentação. O aumento das tensões internas, a maiores potências, é causado pelo maior bombardeamento do substrato durante o crescimento do filme. A tensão interna dos recobrimentos aumenta também com o aumento da espessura do filme.

Assim, apesar do número de camadas atômicas aumentar os valores de ângulo de contato iniciais observa-se que, à medida que o tempo passa, as falhas de revestimento possibilitam que o líquido entre em contato com o substrato fazendo com que o ângulo diminua de forma mais acentuada.

Os Gráficos 5.7 e 5.8 abaixo mostram o comportamento do etilenoglicol e da água em relação à variação do ângulo de contato nos diferentes tratamentos incluindo aqueles em que a potência do reator foi de 50 W. A suposição de que as moléculas do líquido atravessam as falhas de revestimento pode estar relacionada, também, ao tamanho das moléculas em questão, visto que a água apresenta um comportamento exatamente como o esperado enquanto o etilenoglicol, que possui molécula consideravelmente maior que a da água, não o apresenta. Isso incluiria demonstrar menor estabilidade nos tratamentos a 50 W, o que não acontece para o etilenoglicol, mas é um traço claro para a água.

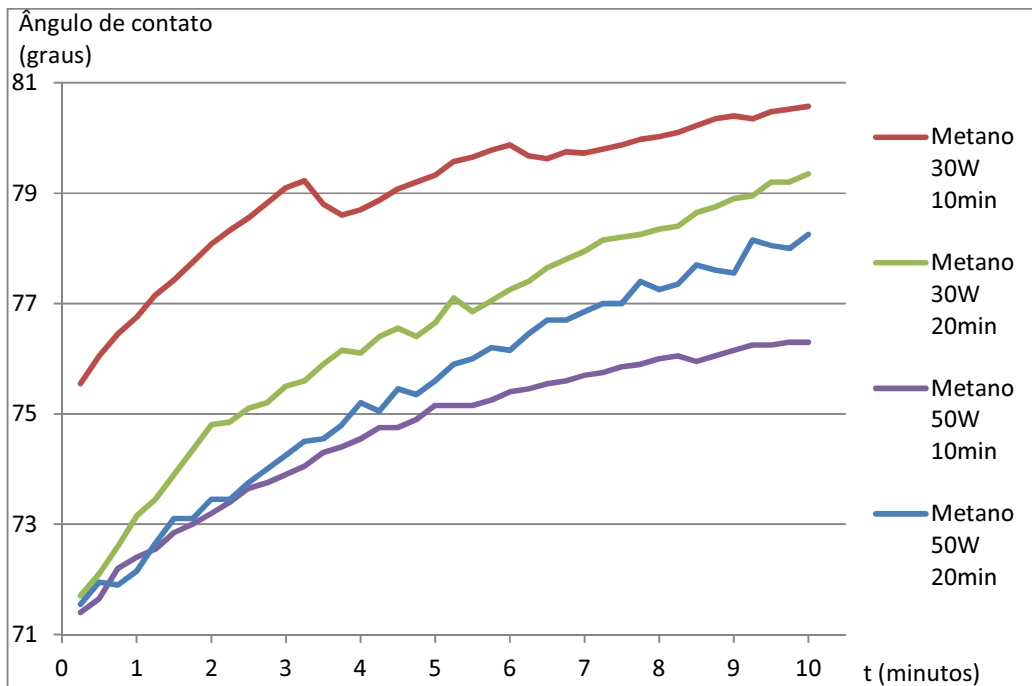


Gráfico 5.7: Variação do ângulo de contato entre substrato e etilenoglicol para diferentes tratamentos com o metano como gás de trabalho.

