



M 2020

ATIVAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE SUBSTRATOS DIVERSOS ATRAVÉS DE TRATAMENTOS POR PLASMA ATMOSFÉRICO

MARIANA DA SILVA MOREIRA FERREIRA VELOSO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Ativação e funcionalização de substratos
diversos através de tratamentos por plasma
atmosférico***

Dissertação de Mestrado

de

Mariana da Silva Moreira Ferreira Veloso

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: Prof. Fernando Pereira

Coordenador no CenTi: Eng^a. Alice Ribeiro



julho de 2021

Agradecimentos

O espaço dedicado a esta secção não é certamente suficiente para agradecer a todas as pessoas que contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional e que de alguma forma marcaram o meu percurso.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto que me acolheu nestes 2 anos e da qual contribuiu para a melhoria dos meus conhecimentos científicos.

Um sincero agradecimento ao CeNTI por ter contribuído para mais uma experiência bem-sucedida no meu percurso académico bem como a disponibilização dos recursos necessários para o desenvolvimento desta dissertação.

Um especial agradecimento à minha orientadora, Eng. Alice Ribeiro e também à Eng. Lorena Coelho. Obrigada por toda disponibilidade e preocupação prestada, por todo o conhecimento transmitido ao longo destes meses. Agradeço também ao Professor Fernando Pereira pelo seu interesse e acompanhamento sempre prestados com tanta simpatia.

Às minhas colegas de estágio, Inês Vilaverde, Joana Kuski, Margarida Silva e Kseniia Shevchenko, obrigada por todo o companheirismo, partilha de conhecimento e por me ajudarem sempre que necessitei.

À minha família, em especial aos meus pais e avós, obrigada por me terem incentivado sempre a dar o melhor de mim nesta jornada independentemente das adversidades e também por todo o apoio incondicional que sempre me deram e continuam a dar. Sem vocês, não conseguiria alcançar nem metade dos meus sonhos!

Ao Marco, agradeço pela pessoa que é, por todo o amor, tranquilidade e compreensão que me transmite. O teu apoio foi essencial! Obrigada.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos. Especialmente ao Grupo do Costume que, passe os anos que passarem, continuam a meu lado com a mesma amizade, apoio e maluqueira que tanto nos caracteriza

E às minhas Terroristas que fizeram destes 5 anos de vida académica os mais memoráveis da minha vida, obrigada pelas imensas lágrimas e gargalhadas que vivi com vocês, que nada nunca mude na nossa amizade. Um agradecimento especial à Catarina por não só ter sido a minha primeira amiga da faculdade, mas também por continuar, mesmo após 5 anos, a alinhar em todas as aventuras e estar sempre presente, és a verdadeira parceira. Grata por tudo, obrigada!

O Professor Fernando Pereira, orientador desta dissertação, é membro integrado do LSRE-LCM financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): Financiamentos Base-UIDB/50020/2020 e Programático-UIDP/50020/2020.

Resumo

O setor industrial encontra-se num ponto de viragem face ao seu impacto ambiental, sendo necessário adotar estratégias de inovação e mudança alinhadas para a sustentabilidade. No seguimento da procura de novas alternativas, surge a tecnologia plasma para limpeza e modificação da superfície de substratos como uma alternativa com enorme potencial aos métodos químicos convencionais, aos quais estão geralmente associados a criação de elevadas quantidades de efluentes que são altamente poluentes. A potencialidade desta tecnologia despoletou a criação de um vasto número de equipamentos que funcionam sob diversas condições e que são selecionadas conforme o tipo de substrato a utilizar e o acabamento que se pretenda conferir à superfície do mesmo.

Nesta dissertação estudaram-se várias condições de pré-tratamento com plasma atmosférico em dois substratos distintos, um têxtil (poliamida) e um filme polimérico (polipropileno). Este estudo iniciou-se com a análise das melhores condições a implementar para cada gás através das técnicas de caracterização disponibilizadas pelo CeNTI e, posteriormente à sua seleção, avaliou-se a estabilidade do pré-tratamento nessas condições através do armazenamento das amostras durante 7 dias. Posteriormente, realizaram-se duas funcionalizações pós tratamento por plasma no substrato de poliamida, nomeadamente uma biocoloração e um revestimento anfifóbico. No substrato de polipropileno, executou-se apenas uma funcionalização: revestimento anfifóbico.

Através deste estudo, demonstrou-se a potencialidade da tecnologia plasma como pré-tratamento para ambos os substratos, tendo-se verificado que a poliamida é passível de adquirir melhores características hidrofílicas e melhores propriedades antioxidantes a partir da biocoloração após o pré-tratamento com plasma obtido a partir do ar atmosférico e O_2 . Mostrou-se ainda que é possível conferir melhores resultados de repelência à água e ao óleo usando os gases He e N_2 no processo. Relativamente ao polipropileno, este substrato demonstrou que a tecnologia plasma tornou exequível transformar um polímero de caráter hidrofóbico num polímero com melhor hidrofiliidade, podendo assim facilitar a adesão de um revestimento tal como se observou para a amostra pré-tratada com o gás N_2 .

Palavras-Chave (Tema): Plasma Atmosférico, Poliamida, Polipropileno, Hidrofiliidade, Biocoloração, Revestimento Anfifóbico

Abstract

The industrial sector is at a turning point regarding its environmental impact, requiring the adoption of innovative and shifting strategies aligned towards sustainability. Following the search for new alternatives, plasma technology for cleaning and surface modification of substrates has emerged as an alternative with extensive potential to conventional chemical methods, which are usually associated with the creation of large amounts of highly polluting effluents. The potentiality of this technology has triggered the creation of a vast amount of equipment that operates under various conditions that are selected according to the type of substrate to be used and the intended finish for its surface.

In this dissertation, we studied several conditions of pre-treatment with atmospheric plasma in two different substrates: a textile (polyamide) and a polymeric film (polypropylene). This study started out with the analysis of the best conditions to implement for each gas through the characterization techniques provided by CeNTI and, following its selection, the stability of the pre-treatment under these conditions was evaluated by storing the samples for 7 days. Subsequently, two post plasma treatment functionalizations were performed on the polyamide substrate, namely a biocoloring and an amphiphobic coating. On the polypropylene substrate, only one functionalization was performed: amphiphobic coating.

Through this study, it was possible to demonstrate the potentiality of plasma technology as a pre-treatment for both substrates, having found that polyamide is likely to acquire better hydrophilic characteristics and better antioxidant properties from biocoloring after pre-treatment with plasma obtained from atmospheric air and O₂. It has also been shown that better water and oil repellency results can be imparted by using He and N₂ gases in the process. For polypropylene, this substrate demonstrated that plasma technology made it feasible to transform a polymer of hydrophobic nature into a polymer with better hydrophilicity, thus facilitating adhesion of a given coating, as observed in the N₂ gas pre-treated sample.

Keywords: Atmospheric Plasma, Polyamide, Polypropylene, Hydrophilicity, Biocoloring, Amphiphobic Coating

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 5 de julho 2021

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho.....	2
1.4	Organização da Dissertação	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Tecnologia Plasma	3
2.1.1	Classificação da Tecnologia Plasma	3
2.1.2	Plasma a Pressão Atmosférica: Tipos de Descarga	4
2.1.3	Efeitos Principais da Tecnologia Plasma Não-Térmico.....	6
2.2	Aplicações da Tecnologia Plasma	8
2.2.1	Hidrofilidade.....	8
2.2.2	Revestimentos.....	9
2.2.3	Tingimento.....	10
2.2.4	Esterilização	10
2.3	Limitações da Tecnologia de Plasma	11
2.4	Substratos passíveis de serem tratados pela Tecnologia Plasma.....	12
2.4.1	Substrato Flexível: Poliamida (PA)	12
2.4.2	Substrato Semi-Flexível: Polipropileno (PP).....	12
3	Materiais e Métodos	13
3.1	Equipamento de Plasma Atmosférico	13
3.2	Pré-tratamento das Amostras de Poliamida por Plasma Atmosférico	14
3.3	Caracterização das Amostras de Poliamida	14
3.3.1	<i>Wicking Test</i>	14
3.3.2	Teste de Estabilidade	15
3.3.3	Análise por Microscópio Ótico.....	15

3.4	Biocoloração da Poliamida	16
3.4.1	Avaliação da Cor das Amostras.....	17
3.4.2	Avaliação da Atividade Antioxidante pelo Método ABTS	17
3.5	Revestimento Anfifóbico da Poliamida.....	18
3.6	Pré-tratamento das Amostras de Polipropileno por Plasma Atmosférico	20
3.7	Caracterização das Amostras de Polipropileno.....	20
3.7.1	Medição de Ângulos de Contacto e Energia de Superfície.....	20
3.7.2	Teste de Estabilidade	21
3.8	Revestimento Anfifóbico do Polipropileno	21
3.8.1	Análise por Microscópio Ótico.....	21
3.8.2	Teste de Adesão.....	21
4	Resultados e Discussão.....	23
4.1	Avaliação das Melhores Condições do Pré-tratamento Plasmático na Poliamida	23
4.1.1	<i>Wicking Test</i>	23
4.1.2	Análise por Microscópio Ótico.....	28
4.1.3	Seleção das Melhores Condições de Plasma Atmosférico para cada Gás	29
4.1.4	<i>Wicking Test</i> : Plasma atmosférico vs Pré-lavagem com detergente.....	30
4.1.5	<i>Wicking Test</i> : Teste de Estabilidade	32
4.2	Biocoloração da Poliamida	32
4.2.1	Avaliação da Cor das Amostras.....	32
4.2.2	Atividade Antioxidante.....	34
4.3	Revestimento Anfifóbico da Poliamida.....	36
4.4	Avaliação das Melhores Condições do Pré-tratamento Plasmático no Polipropileno	38
4.5	Revestimento Anfifóbico do Polipropileno	42
4.5.1	Análise por Microscópio Ótico.....	42
4.5.2	Teste da Gota e Teste da Adesão.....	43
5	Conclusões	44
6	Avaliação do trabalho realizado.....	46

6.1	Objetivos Realizados	46
6.2	Sugestões de Trabalho Futuro	46
6.3	Apreciação Final	47
	Referências	48
	Apêndice A - Resultados <i>Wicking Test</i> após Pré-tratamento por Plasma Atmosférico	51
	Apêndice B - Imagens provenientes do Microscópio Ótico do Substrato PA	53
	B.1 Pré-tratamento por Plasma Atmosférico a 50% de Potência	53
	B.2 Pré-tratamento por Plasma Atmosférico a 100% de Potência	54
	Apêndice C - Resultados de Ângulos de Contacto e Energia de Superfície	56
	C.1 Pré-tratamento por Plasma a 50% de Potência máxima	56
	C.2 Pré-tratamento por Plasma a 100% de Potência	58
	C.3 Resultados do Teste de Estabilidade	61
	Apêndice D - Equipamentos utilizados	65

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema-resumo da classificação tecnologia plasma.	4
Figura 2 - Limpeza da superfície por plasma (adaptada de [6]).	7
Figura 3 - Ativação da superfície por plasma (adaptada de [6]).	7
Figura 4 - Polimerização da superfície por plasma (adaptada de [6]).	8
Figura 5 - Esquema geral do equipamento de plasma atmosférico.	13
Figura 6 - Montagem experimental para o Wicking Test.	15
Figura 7 - Obtenção do corante a partir de casca de cebola.	17
Figura 8 - Tingimento por impregnação por esgotamento.	17
Figura 9 - Amostras a secar após o tingimento.	17
Figura 10 - Esquema do ângulo de contacto entre o líquido e o substrato (adaptada de [45]).	21
Figura 11 - Representação gráfica da altura da água nos tecidos ao longo do tempo, para uma potência de 50% (em cima) e 100% (em baixo), para o ar atmosférico.	24
Figura 12 - Representação gráfica da altura da água nos tecidos ao longo do tempo, para uma potência de 50% (em cima) e 100% (em baixo), para o gás N ₂	25
Figura 13 - Representação gráfica da altura da água nos tecidos ao longo do tempo, para uma potência de 50% (em cima) e 100% (em baixo), para o He.	26
Figura 14 - Representação gráfica da altura da água nos tecidos ao longo do tempo, para uma potência de 50% (em cima) e 100% (em baixo), para o O ₂	27
Figura 15 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 1,1Hz, 50% potência e ar atmosférico (amplitude 50x).	28
Figura 16 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 1,1Hz, 100% potência e gás He (amplitude 50x).	28
Figura 17 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 1,1Hz, 100% potência e gás N ₂ (amplitude 50x).	28
Figura 18 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 2,2 Hz, 100% potência e gás He (amplitude 50x).	29
Figura 19 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 3,3 Hz, 100% potência e gás He (amplitude 50x).	29
Figura 20 - Análise global da altura máxima obtida por cada ensaio realizado a 50% de potência.	29
Figura 21 - Análise global da altura máxima obtida por cada ensaio realizado a 100% de potência. ...	30

Figura 22 - Altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos PA controlo, lavado com detergente e tratados com as melhores condições selecionadas para cada gás.	31
Figura 23 - Altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos PA controlo, lavado com detergente e tratados com as melhores condições selecionadas para cada gás.	31
Figura 24 - Altura máxima atingida pela água após 1 hora para as melhores condições selecionadas para cada gás antes e após armazenamento de 7 dias.	32
Figura 25 - Diferenças de cor e de tonalidades nas soluções ABTS de trabalho.	35
Figura 26 - Percentagem da atividade antioxidante, determinada pelo método ABTS, para cada uma das amostras analisadas.	35
Figura 27 - Representação gráfica da energia de superfície (polar e dispersiva) para as amostras tratadas com ar atmosférico à velocidade 1,1Hz e 3,3Hz e 100% potência, antes e após o teste de estabilidade.	39
Figura 28 - Representação gráfica da energia de superfície (polar e dispersiva) para as amostras tratadas com gás N ₂ à velocidade 1,1Hz e 3,3Hz e 100% potência, antes e após o teste de estabilidade.	40
Figura 29 - Representação gráfica da energia de superfície (polar e dispersiva) para a amostra tratada com gás He à velocidade 1,1Hz e 3,3Hz e 100% potência, antes e após o teste de estabilidade.	41
Figura 30 - Representação gráfica da energia de superfície (polar e dispersiva) para a amostra tratada com gás O ₂ à velocidade 1,1Hz e 3,3Hz e 100% potência, antes e após o teste de estabilidade.	41
Figura 31 - Controlo PP sem revestimento por spray (amplitude de 50x).	42
Figura 32 - Controlo PP com revestimento por spray (amplitude 50x).	42
Figura 33 - Amostra PP pré-tratada com ar atmosférico (amplitude 50x).	42
Figura 34 - Amostra PP pré-tratada com gás azoto (amplitude 50x).	42
Figura 35 - Amostra PP pré-tratada com gás hélio (amplitude 50x).	42
Figura 36 - Amostra PP pré-tratada com gás oxigénio (amplitude 50x).	42
Figura 37 - Representação gráfica da altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos tratados com o ar atmosférico.	51
Figura 38 - Representação gráfica da altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos tratados com o gás N ₂	51
Figura 39 - Representação gráfica da altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos tratados com o gás He.	52
Figura 40 - Representação gráfica da altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos tratados com o gás O ₂	52
Figura 41 - Imagem proveniente do microscópio ótico do controlo de PA (ampliação 50x).	53

Figura 42 - Imagem proveniente do microscópio ótico do controlo de PA (ampliação 100x).	53
Figura 43 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com ar atmosférico.	56
Figura 44 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com N ₂	56
Figura 45 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com He. ...	57
Figura 46 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com O ₂	57
Figura 47 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com ar atmosférico.	58
Figura 48 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com N ₂	59
Figura 49 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com He. ...	59
Figura 50 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com O ₂	60
Figura 51 - Ângulos de contacto com os 2 líquidos, água (em cima) e DIM (em baixo), para a amostra pré-tratada com ar atmosférico à velocidade 1,1Hz e 3,3Hz a 100% potência, antes e após 7 dias.	61
Figura 52 - Ângulos de contacto com os 2 líquidos, água (em cima) e DIM (em baixo), para a amostra pré-tratada com o gás He à velocidade 1,1Hz e 3,3Hz a 100% potência, antes e após 7 dias.	62
Figura 53 - Ângulos de contacto com os 2 líquidos, água (em cima) e DIM (em baixo), para a amostra pré-tratada com o gás N ₂ à velocidade 1,1Hz e 3,3Hz a 100% potência, antes e após 7 dias.	63
Figura 54 - Ângulos de contacto com os 2 líquidos, água (em cima) e DIM (em baixo), para a amostra pré-tratada com o gás O ₂ à velocidade 1,1Hz e 3,3Hz a 100% potência, antes e após 7 dias.	64
Figura 55 - Equipamento da tecnologia de plasma atmosférico e a amostra fixada com fita adesiva no rastilho de PET.	65
Figura 56 - Microscópio ótico.	65
Figura 57 - Tensiómetro para medição de ângulos de contacto e energia de superfície.	65
Figura 58 - Equipamento da tecnologia de revestimento por spray.	66
Figura 59 - Espectrofotómetro UV-Vis de feixe duplo.	66

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Condições de plasma atmosférico analisadas para a poliamida.	14
Tabela 2 - Grau de repelência à água, segundo a norma ISO 23232.	19
Tabela 3 - Grau de repelência ao óleo, segundo a norma ISO 14419.	19
Tabela 4 - Classificação qualitativa dos resultados do teste de adesão segundo a norma D3359.	22
Tabela 5 - Amostras tingidas e amostras tingidas após um ciclo de lavagem.	33
Tabela 6 - Amostras tingidas após 3 dias de exposição à luz solar.	34
Tabela 7 - Resultados referentes ao grau de repelência à água e ao óleo adquirido para cada amostra em estudo.	37
Tabela 8 - Resultados obtidos para o teste da gota e teste de adesão nas amostras revestidas por spray.	43
Tabela 9 - Imagens provenientes do microscópio ótico para cada condição analisada.	53
Tabela 10 - Imagens provenientes do microscópio ótico para cada condição analisada.	54
Tabela 11 - Valores da energia de superfície dispersiva, polar e total.	57
Tabela 12 - Valores da energia de superfície dispersiva, polar e total.	60

Notação e Glossário

ABTS 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico)

Letras gregas

θ	Ângulo de Contacto	°
λ	Comprimento de Onda	nm
γ_{SL}	Energia de Superfície	mN/m

Lista de Siglas

APGD	Descarga Luminosa à Pressão Atmosférica (do inglês <i>Atmospheric Pressure Glow Discharge</i>)
APPJ	Jato de plasma à pressão atmosférica (do inglês <i>Atmospheric Pressure Plasma Jet</i>)
AA	Atividade Antioxidante
CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica (do inglês <i>Dielectric Barrier Discharge</i>)
EL	Elastano
PA	Poliamida
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno

1 Introdução

1.1 Enquadramento do Projeto

Atualmente, o planeta vivencia um momento crítico a nível ambiental face à perda de biodiversidade, consumo excessivo de recursos naturais, emissões de gases com efeito de estufa, emissões industriais, produção desmedida de resíduos e impactos provenientes das alterações climáticas, sendo urgente a implementação de medidas, em todos os domínios, que visem a construção de um futuro mais sustentável, mais limpo e mais amigo do meio-ambiente.

Por esta razão, as indústrias encontram-se num ponto de viragem em que é necessário procurar novas alternativas, sendo a tecnologia plasma uma opção com enorme potencial aos métodos convencionais, os quais estão geralmente associados à criação de elevadas quantidades de efluentes que são altamente poluentes. Esta tecnologia opera com o quarto estado da matéria, o estado plasma, que permite a limpeza e ativação da superfície de diversos substratos. Não necessita de consumo de água nem produtos químicos, sendo por isso uma tecnologia mais limpa e “verde”.

Este projeto teve como principal objetivo averiguar as melhores condições de pré-tratamento para dois substratos distintos, um têxtil e um filme polimérico, através do equipamento de plasma atmosférico disponibilizado pelo CeNTI. Efetuou-se, primeiramente, uma pesquisa detalhada acerca da tecnologia e dos conceitos físicos e químicos inerentes bem como as suas diversas aplicações. Após esta análise, procedeu-se ao desenvolvimento do projeto, onde se utilizaram diversas técnicas de caracterização para aferir as melhores condições a utilizar nesta tecnologia, para cada substrato e, posteriormente, executaram-se duas funcionalizações, biocoloração e revestimento anfifóbico, nos substratos pré-tratados, para averiguar da influência do pré-tratamento por plasma neste tipo de acabamentos.

1.2 Apresentação da Empresa

O Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI) é um instituto de interface tecnológica, de orientação multissetorial, que desenvolve atividades de investigação, desenvolvimento, inovação e engenharia, nos domínios dos materiais e sistemas inteligentes e funcionais. Encontra-se localizado em Vila Nova de Famalicão e foi fundado em 2006, dominando a funcionalização e a *smartização* de substratos de importância capital para as indústrias relevantes em Portugal como têxteis, polímeros, couro, papel, vidro, cerâmica, pedra natural, betão, cortiça e madeira. O CeNTI tem como objetivo desenvolver novos materiais, revestimentos e tecnologias interativas, em áreas multissetoriais e

multitecnológicas, focando-se no apoio às áreas automóvel, aeronáutica, construção, arquitetura, espaços inteligentes e saúde, proteção e bem-estar.