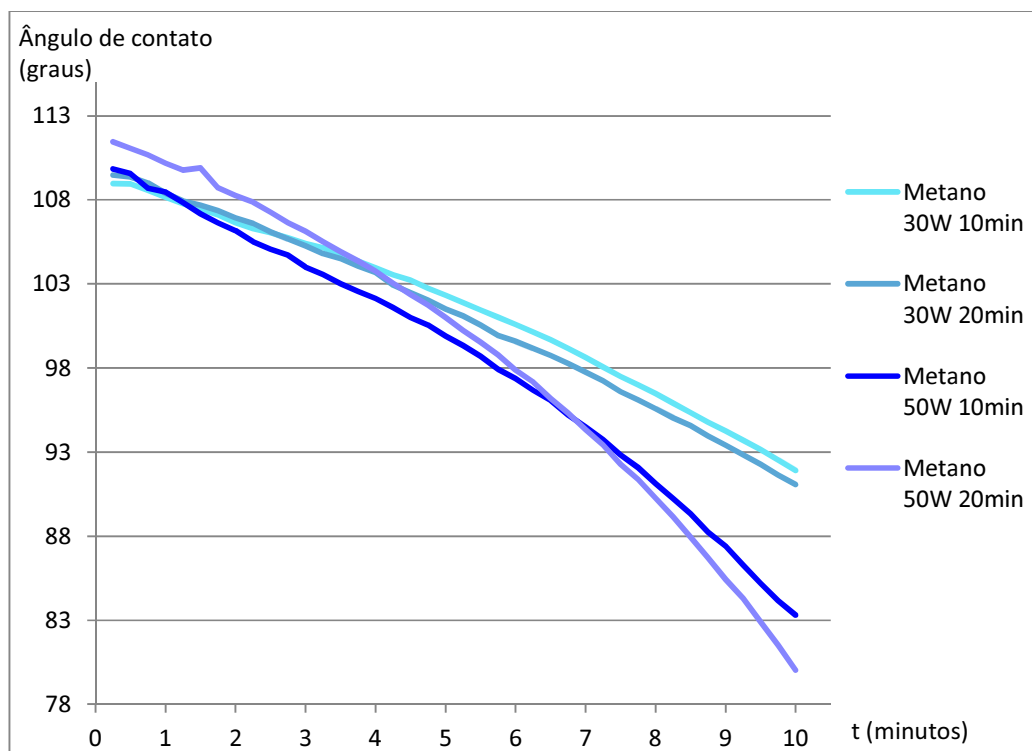


Gráfico 5.8: Variação do ângulo de contato entre substrato e água para diferentes tratamentos com o metano como gás de trabalho.

As Figuras 5.26 e 5.27 trazem as imagens associadas ao tratamento com heptano a 30 W e durante 10 e 20 minutos respectivamente. A Figura 5.26 permite observar a presença de grãos que recobrem boa parte da superfície e dificultam a visualização das fibras. Na Figura 5.27, fica claro que a maior exposição da amostra ao tratamento permite um recobrimento mais uniforme e homogêneo que oculta praticamente todas as fibras.

Pelas imagens de contraste de fase do AFM, o tratamento com heptano a 30 W durante 20 minutos demonstra ser um bom recobrimento da amostra. Esse resultado, aliado ao resultado de ângulo de contato, mostra que o bom desempenho do tratamento pode estar diretamente relacionado com o recobrimento total da amostra, já que este tratamento foi um dos mais bem sucedidos nos ensaios de ângulo de contato. Além disso, em relação ao ensaio de ângulo de contato utilizando etilenoglicol, levantou-se a suposição, através dos resultados de variação do volume da gota desse líquido, que o tratamento que possuísse o menor aumento de volume estaria associado ao melhor recobrimento, fato que foi ratificado pela análise de contraste de fase.

6. Conclusão

Neste trabalho foi demonstrado que a técnica de deposição química de vapor (CVD) por plasma indutivo pode ser aplicada com sucesso para a modificação superficial de amostras de celulose. O trabalho permitiu, ainda, uma série de conclusões aprofundadas sobre a técnica e suas implicações e detalhes experimentais. A seguir, é possível acompanhá-las.

- Os tratamentos aumentaram significativamente a hidrofobicidade das fibras.
- Essa técnica é uma candidata forte para melhorar a compatibilidade entre fibras e polímeros.
- O uso do etilenoglicol permitiu avaliar qualitativamente a porosidade dos recobrimentos obtidos.
 - Porosidade de recobrimentos é um parâmetro de difícil determinação.
- O tratamento com plasma de metano originou revestimentos que parecem ser formados de estruturas menores do que o com plasma de heptano.
 - Molécula de metano é menor e mais facilmente craqueada no plasma gerando recobrimentos mais compactos, duros e conseqüentemente com maior tensão interna.
- Metano
 - Aumentos de potência e do tempo de exposição não tiveram uma influência considerável no aumento da hidrofobicidade.
 - O maior gasto de energia não é compensado.
 - Estabilidade da gota de água diminuiu com o aumento da potência do reator.
 - Tratamento com 30 W durante 10 minutos obteve os melhores resultados.
- Heptano
 - O tempo de exposição teve forte influência na homogeneidade do recobrimento.
 - A análise do contraste de fase do AFM permitiu determinar que o caso em que a potência do reator foi de 30 W e o tempo de exposição foi de 20

minutos superou o caso de mesma potência em que o tempo de exposição foi de apenas 10 minutos.