1.3 Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho

Inicialmente, procurei conhecer de forma detalhada a tecnologia plasma e as suas aplicações nos diversos setores. Após esta análise, foi-me possível conhecer o potencial do equipamento disponível nas instalações do CeNTI e que efeitos o mesmo conseguiria atribuir nas superfícies dos substratos. A nível prático, averigui quais as melhores condições a implementar, para cada gás, no pré-tratamento por plasma para cada substrato e através das técnicas de caracterização selecionadas para esta análise. Depois de aferir as melhores condições a utilizar para cada gás, procedeu-se à funcionalização do substrato, executando-se uma biocoloração e um revestimento anfifóbico e avaliou-se a influência do pré-tratamento por plasma.

Este trabalho, desenvolvido ao longo de 5 meses, motivou-me pelo facto de se tratar de uma tecnologia que tem como objetivo substituir métodos com maior impacto ambiental e, assim, contribuir para o desenvolvimento de um setor industrial mais consciente e sustentável, pelo que espero de alguma forma ter contribuído para esta mudança que é cada vez mais requerida para ser possível vivermos num planeta melhor.

1.4 Organização da Dissertação

A dissertação divide-se em 6 capítulos, que são descritos resumidamente da seguinte forma:

- **Introdução:** enquadramento e apresentação do projeto, apresentação da empresa onde o mesmo foi desenvolvido, e os contributos da autora para o trabalho;
- **Contexto e Estado de Arte:** apresentação detalhada da tecnologia plasma e a sua classificação. Abordagem de diversas aplicações, que atualmente existem, e as funcionalizações que o plasma confere aos vários substratos. Este capítulo foi finalizado com uma abordagem sucinta dos substratos em estudo, um têxtil e um polímero;
- **Materiais e Métodos:** descrição pormenorizada do equipamento de plasma usado nos pré-tratamentos e de todas as técnicas de caracterização utilizadas ao longo do desenvolvimento do projeto, bem como o procedimento efetuado em cada funcionalização aplicada nos substratos pré-tratados;
- **Resultados e Discussão:** apresentação e discussão dos resultados provenientes das técnicas de caracterização realizadas;
- **Conclusões:** compilação das principais conclusões retiradas do projeto;
- **Avaliação do Trabalho:** apreciação global do trabalho realizado e possíveis sugestões para desenvolvimentos futuros;

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Tecnologia Plasma

O plasma é considerado o quarto estado da matéria [1]. Este termo foi referenciado pela primeira vez pelo físico-químico Irving Langmuir, em 1928, quando efetuava experiências com descargas elétricas. O estado plasma pode existir numa extensa gama de temperaturas e pressões e a sua geração dá-se após a aplicação de energia térmica (aquecimento), corrente elétrica ou ondas de radiação eletromagnética para dissociar as moléculas de um determinado gás e formar um gás ionizado que contém uma variedade de iões, eletrões, moléculas, átomos, radicais livres, partículas em estado excitado e fótons que se movimentam em múltiplas direções [2,3]. Do ponto de vista macroscópico é eletricamente neutro; porém, apresenta portadores de cargas livres que o torna eletricamente condutivo [3].

A tecnologia plasma apresenta uma enorme variedade de aplicações em múltiplos setores como têxtil, automóvel, medicina, embalagem, solar, entre outros. É uma tecnologia que ao longo dos anos tem vindo a suscitar grande interesse face aos efeitos que consegue produzir em diversos substratos, dependendo do tipo de plasma a utilizar. Posto isto, nos seguintes subcapítulos abordar-se-á a classificação da tecnologia plasma e explicar-se-á os principais efeitos que esta tecnologia consegue produzir.

2.1.1 Classificação da Tecnologia Plasma

O plasma, de acordo com a temperatura dos eletrões (T_e), divide-se em dois grupos principais, o plasma de baixa temperatura ($T_e = 10^4$ K a 10^5 K) e o de alta temperatura ($T_e = 10^6$ K a 10^8 K) [4], [5]. O plasma de alta temperatura encontra-se em equilíbrio térmico com todas as espécies e aplica-se a plasmas de reação termonuclear [4], enquanto que o plasma de baixa temperatura pode ser subdividido em plasma térmico e não-térmico tendo como base o equilíbrio termodinâmico [5] e o grau de ionização dos gases [6].

O plasma térmico caracteriza-se por estar quase em equilíbrio termodinâmico com todas as partículas que constituem o gás ionizado, isto é, encontra-se em equilíbrio termodinâmico num determinado local. É possível atingi-lo quando a densidade do gás e a frequência de colisões entre eletrões, iões e espécies neutras são tão elevadas que permite uma troca eficiente de energia, pelo que a temperatura das partículas densas e dos eletrões são muito próximas [7], apresentando um grau de ionização elevado [6]. Este tipo de plasma tem sido utilizado em tecnologias de processamento de vários tipos de resíduos, de revestimento por deposição de vapor químico e pulverização de plasma, de síntese de nanomateriais e processos de recuperação de metal [4], [8].

Por outro lado, o plasma não-térmico também conhecido como plasma frio, pode ser obtido a pressões baixas ou à pressão atmosférica e pode ser descrito por duas temperaturas, a temperatura dos elétrons e a temperatura das restantes partículas densas. A temperatura dos elétrons é muito maior (aproximadamente 10^4 K) que a temperatura das partículas densas que, por vezes, apresentam temperaturas inferiores à temperatura ambiente; face a esta diferença de energia entre as partículas, não se alcança o equilíbrio termodinâmico [7], [8]. As características notáveis deste plasma, como baixa temperatura do gás, presença de espécies reativas e alta seletividade, potenciam a utilização de plasma frio em inúmeras aplicações, tais como tratamento de superfícies, tratamento de água, processamento de alimentos, agricultura, controlo de poluição, entre outros. [4], [8].

O plasma de baixa pressão opera sob vácuo e é caracterizado por apresentar uma elevada concentração de espécies reativas, boa seletividade química e boa uniformidade numa área de superfície grande. Contudo, apresenta a desvantagem de elevados custos de capital e funcionamento associados à necessidade de câmaras de vácuo de grandes dimensões para conseguir dar resposta à produção industrial [9]. Com o intuito de solucionar este problema, verificou-se que o plasma a pressão atmosférica não só oferecia boas condições de investimento como também permitia a modificação de materiais sensíveis ao calor e vácuo, elevadas taxas de deposição e integração em processos rápidos e contínuos [9], [10]. Na Figura 1, encontra-se um esquema-resumo do que foi descrito.

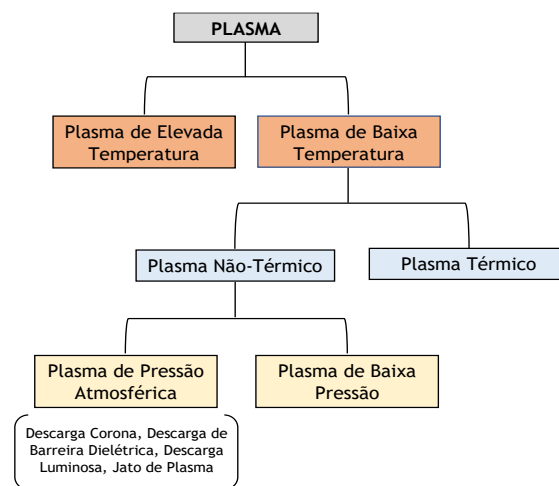


Figura 1 - Esquema-resumo da classificação tecnologia plasma.

2.1.2 Plasma a Pressão Atmosférica: Tipos de Descarga

Uma vez que o plasma a pressão atmosférica tem ganho uma grande relevância para o desenvolvimento de novas e diferentes aplicações em inúmeros setores, apresentam-se as 4 tecnologias mais comuns de produção deste tipo de plasma: descarga corona, descarga de barreira dielétrica, descarga luminosa à pressão atmosférica e jato de plasma à pressão atmosférica [10]-[12].

Descarga Corona

É uma descarga elétrica de potência baixa que ocorre à ou próximo da pressão atmosférica, tendo uma densidade livre de elétrons nas descargas de aproximadamente 10^8 elétrons/cm³. O plasma produzido por este tipo de descarga é não-homogêneo e necessita de um espaço estreito entre os elétrodos. Tem aplicações industriais como eletrofotografia, estampagem, processamento têxtil e revestimento em pó [10].

Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)

O plasma de descarga de barreira dielétrica consiste numa descarga de baixa temperatura que se gera à pressão atmosférica e é obtida entre dois elétrodos paralelos em que pelo menos um deles está revestido por uma barreira dielétrica (vidro, quartzo ou cerâmica) e que estão sujeitos a uma alta tensão de corrente alternada AC (1-20 kV) com uma frequência na faixa de 1-100 kHz [13]. A barreira dielétrica é fundamental para o bom funcionamento da tecnologia porque é este material que controla o fluxo de corrente do sistema e distribui uniformemente a descarga por toda a área [14]. Apresenta uma densidade livre de elétrons aproximadamente de 10^{10} elétrons/cm³ [10]. Esta tecnologia caracteriza-se por taxas de deposição relativamente elevadas, sendo possível a sua implementação direta no processamento em linha [10], [11]. Apresenta uma vasta gama de aplicações como esterilização, deposição química de vapor, tratamento de microrganismos e processamento de material [10].

Descarga Luminosa à Pressão Atmosférica

É uma descarga elétrica que gera plasma após a aplicação de uma baixa voltagem de aproximadamente de 200 V entre dois elétrodos metálicos planos a alta frequência. Apresenta os maiores valores de densidade livre de elétrons, em relação às outras tecnologias descritas, de cerca de 10^{12} elétrons/cm³ e uma densidade de potência de mais de 10 W/cm³. É uma tecnologia de plasma relativamente cara pois o hélio é o único gás adequado para esta configuração [10].

Jato de Plasma à Pressão Atmosférica

É uma tecnologia que consiste numa descarga luminosa homogênea e não-térmica à pressão atmosférica e produz-se num fluxo contínuo de gases [11]. Esta tecnologia não é limitada pela geometria de elétrodos pelo que permite o tratamento não só de substratos finos e planos, mas também de substratos tridimensionais [14]. Outra diferença em relação às restantes tecnologias mencionadas é que as amostras não são expostas diretamente ao plasma, mas sim ao longo do período que o plasma se propaga no ar atmosférico, ou seja, quando a descarga é formada vai haver uma distância entre a descarga que sai do jato que contacta com

o ar atmosférico e o substrato (de 1 mm a 10 cm) [10]. Esta tecnologia pode ser implementada em variados materiais como polímeros, metais, papel, têxteis, outros [11], [14].

2.1.3 Efeitos Principais da Tecnologia Plasma Não-Térmico

O plasma não-térmico é, como se mencionou anteriormente, uma fonte carregada de espécies energéticas e altamente reativas a temperatura ambiente que é muito utilizado para ativação ou modificação de superfícies. Interage com qualquer tipo de superfície que entre em contacto, conferindo-lhe propriedades específicas, sendo a sua versatilidade a base de diversas aplicações a nível industrial. Assim, através da seleção de vários parâmetros de configuração do processo plasma, como pressão, gases de trabalho, caudais dos gases, potência, frequência, tempo de tratamento, entre outros, é possível promover alterações na superfície de um determinado substrato a nível químico e morfológico [7], [15].

Relativamente aos gases de trabalho, distingue-se dois grupos de gases que têm aplicabilidade em tratamentos por plasma: gases não-polimerizáveis e gases polimerizáveis. Os gases não-polimerizáveis podem ser He, Ar, ar atmosférico, O_2 , N_2 , CO_2 , outros, que permitem a criação de diversos grupos funcionais na superfície enquanto que os gases polimerizáveis (hidrocarbonetos e fluorocarbonetos) polimerizam os monómeros, revestindo a superfície de um dado substrato com uma determinada funcionalidade; a polimerização também pode ser executada por precursores em estado líquido ou sólido (em pó), contudo ir-se-á dar ênfase apenas nos precursores em estado gasoso. [16], [17].

Assim, o tratamento de superfícies de diversos substratos por plasma não-térmico pode englobar os seguintes efeitos: limpeza, ativação e polimerização [7], [15].

Limpeza

Permite a remoção de impurezas e contaminantes após rutura de ligações covalentes provocadas pelo bombardeamento de espécies reativas do plasma no substrato e, consequentemente, libertação de espécies de baixo peso molecular, acabando por se volatilizar [15]. Assim, a limpeza por plasma consiste na remoção de material por reação química para formação de produtos voláteis tais como CO_2 , H_2O e hidrocarbonetos de baixo peso molecular [6]. Este mecanismo permite a obtenção de uma superfície limpa e pronta para tratamento posterior, sem qualquer produção de resíduos. O argon (Ar) é o gás nobre mais comum para este tipo de tratamento devido à sua elevada eficiência de remoção, à sua inércia química para com a superfície e o seu custo relativamente baixo [9]. Contudo, contaminantes orgânicos, óxidos ou sulfuretos podem ser removidos utilizando gases reativos, tais como oxigénio ou hidrogénio, em que os contaminantes orgânicos são removidos por plasma de oxigénio e, os óxidos ou sulfuretos podem ser removidos através do plasma de hidrogénio [6]. Este efeito está

associado a alterações na morfologia da superfície e propriedades de molhabilidade [12]. Na Figura 2, é possível observar o processo deste efeito pela tecnologia plasma.

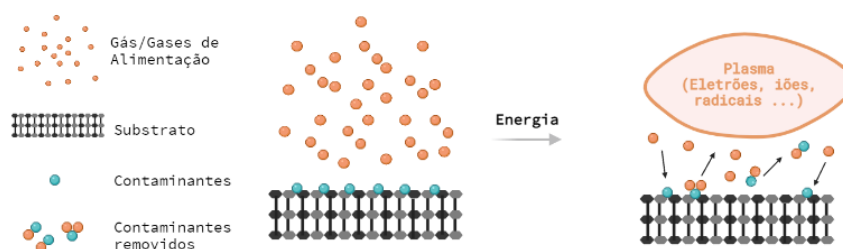


Figura 2 - Limpeza da superfície por plasma (adaptada de [6]).

Ativação

É a introdução de novos grupos funcionais na superfície tratada, com o objetivo de lhe conferir propriedades específicas através da variação da sua energia superficial. O bombardeamento da superfície com espécies reativas do plasma rompe as ligações covalentes e cria radicais livres sobre a superfície [7]. Os radicais livres criam-se nas cadeias do próprio substrato exposto ao plasma através de colisões inelásticas entre os elétrons do plasma e a superfície do substrato [6]. Estes radicais de superfície reagem com as espécies de plasma ativas para formar vários grupos funcionais ativos, tais como grupos hidroxilo, carbonilo, carboxílico e amina na superfície do substrato, dependendo do gás de trabalho utilizado. Esta ativação vai alterar a atividade química e morfológica da superfície [7]. Por exemplo, um plasma de oxigénio permite melhorar as funções polares e hidrofílicas uma vez que ocorre um aumento da energia de superfície do material.

De um modo geral, a ativação é principalmente utilizada no tratamento de substratos para aumentar as suas energias superficiais e melhorar as suas características hidrofílicas e de adesão [9]. A ativação da superfície do substrato por plasma é normalmente realizada com gases inertes como árgon (Ar), hélio (He) ou azoto (N_2), sendo suficiente alguns segundos para a formação de radicais livres [6]. Na Figura 3, representa-se o processo de ativação por plasma.

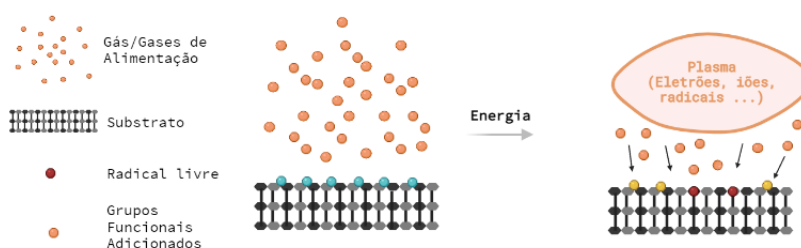


Figura 3 - Ativação da superfície por plasma (adaptada de [6]).

Polimerização

É a formação de um revestimento fino de polímero na superfície do substrato através da polimerização de um monómero orgânico como o metano (CH_4), etano (C_2H_6),

tetrafluoroetileno (C_2F_4), hexafluoropropileno (C_3F_6), entre outros no plasma. O processo prossegue através de bombardeamento de plasma na superfície para a preparar para o revestimento por ativação, criando locais de ligação reativos. O plasma deposita os fragmentos moleculares e fixa-os à superfície enquanto realiza a polimerização. Tais revestimentos apresentam um maior grau de reticulação (*crosslinking*) e uma aderência muito mais forte ao substrato em comparação com a polimerização convencional [9]. Na Figura 4, observa-se o processo descrito de polimerização por plasma.

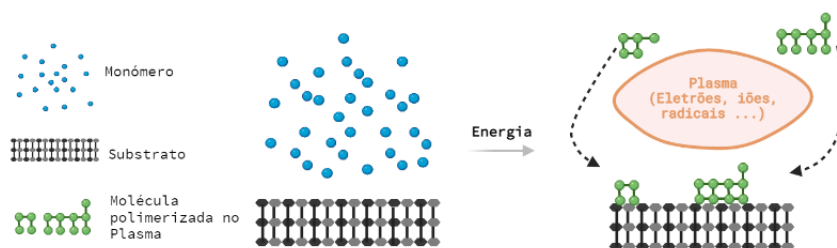


Figura 4 - Polimerização da superfície por plasma (adaptada de [6]).

2.2 Aplicações da Tecnologia Plasma

O tratamento plasmático é atrativo por ser uma tecnologia limpa e seca, dispensando a utilização de grandes quantidades de água ou consumo de vários produtos químicos, menor consumo de energia em relação aos tratamentos convencionais e a fração de efluentes líquidos tóxicos produzidos é consideravelmente reduzida, tratando-se assim de uma tecnologia com menor impacto ambiental. Ao longo dos anos tem-se vindo a realizar diversos estudos com diferentes tipos de substratos, gases e condições de operação, demonstrando o potencial do tratamento plasmático para alcançar determinadas funcionalidades como hidrofiliidade, repelência à água e/ou óleo, tingimento, inativação de bactérias, entre outras.

2.2.1 Hidrofiliidade

Após a análise de vários estudos, comprovou-se que o tratamento por plasma sob determinadas condições permite o aumento da energia superficial e assim a melhoria de características hidrofílicas em diversos substratos. As alterações na energia de superfície são essencialmente devidas à formação de grupos funcionais polares durante ou após as reações provocadas pelo plasma. Além da energia de superfície, é possível caracterizar alterações químicas presentes no substrato através da medição do ângulo de contacto que quando apresenta valores inferiores a 90° significa que o substrato apresenta um carácter mais hidrofílico.

Tem-se como exemplo o estudo de tratamento de plasma de DBD em superfícies PET em filme com 30-40 % de cristalinidade com uma corrente de ar à pressão atmosférica do qual se observou um aumento da energia de superfície, essencialmente da componente polar, após o tratamento por plasma sendo justificado este aumento através da incorporação de grupos

funcionais polares. O menor ângulo de contacto obtido foi de $36,2^\circ$ para o maior tempo de tratamento (10 s), pelo que quanto maior o tempo de tratamento, menor o ângulo de contacto e maior a energia de superfície [18]. Outros estudos realizados verificaram que o tratamento com plasma de ar atmosférico a baixa pressão melhorou a hidrofiliidade dos têxteis de PET e originou alterações a nível morfológico, conferindo ao substrato têxtil uma superfície mais uniforme que o substrato não-tratado [19].

O polipropileno em forma de têxtil é outro exemplo que tem uma vasta aplicação, mas fica restrito por possuir energia de superfície reduzida e carácter hidrofóbico, dificultando a sua adesão a possíveis revestimentos. Tratamentos por plasma de O_2 e Ar conferiram características mais hidrofílicas a este substrato, reduzindo substancialmente o ângulo de contacto após a criação de grupos funcionais como carbonilo, hidroxilo, peróxidos e outros, melhorando as ligações adesivas [20], [21]. Também foi estudado o efeito do plasma atmosférico de descarga luminosa com diferentes gases (N_2 , C_2H_2) nas fibras de poliamida 6, tendo-se obtido melhor hidrofiliidade que se apresentou estável durante várias semanas [22]. Substratos de poliamida e poliéster foram submetidos a um APPJ de oxigénio que permitiu a melhoria de hidrofiliidade devido mais uma vez à formação de grupos polares e melhoria da capilaridade [23].