- A tensão interna dos recobrimentos aumenta com o aumento da potência e da espessura do filme.
- Falhas no revestimento causadas por tensões internas possibilitam que o líquido entre em contato com o substrato.
- Ao considerar todos os resultados de ângulo de contato, da variação do volume da gota de etilenoglicol e do AFM, foi possível determinar que o tratamento com heptano, 30 W durante 20 minutos foi o melhor revestimento em termos da homogeneidade, estabilidade e diminuição da hidrofobicidade das amostras de papel vegetal.

Sugestões para trabalhos futuros

- Criação de um compósito de polímero com uma fibra submetida aos tratamentos mais bem sucedidos de acordo com este trabalho.
 - Determinação das características deste novo compósito.
 - Determinação da melhora de compatibilidade.
- Tratamento de fibra natural e determinação da correspondência entre os resultados do trabalho e outras fibras, como era esperado.

7. Referências Bibliográficas

BASTOS, D. C., 2010, *Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira Através do Tratamento por Plasma de SF₆*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BLEDZKI, A.K., GASSAN J., 1999, "Composites reinforced with cellulose based fibres", *Progress in Polymer Science*, v. 24, pp. 221–274.

BUZETO, F. A., CAMPOS, J. S. C., 2004, “Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona”, *Congreso Conamet/SAM*, La Serena, Chile, nov.

CIULIK, C. B., 2010, *Modificação química de celulose para utilização em mistura com polietileno de alta densidade*. Tese de M.Sc, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

COSTA, T. H. C., 2010, *Influência das espécies do plasma de N₂ + O₂ nas propriedades físico-químicas das superfícies do PET*. Tese D. Sc, Programa De Pós Graduação em Ciência e Engenharia De Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil.

FARIAS, J. G. G., 2012, *Modificação superficial de fibras de coco por tratamento a plasma para utilização como fase de reforço em amido termoplástico*. Projeto de Graduação, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FARIAS, M. G., LIMA, R. F. M., CARVALHO, C. W. P., 2011, “Efeito do ângulo de contato e atividade de água em filmes de amido com polpa de fruta”, *III Simpósio Brasileiro De Pós-Colheita SPC*, pp. 343-346, Nova Friburgo, RJ, out.

GONÇALVES, A. C. M. M. F., 2010, *Estudo da aplicação de materiais adesivos termofusíveis na conservação de papel vegetal*. Tese de M. Sc, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

HERRMANN, P. S. P., SILVA, M. A. P., BERNARDES, R., JOB, A. E., COLNAGO, L. A., FROMMER, J., MATTOSO, L. H. C., “Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros”, *Polímeros*, São Carlos, SP, p. 51-61, 1997.

JÚNIOR, H. S., 2000, *Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para construção de baixo custo*. Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

KLOCK, U., MUÑIZ, G. I. B., HERNANDEZ, J. A., ANDRADE, A. S., 2005, *Química da madeira*, 3 ed, Curitiba, PR, Brasil.

LI, R., YE, L., MAI, Y.W., “Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments”, *Composites part A*, 1997; 28A:73–86.

MARINELLI, A. L., MONTEIRO, M. R., AMBRÓSIO, J. D., BRANCIFORTI, M. C., KOBAYASHI, M., NOBRE, A. D., 2008, “Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, nº 2, pp. 92-99.

MARINS, N. M. S., 2003, *Deposição de carbono amorfo hidrogenado sobre instrumento de corte cirúrgico (lâmina de bisturi)*. Tese de M. Sc, Programa De Pós Graduação em Bioengenharia, São José dos Campos, SP, Brasil.

ORAJI, R., 2008, *The effect of plasma treatment on flax fibres*. Tese de M. Sc, Department of Agricultural and Bioresource Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, Saskatchewan, Canadá.

SAHEB, D. N., J. P. JOG, J. P., 1999, “Natural fiber polymer composites: a review”, *Advances in Polymer Technology*, v. 18, n°. 4, pp. 351–363.

SILVA, A. C., 2002, *Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibra de celulose*. Tese de M.Sc, Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

SILVA, S. V. O., 2011, *Modificação da adesividade de fibras de p-aramida através de tratamento superficial por plasma*. Projeto de Graduação, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SONG, Z., TANG, J., LI, J., XIAO, H., 2013, “Plasma-induced polymerization for enhancing paper hydrophobicity”, *Carbohydrate Polymers*, v. 92, pp. 928– 933.

THIRÉ, R. M. S. M., 2003, *Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a base de amido de milho com reduzida sensibilidade a água*. Tese de D. Sc., PEMM/COPPE, RJ, Brasil,.

VIGIANO, D. J. M., 2008, *Estudo de caso de degradação química de papéis ácidos*. Tese de M. Sc, Escola de Belas Artes, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

YUAN,X., JAYARAMAN, K., BHATTACHARYYA, D., 2004, “Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites”, *Composites: Part A* **35**, pp. 1363–1374.