2.2.2 Revestimentos

O tratamento plasmático também pode ser utilizado para criar um revestimento que não afeta significativamente as características da matriz do substrato, mas concede uma energia de superfície muito baixa (maior ângulo de contacto, $> 90^\circ$), podendo tornar o substrato repelente à água, ao óleo e sujidade. Para conferir esta funcionalidade a determinados substratos, é possível utilizarem-se gases que contêm flúor (F), como por exemplo, o tetrafluormetano (CF_4), hexafluoroetano (C_2F_6) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6), bem como silano (SiH_4) e outros [9].

É possível encontrar alguns estudos concentrados na utilização de plasma de hexafluoreto de enxofre (SF_6) para conferir hidrofobicidade às fibras de seda [24], [25]. O aumento de hidrofobicidade observado vem também acompanhado de um aumento de cristalinidade e rugosidade [25]. Também o tecido de seda aumentou o seu ângulo de contacto de 0° para 140° após a passagem de plasma atmosférico de uma mistura de Ar/C_6H_{14} , melhorando não só as propriedades mecânicas como a resistência à rutura mas também a durabilidade do carácter hidrofóbico que se manteve inalterado após 50 ciclos de lavagem [26].

Outo exemplo é um substrato rígido como o vidro que foi utilizado para a deposição de uma camada de revestimento hidrofóbico através de APPJ com a alimentação de dois precursores líquidos: tetrametilsilano (TMS) que promoveu a hidrofobicidade e o (3-Aminopropil)triethoxissilano (APTES) que foi utilizado para obter uma resistência mecânica duradoura do revestimento através da presença de amins que promove a adesão. Obteve-se

um aumento de ângulo de contacto significativo, de 87° para 139° , com o aumento do tempo de tratamento e, além disso, este substrato apresentou um revestimento estável e duradouro após 15 e 30 dias [27]. Além disto, é possível conferir também super-hidrofobicidade (ângulo de contacto superior a 150°) a determinados substratos como papel celulósico e tecidos de algodão. O papel celulósico obteve um ângulo de contacto de $166,7^\circ$ com um plasma de O_2 e o pentafluoroetano como precursor da deposição do revestimento [28]. Já o tecido de algodão obteve um maior ângulo de contacto (162°) com um plasma de O_2 do que com um plasma de N_2 (144°) para a mesma quantidade de precursor hexametildisiloxano (HMDS), este carácter superhidrofóbico manteve-se estável durante 4 meses [29].

2.2.3 Tingimento

A realização de pré-tratamento por plasma atmosférico ou a baixa pressão, para posterior tingimento de substratos têxteis, tem vindo a ser cada vez mais investigada. Comprovou-se que a ocorrência de modificações na superfície, remoção de gordura e cera natural ou sintética dos substratos, permitiu uma melhor difusão de corantes e, consequentemente, um melhor tingimento [12], [30]. Esta melhoria a nível de afinidade tintorial pode dever-se à presença de grupos funcionais na superfície como grupo carbonilo, carboxílico e hidroxilo [30].

A tecnologia plasma é considerada uma alternativa eficaz como pré-tratamento poliamida (PA) e fibras de lã, tendo-se observado excelentes resultados de tingimento em tecidos de PA com corantes ácidos, diretos e reativos após um tratamento de plasma DBD. Os efeitos químicos e físicos conferidos pela descarga elétrica, contribuíram para a formação de ligações fortes entre o corante e as fibras de PA, atingindo boas propriedades de cor [9]. Contudo, o impacto ambiental associado aos efluentes com substâncias tóxicas produzidos no processo de tingimento na indústria têxtil, torna necessário abordagens alternativas mais sustentáveis. Para tal, é possível aplicar corantes de origem natural que podem ser obtidos a partir de uma fonte vegetal, animal, mineral e microbiana. Um caso de estudo, onde se melhorou as propriedades de resistência de cor de um tecido de algodão, foi a utilização de pele e polpa de cebola como corante natural, após o tratamento por plasma de O_2 por radiação microondas, onde, além disto, o tecido também apresentou atividade antibacteriana [31].

2.2.4 Esterilização

A esterilização é um método que permite a inativação de microorganismos, e os métodos normalmente utilizados são térmicos através de autoclaves ou químicos que utilizam diversos compostos químicos, contudo estes métodos apresentam limitações. Os métodos térmicos não podem ser utilizados em materiais sensíveis ao calor, uma vez que podem causar danos irreversíveis ao produto e os métodos químicos que utilizam compostos inflamáveis e tóxicos, que requerem segurança acrescida para o operador e geram efluentes líquidos tóxicos. Face a

estas limitações, surge a tecnologia de plasma atmosférico como uma alternativa com potencial [32], [33].

Alguns estudos verificaram que as espécies reativas presentes num plasma de DBD quer com o gás Ar ou He desempenharam uma boa performance na inativação bacteriana de *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *Escherichia coli* (*E. coli*) e além disso, espécies reativas provenientes de um plasma com O₂ contribuíram também para a inativação da bactéria *E.coli* [33]. Foi também observado que a adição de O₂ a um plasma de N₂, melhorou a esterilização quando comparada com a utilização de apenas de N₂, devendo-se à incorporação de espécies reativas como O, NO, NO₂ [32].

2.3 Limitações da Tecnologia de Plasma

Apesar das inúmeras vantagens do tratamento de plasma e da vasta aplicabilidade do mesmo em diversos setores como energia, aeroespacial, automóvel, plástico, têxtil, medicina e outros, que se tem vindo a mencionar ao longo desta dissertação, a tecnologia apresenta limitações para a sua implementação a nível industrial face a diversos fatores tais como [34], [35]:

- ✓ **Reprodutibilidade do processo** - A diversidade dos parâmetros do processo (potência, caudal do gás, composição do gás, geometria do equipamento, tempo de exposição) a controlar, torna a tecnologia plasma complexa. Adicionando o facto de que, na maioria dos casos, é difícil prever o comportamento físico e químico do plasma face à variedade de reações que ocorrem, sendo por isso difícil controlar a quantidade formada de grupos funcionais na superfície, podendo variar de amostra para amostra [34], [35].
- ✓ **Velocidade do processo** - A velocidade do processo com plasma tem de ser tão ou mais rápida que as velocidades de processo atualmente implementadas nas indústrias têxteis, por exemplo, para evitar não só o atraso na produção como na redução do custo de produção unitário [35].
- ✓ **Disponibilidade do Equipamento e Custo** - A substituição de uma tecnologia convencional já empregue num dado setor industrial por outra tecnologia mais dispendiosa é sempre um fator difícil de superar, especialmente se os custos de água, energia e tratamento de resíduos não forem tomados em conta [35].
- ✓ **Propriedades específicas do material** - Outra dificuldade averiguada no tratamento pela tecnologia plasma é o facto do substrato a ser tratado depender da sua composição química, estrutura tridimensional, área de superfície, entre outros. Isto vai provocar dificuldades na otimização do processo ao implementar à escala industrial, uma vez que o tratamento plasmático não será idêntico para substratos diferentes [34], [35].

Posto isto, é necessária uma clara compreensão do processo de alteração de superfície para melhorar a viabilidade comercial e oferecer ferramentas para o desenvolvimento de produtos

e inovação. Contudo, é visível que apesar do processo plasmático apresentar vários desafios e limitações, é de facto uma tecnologia promissora para o futuro da ciência.

2.4 Substratos passíveis de serem tratados pela Tecnologia Plasma

Como já se constatou, a tecnologia plasma tem uma vasta aplicabilidade em diversos tipos de substrato: têxteis, polímeros, metais, vidro, entre outros. Porém, esta dissertação vai cingir-se em apenas dois substratos, um flexível como a poliamida e um semi-flexível como o polipropileno.

2.4.1 Substrato Flexível: Poliamida (PA)

A PA é uma fibra química de polímero sintético, também denominada por *Nylon* [36]. É uma das fibras sintéticas mais utilizadas e a nível mundial é a segunda mais consumida a seguir à fibra de poliéster. Apresenta um excelente desempenho, com uma boa resistência à abrasão, elasticidade, resistência química, resistência à temperatura e facilidade de tingimento numa diversidade de cores [37]. Face a estas propriedades, a poliamida possui uma vasta gama de aplicações na indústria têxtil a nível de roupa interior e roupa de desporto. Também tem aplicação no mobiliário doméstico como colchas, tapetes, cortinas, estofos e outras aplicações como por exemplo: cintos de segurança, paraquedas e linhas de pesca [38]. Como se verificou, a PA pode ter contacto frequente com a pele e com o intuito de a proteger, é essencial conferir a esta fibra funcionalidades biológicas como atividades antioxidante e antibacteriana. Através de algumas pesquisas, verificou-se que, por exemplo, a utilização de alguns corantes naturais como curcuma e cascas de nozes conferiam características antibacterianas à fibra de PA [37].

2.4.2 Substrato Semi-Flexível: Polipropileno (PP)

O PP é um termoplástico que foi descoberto em 1954. Pertence ao grupo das poliolefinas e é dos mais importantes por causa das excelentes propriedades que apresenta, tais como, baixa densidade, elevada temperatura de fusão, inércia química, reciclabilidade e ainda um baixo custo de produção [39]. Face às propriedades deste termoplástico, a sua utilização abrange diversas aplicações como embalagem de comida, têxteis, automóveis e material cirúrgico [40], [41]. Contudo, apresenta uma baixa energia de superfície que confere ao PP uma fraca molhabilidade e, por isso, pouca adesão na sua superfície [41]. Para colmatar esta dificuldade, o pré-tratamento por plasma à pressão atmosférica é um dos processos a serem considerados. Um estudo comprovou que a utilização de um plasma de N_2 a pressão atmosférica melhorava as propriedades de adesão do PP a uma fita adesiva de acrílico (PSA - *acrylic pressure sensitive adhesive*), tendo superado a performance obtida pelo tratamento com primário líquido (método convencional) [41].

3 Materiais e Métodos

O desenvolvimento deste estudo tem como objetivo a substituição de tecnologias húmidas convencionais, utilizadas no pré-tratamento de variados substratos, por uma alternativa com menor impacto ambiental como a tecnologia plasma.

Assim, pretendeu-se avaliar as melhores condições plasmáticas a implementar no pré-tratamento de dois substratos distintos para, posteriormente, efetuar uma determinada funcionalização. Primeiramente, iniciou-se a análise de um substrato flexível, têxtil de poliamida constituído por 98% poliamida (PA) e 2% elastano (EL) e, de seguida, analisou-se um substrato semi-flexível, o polipropileno (PP).

3.1 Equipamento de Plasma Atmosférico

O modelo do equipamento presente no CENTI é o *Atmospheric Plasma Treatment System* da *Sigma Technologies International*. Este equipamento possibilita a geração de um plasma não-térmico à pressão atmosférica através de uma descarga corona que se caracteriza por ser filamentar e não-homogénea.

Na Figura 5, é possível observar o funcionamento geral do equipamento, que apresenta um mecanismo rolo por rolo, permitindo que este seja implementado num processo contínuo e em contexto industrial. O mesmo vai acompanhar a amostra até à zona de recolha, fazendo-a passar primeiro pela zona de descarga elétrica, impulsionada pela presença de um elétron que é alimentado a uma potência máxima de 15 kW.

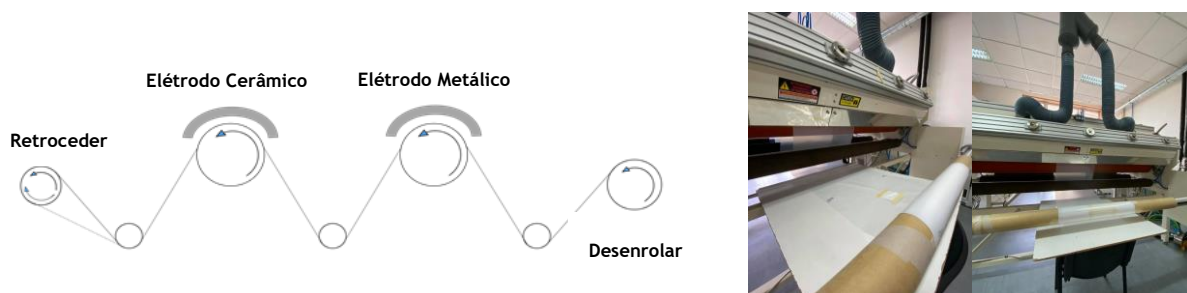


Figura 5 - Esquema geral do equipamento de plasma atmosférico.

Além disso, este equipamento é constituído por dois elétrons alimentados por um gerador, em que um deles é revestido por um material cerâmico e o outro por um material metálico. Foi necessário selecionar um desses elétrons. Ao longo do desenvolvimento desta dissertação efetuaram-se apenas ensaios com o elétron metálico, pelo facto do elétron cerâmico ser geralmente utilizado para substratos condutores.

Assim, o pré-tratamento de amostras de dimensões reduzidas, como as que foram analisadas, consiste em colocar as mesmas sob um rastilho de politereftalato de etileno (PET) e fixá-las com fita adesiva de papel (Figura 55, Apêndice D). Posteriormente, é necessário selecionar o gás de trabalho para formar o plasma, estando disponível no CENTI os seguintes gases: azoto (N_2), hélio (He) e oxigénio (O_2), que são arrastados pelo gás árgon (Ar). Além disso, é possível realizar o pré-tratamento apenas com ar atmosférico sem gás de arraste. De seguida, num regulador acoplado ao equipamento é possível efetuar alterações nas condições de velocidade de rotação dos rolos, de potência da descarga elétrica e do caudal do gás de trabalho e de arraste.

3.2 Pré-tratamento das Amostras de Poliamida por Plasma Atmosférico

Para o estudo do substrato de poliamida procedeu-se à avaliação física e morfológica das amostras pré-tratadas com as várias condições de plasma atmosférico presentes na Tabela 1. Uma vez concluída esta avaliação, elegeram-se as melhores condições para cada gás e realizou-se novamente o pré-tratamento das mesmas para uma posterior funcionalização.

Tabela 1 - Condições de plasma atmosférico analisadas para a poliamida.

Gases de Trabalho	ar atmosférico, He, N_2 , O_2
Caudal Gás de Trabalho/L/min	0,45
Gás de Arraste	Ar
Caudal Gás de Arraste/L/min	15
Velocidade de Rotação/Hz	1,1; 2,2; 3,3
Potência de Descarga/kW	7,5 (50%); 15 (100%);

3.3 Caracterização das Amostras de Poliamida

3.3.1 *Wicking Test*

Um dos métodos utilizados para avaliar a hidrofiliidade que o plasma possa ter melhorado ou conferido às amostras de PA foi o *wicking test*. Este teste permite avaliar a capilaridade e molhabilidade, conceitos estes que se relacionam entre si. O primeiro diz respeito ao movimento macroscópico ou fluxo do líquido sob a influência da sua própria superfície e forças de interface, enquanto o segundo conceito corresponde ao comportamento inicial de um tecido quando entra em contacto com a água. Assim sendo, estes dois fenómenos podem ser traduzidos num único processo - fluxo de líquido em função da pressão capilar [42].

O *wicking test* pode ser realizado verticalmente ou horizontalmente, contudo esta última forma necessita de equipamentos adequados para o efeito, optando-se então, neste trabalho, pelo *wicking test* vertical. Realizaram-se os diversos ensaios com base na norma AATCC *Test Method 197-2011- Vertical Wicking of Textiles*, tendo-se preparado amostras com as dimensões de 25 cm de altura e 3 cm de largura. Estas amostras, após pré-tratamento plasmático, são dispostas verticalmente sob uma tina de água e apenas 1 cm da amostra entra em contacto com a água, tal como se pode observar na Figura 6. Em todas as amostras marcaram-se pontos com uma determinada altura e registou-se o tempo que a água demorava a passar em cada ponto, podendo não atingir todos os pontos marcados uma vez que este teste tem a duração máxima de uma hora. Ao fim de uma hora, mediu-se a altura final (em cm) que a água alcançou em cada amostra. Além de analisar as amostras pré-tratadas e o controlo de PA, também se analisou o controlo de PA após uma lavagem, tendo-se executado uma comparação entre a tecnologia plasma e uma lavagem convencional com detergente.



Figura 6 - Montagem experimental para o *Wicking Test*.

3.3.2 Teste de Estabilidade

Este teste teve como objetivo avaliar a estabilidade das propriedades que o plasma melhorou ou conferiu às amostras têxteis, sendo que, após estas serem submetidas ao pré-tratamento, foram armazenadas em sacos durante 7 dias. Terminados os dias estipulados, efetuou-se novamente o *wicking test* para verificar se houve variações significativas e se o tempo é um fator que influencia a hidrofiliidade das amostras.

3.3.3 Análise por Microscópio Ótico

Para averiguar se as amostras de PA tinham sofrido alterações a nível morfológico após o pré-tratamento por plasma, efetuou-se uma análise por microscópio ótico de modelo *DM 2500 M Leica* (Figura 56, Apêndice D), que permitiu ampliar a superfície, apurando a existência ou não

de danos presentes na amostra não visíveis a olho nu. As imagens provenientes desta análise foram apreendidas pelo software *Las Core 4.12*.

3.4 Biocoloração da Poliamida

O tingimento é dos processos da indústria têxtil que gera maior quantidade de efluentes líquidos tóxicos, tendo por isso um grande impacto a nível ambiental. A produção destes efluentes deve-se essencialmente à utilização excessiva de corantes sintéticos que são prejudiciais não só para o ambiente, mas também para a saúde humana [31]. Há muitos anos, o tingimento era realizado por corantes naturais, contudo estes foram substituídos pelos sintéticos face às vantagens inerentes a estes, como baixo custo, maior solidez, variedade de cores, boa capacidade de tingir fibras sintéticas e ainda boa disponibilidade do produto para escala industrial [43]. Porém, devido às preocupações que atualmente enfrentamos é urgente promover métodos mais “limpos”. Estudos têm sido feitos para a reintrodução de corantes naturais pois são não-tóxicos e ambientalmente sustentáveis, reduzindo significativamente a quantidade de efluentes nocivos [31]. Posto isto, procedeu-se à biocoloração das amostras pré-tratadas (e de uma não tratada por plasma) com um corante natural à base de casca de cebola. Selecionou-se este tipo de biomassa por várias razões, sendo uma delas o facto de se tratar dos vegetais mais produzidos a nível mundial (fácil disponibilidade), por ser um resíduo seco e de fácil manuseamento devido ao seu baixo peso molecular, e também por ser constituída por uma multiplicidade de compostos fenólicos que conferem cores suaves acastanhadas, onde os mais abundantes são a quercetina e os seus glicosídeos [44], [45].

Com o intuito de se obter o corante natural, fez-se uma extração aquosa, na proporção de 1 g de casca de cebola para 40 mL de água a ferver, permanecendo assim durante uma hora. Seguidamente, fez-se uma filtração e verteu-se o banho de tingimento obtido para vários frascos de 100 mL, onde se mergulharam as amostras de poliamida (2 g). Posteriormente, colocaram-se os frascos devidamente identificados num banho termostático, modelo OLS200 Grant, durante 1h30, com uma velocidade de rotação de 100 rpm e uma temperatura de 70°C. Ao fim do tempo estipulado, retiraram-se as amostras, passaram-se as mesmas por água corrente com o objetivo de remover excessos de corante e colocaram-se a secar à temperatura ambiente. O tingimento foi realizado por impregnação por esgotamento e é possível verificar nas Figuras 7, 8 e 9 o procedimento acima descrito.



Figura 7 - Obtenção do corante a partir de casca de cebola



Figura 8 - Tingimento por impregnação por esgotamento.



Figura 9 - Amostras a secar após a biocoloração.

3.4.1 Avaliação da Cor das Amostras

Avaliaram-se as amostras tingidas através de 1 ciclo de lavagem e exposição solar. A lavagem realizou-se numa máquina de lavar a roupa doméstica convencional Indesit IWDC 6105. Cada ciclo foi realizado a 30 °C durante aproximadamente 60 min e com detergente Soflan, indicado para lavagens suaves e menos abrasivas. No final, as amostras foram secas à temperatura ambiente, avaliadas para as propriedades pretendidas e comparadas com as amostras não submetidas às lavagens.

Além disto, pretendeu-se averiguar a solidez à luz solar das amostras tingidas, que corresponde ao grau de descoloração sob uma determinada luz. Neste caso, o método simples consistiu em colocar as amostras de PA expostas à luz solar durante 3 dias. No final, as amostras foram avaliadas para as propriedades pretendidas e comparadas com as amostras não expostas.

3.4.2 Avaliação da Atividade Antioxidante pelo Método ABTS

Como se referiu anteriormente, a casca de cebola apresenta na sua constituição abundância de quercetina e, segundo vários estudos, a presença deste composto fenólico atribui atividade antioxidante e proteção contra a radiação UV [44], [45]. Assim, foi averiguado se os têxteis tingidos adquiriam também propriedades antioxidantes e em caso afirmativo, aferiu-se a influência do pré-tratamento por plasma.

Existem vários métodos que possibilitam a averiguação e quantificação da atividade antioxidante num determinado material. Neste estudo, optou-se pelo método ABTS, que constitui um dos métodos espectrofotométricos mais utilizados e consiste na formação do radical 2,2'-azinobis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico) (ABTS^{•+}), que sofre uma descoloração quando em contacto com compostos antioxidantes, diminuindo a sua capacidade de absorção. O máximo de absorção do radical ocorre nos seguintes comprimentos de onda (λ): 645 nm, 734 nm e 815 nm; contudo, nesta avaliação, mediu-se a absorvância para 734 nm [46], [47].

Primeiramente, preparou-se a solução ABTS com persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) e deixou-se em repouso durante a noite e no escuro, uma vez que se trata de uma solução muito sensível. Após o período de repouso, procedeu-se a uma diluição da solução ABTS com uma solução-tampão (K_2HPO_4 ; 0,1 M; pH 7,4) para obter-se uma absorvância de $0,700 \pm 0,025$ a 734 nm, e verificar o volume a utilizar para se obter a solução ABTS de trabalho.

A análise das amostras de PA executou-se da seguinte forma: pesou-se 0,125 g de cada amostra, transferiu-se 5 mL de solução ABTS de trabalho para o frasco onde se encontrava a amostra e aguardou-se 30 min para a reação ocorrer. Por sua vez, para a análise do controlo positivo, utilizou-se 30 μ L de cisteína para um volume total de 3 mL ($V_{total} = V_{cisteína} + V_{ABTS\ trabalho}$) e o seu tempo de reação foi de 6 min. Depois deste período, para cada tipo de amostra, procedeu-se à leitura das respetivas absorvâncias, a 734 nm, a partir do espectrofotómetro UV-Vis de modelo *Lambda 35* da marca *Perkin Elmer*.

Registou-se o valor de absorvância, através do software *Lambda 35*, da solução ABTS de trabalho bem como das amostras em estudo. A partir da equação 1 é possível calcular a % de atividade antioxidante (AA), verificando-se que quanto menor a absorvância da amostra, maior será o potencial antioxidante da amostra.

$$\% AA = \frac{A_{branco} - A_{amostra}}{A_{branco}} \times 100 \quad (1)$$

Em que, A_{branco} é a absorvância prevista do ABTS e $A_{amostra}$ é a absorvância de cada amostra em estudo. Na Figura 59, Apêndice D, encontra-se o equipamento utilizado neste método.

3.5 Revestimento Anfifóbico da Poliamida

De forma a estudar outra funcionalidade nas amostras de PA e, consequentemente, o potencial do pré-tratamento por plasma atmosférico, efetuou-se um revestimento com propriedades anfifóbicas. Este processo consistiu na aplicação por *spray* de um agente repelente (fluorocarbono) com uma concentração de 10 g/L, uma pressão de 5 bar, um caudal de 50 mL/min e uma velocidade de passagem de 2 m/min. Depois da aplicação, secaram-se as amostras a 120°C para permitir a remoção total de solvente e, posteriormente, efetuou-se a cura térmica, a uma temperatura de 140°C. A aplicação do agente repelente permitiu a formação de um revestimento fino polimérico sobre a superfície da amostra e o processo de cura térmica contribuiu para a fixação das ligações concebidas pelo agente repelente, ou seja, para a fixação do revestimento anfifóbico formado (Figura 58, Apêndice D).

Para avaliar a repelência adquirida pela superfície de cada amostra e averiguar a influência do pré-tratamento por plasma, as amostras revestidas foram avaliadas antes e após 1 ciclo de

lavagem convencional como se descreve no subcapítulo 3.4.1, tendo-se avaliado a repelência à água e ao óleo das amostras revestidas não-lavadas e lavadas.

Teste da Gota - Avaliação da Repelência à Água e ao Óleo

Para avaliar o grau de repelência à água e ao óleo, considerou-se as normas ISO 23232 e ISO 14419, respetivamente. Para tal, prepararam-se as soluções descritas na Tabela 2 e na Tabela 3.

Tabela 2 - Grau de repelência à água, segundo a norma ISO 23232.

Grau de Repelência	Composição líquido-padrão/ %(v/v)	Y_{SL} (mN/m) 25 °C
-	100% água	72,0
1	98% água, 2% propanol	59,0
2	95% água, 5% propanol	50,0
3	90% água, 10% propanol	42,0
4	80% água, 20% propanol	33,0
5	70% água, 30% propanol	27,5
6	60% água, 40% propanol	25,4
7	50% água, 50% propanol	24,5
8	40% água, 60% propanol	24,0

Tabela 3 - Grau de repelência ao óleo, segundo a norma ISO 14419.

Grau de Repelência	Hidrocarboneto Líquido	Y_{SL} (mN/m) 25 °C
-	-	-
1	Kaydol	31,5
2	65:35 Kaydol: n-hexadecano	29,6
3	n-hexadecano	27,3
4	n-tetradecano	26,4
5	n-dodecano	24,7
6	n-decano	23,5
7	n-octano	21,4
8	n-heptano	19,8

O método consiste em dispor 3 gotas (50 μ L cada uma) do líquido-padrão, conforme a ordem presente nas Tabelas 2 e 3, sobre a superfície da amostra e verificar se ao fim de 10 s a gota se mantém visível com a forma esférica ou semi-esférica. Se a gota permanecer visível sobre a amostra, avança-se para o próximo nível e repete-se o teste até falhar, sendo que, neste último

caso, o grau de repelência vai corresponder ao número do líquido-padrão anterior. A única diferença face à avaliação do grau de repelência da água e do óleo, é que na água o tempo de análise é de 10 s, enquanto no óleo o tempo de análise em cada nível é de 30 s. Quanto maior o grau de repelência, melhor é o carácter repelente da amostra em estudo.

3.6 Pré-tratamento das Amostras de Polipropileno por Plasma Atmosférico

Para o estudo do substrato de PP procedeu-se à avaliação física e morfológica das amostras pré-tratadas por plasma atmosférico com as condições descritas no subcapítulo 3.2 para o substrato de PA.

3.7 Caracterização das Amostras de Polipropileno

3.7.1 Medição de Ângulos de Contacto e Energia de Superfície

As alterações produzidas à superfície do PP após os pré-tratamentos por plasma foram avaliadas através da medição dos ângulos de contacto e da determinação da energia de superfície das amostras. Para tal, utilizou-se um tensiómetro de modelo *Theta* da *Biolin Scientific*, controlado pelo software *OneAttension* (Figura 57, Apêndice D). A medição consistiu na deposição de uma gota de um líquido, com um volume específico, sobre a superfície da amostra e a câmara presente no equipamento registou imagens da gota. Posteriormente, determinou-se a linha de base entre a gota do líquido e a superfície para o cálculo do valor do ângulo de contacto. Este procedimento foi realizado para dois líquidos: um polar (água desionizada), correspondente à componente polar tal como o nome indica e um não-polar (diiodometano), correspondente à componente dispersiva da energia de superfície. Após a obtenção dos valores para cada tipo de líquido e para cada amostra, foi possível obter, pelo software do equipamento, o valor da energia de superfície através do método *Owens-Wendt-Rabel-Kaelble/Fowkes* (OWRK/Fowkes) que assume que a energia de superfície resulta da soma de duas componentes, dispersiva e polar [48].

O ângulo de contacto é medido para quantificar a componente polar (γ_s^p) e dispersiva (γ_s^d) da superfície do substrato. Uma vez que se tem 2 variáveis desconhecidas, efetua-se a medição do ângulo de contacto para os 2 líquidos anteriormente mencionados e tem-se uma equação correspondente a cada líquido, como se apresenta na equação 2. Depois a soma desta equação referente à parte polar e dispersiva, obtém-se a energia de superfície total do substrato [49].

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 2[(\gamma_l^d)(\gamma_s^d)]^{\frac{1}{2}} + 2[(\gamma_l^p)(\gamma_s^p)]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Na Figura 10, encontra-se uma esquematização do ângulo de contacto entre o líquido e o substrato e representa-se também a energia de superfície do líquido-ar atmosférico, substrato-ar atmosférico e interface (substrato-líquido).

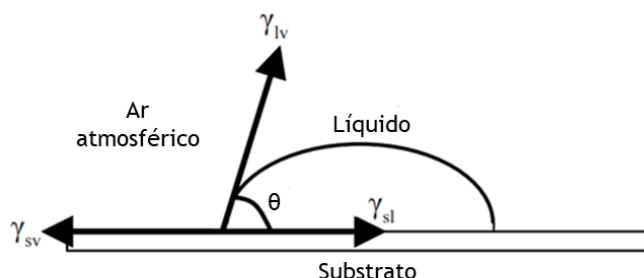


Figura 10 - Esquema do ângulo de contacto entre o líquido e o substrato (adaptada de [45]).

3.7.2 Teste de Estabilidade

Tal como no substrato de PA, efetuou-se este teste nas amostras de PP pré-tratadas por plasma, que consistiu no armazenamento das mesmas em sacos durante 7 dias. Após esse período, mediu-se novamente os ângulos de contacto e determinou-se a energia de superfície de cada amostra, e depois avaliou-se os valores obtidos antes e após o armazenamento, averiguando assim a estabilidade do pré-tratamento realizado.

3.8 Revestimento Anfifóbico do Polipropileno

De forma a estudar o potencial do pré-tratamento do PP por plasma atmosférico, efetuou-se também uma funcionalização das amostras de PP pré-tratadas por *spray* com o agente repelente (fluorcarbono), segundo o procedimento experimental descrito no subcapítulo 3.5. Para a caracterização das amostras, realizou-se o teste da gota (procedimento descrito no capítulo 3.5), um teste de adesão e uma análise por microscopia ótica.

3.8.1 Análise por Microscópico Ótico

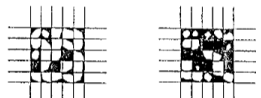
Procedeu-se à análise, a nível microscópico, das amostras de PP funcionalizadas por *spray* para aferir a existência de diferenças no revestimento entre as amostras que tiveram tratamentos com os diferentes gases, ou até sem pré-tratamento. As imagens provenientes desta análise foram apreendidas pelo software *Las Core 4.12* (Figura 56, Apêndice D).

3.8.2 Teste de Adesão

O teste de adesão, baseado na norma *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test - D3359*, permitiu avaliar qualitativamente a adesão do revestimento nos diferentes substratos. Utilizou-se uma fita sensível à pressão que foi aplicada e removida sobre uma área do substrato, onde se realizou uma rede de 6 cortes na horizontal e vertical, deixando-se atuar

durante 90 s. Posteriormente, removeu-se a fita rapidamente e averiguou-se se houve remoção de revestimento. Esta avaliação foi executada com base na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação qualitativa dos resultados do teste de adesão segundo a norma D3359.

Classificação	Percentagem de Área removida (%)	Superfície da área de corte onde ocorreu a remoção de revestimento
5B	0%	
4B	<5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	35-65%	
0B	>65%	

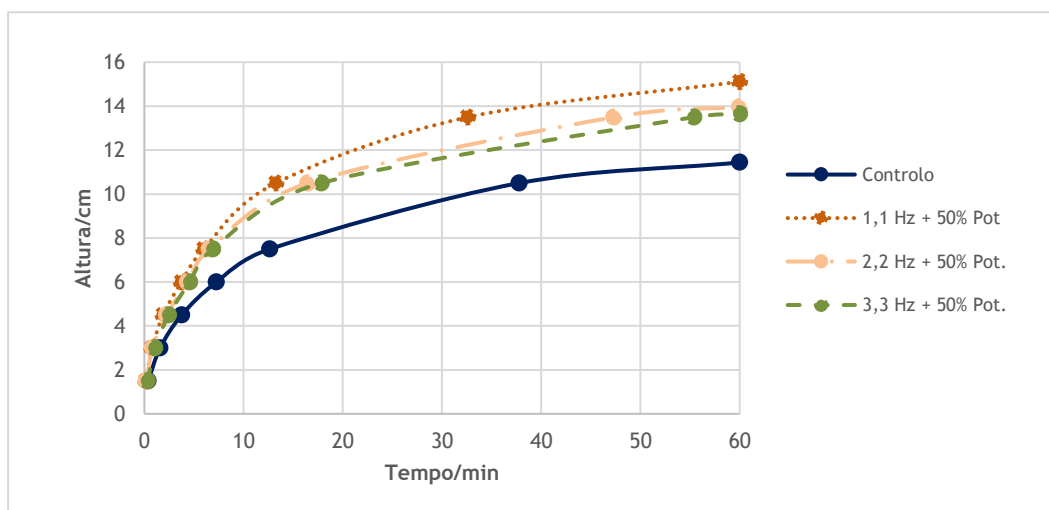
4 Resultados e Discussão

Como se mencionou anteriormente, o trabalho foi realizado para dois substratos distintos, um têxtil e um filme polimérico, pelo que a discussão de resultados será dividida pelo tipo de substrato.

4.1 Avaliação das Melhores Condições do Pré-tratamento Plasmático na Poliamida

4.1.1 Wicking Test

Primeiramente, efetuaram-se os ensaios descritos na Tabela 1 do subcapítulo 3.2 com o intuito de aferir qual a melhor condição de pré-tratamento por plasma para cada gás no substrato de PA. Para tal, realizou-se o *wicking test* que permitiu avaliar a capacidade de molhabilidade da amostra têxtil. A interação de um conjunto de fibras com líquidos depende de vários fatores: propriedades do líquido como a tensão superficial, a viscosidade e a densidade, e as configurações geométricas da estrutura dos poros da superfície [42]. Assim sendo, pretendeu-se com este método concluir qual o pré-tratamento mais adequado para um determinado tipo de substrato e de gás. É possível verificar na Figura 11 a evolução da altura da água na amostra pré-tratada com ar atmosférico ao longo do tempo. Os restantes gráficos encontram-se presentes no Apêndice A.



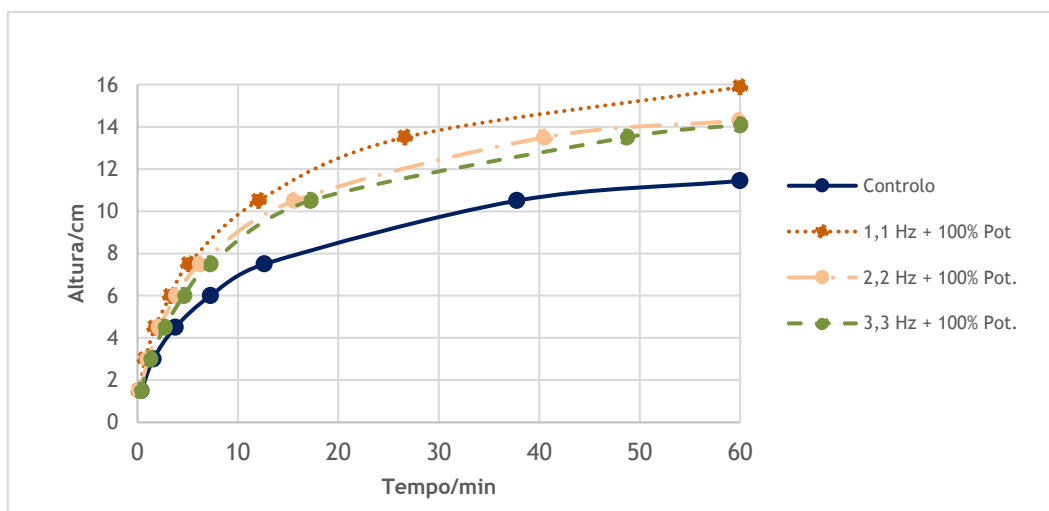


Figura 11 - Representação gráfica da altura da água nos tecidos ao longo do tempo, para uma potência de 50% (em cima) e 100% (em baixo), para o ar atmosférico.

Após observação da Figura 11, constatou-se que todos os ensaios realizados com ar atmosférico apresentaram melhor desempenho comparativamente com o controlo de PA, o que era o expectável e desejável, uma vez que houve uma remoção de impurezas presentes na superfície das amostras após o pré-tratamento por plasma, permitindo uma melhoria nas suas propriedades de hidrofiliidade [50]. Além disso, foi possível também verificar que a condição de 100% potência e velocidade 1,1 Hz apresentou o melhor comportamento, que pode ser justificado pelo facto de se operar a uma velocidade menor e por isso, o tempo de tratamento ser maior, permitindo assim uma maior remoção de impurezas e a possível criação de grupos funcionais na superfície.

Relativamente aos restantes ensaios realizados com ar atmosférico verificou-se uma tendência positiva, pois, independentemente da potência, observou-se que quanto menor a velocidade, maior o tempo de tratamento e, conseqüentemente, uma melhoria nas características de hidrofiliidade. Segundo a literatura, a quantidade total de ligações C-C e ligações C-N presentes nas moléculas originais de poliamida vai sofrer um decréscimo, enquanto a quantidade de grupos funcionais que contém oxigénio vai aumentar, isto porque o tratamento por plasma permite a quebra de ligações C-C e forma grupos hidroxilo, carboxílico e carbonilo com o oxigénio presente no ar atmosférico [50].

De seguida, apresenta-se na Figura 12 os resultados obtidos para as amostras pré-tratada com o gás N_2 , que ao longo dos ensaios apresentaram uma subida de água pouco uniforme como se pode observar pelas variações que ocorrem a diferentes potências.

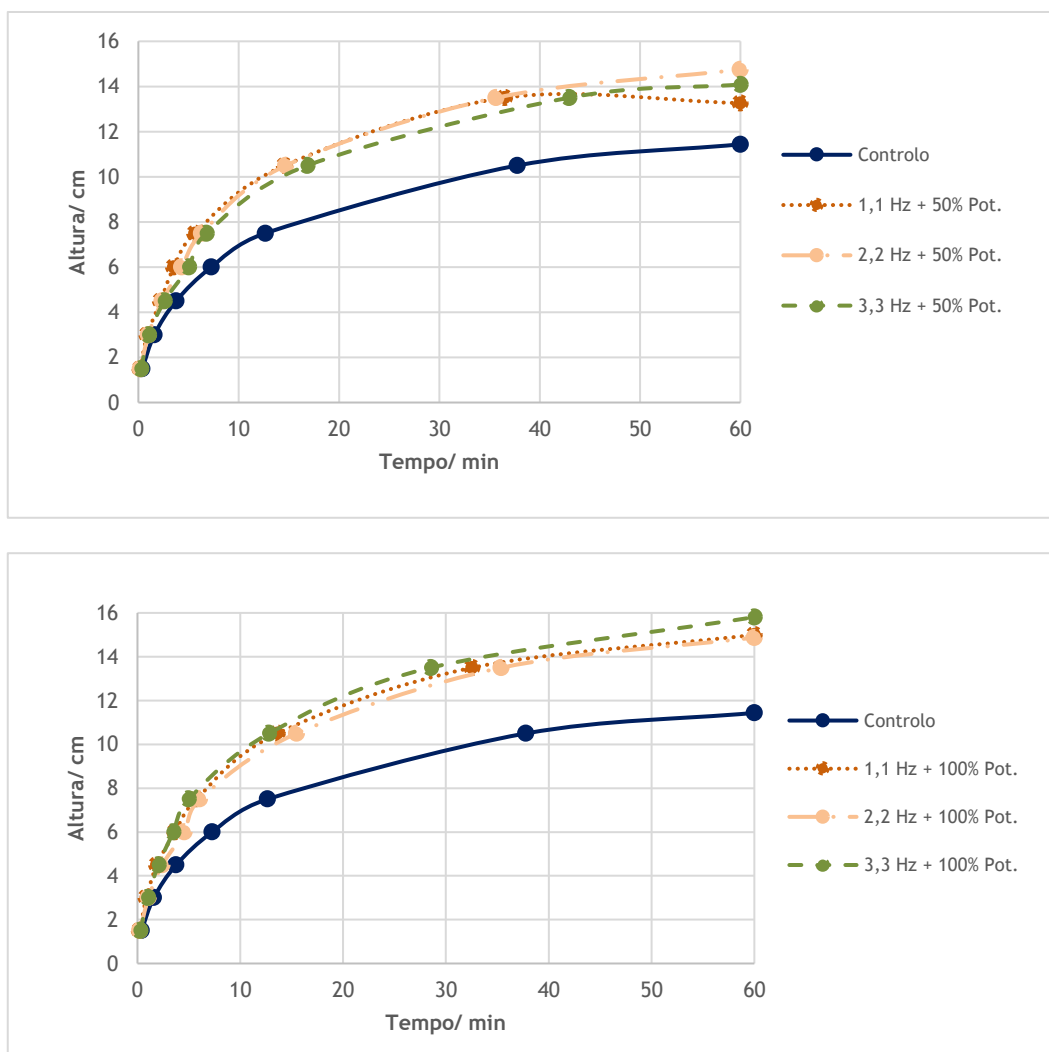


Figura 12 - Representação gráfica da altura da água nos tecidos ao longo do tempo, para uma potência de 50% (em cima) e 100% (em baixo), para o gás N_2 .

Contrariamente aos resultados do pré-tratamento com ar atmosférico, as amostras pré-tratadas com N_2 não apresentaram o mesmo comportamento, verificando-se que, a 100% de potência, a subida da água foi mais rápida à maior velocidade (3,3 Hz) do que à menor velocidade (1,1 Hz) e, foi também nesta condição que se obteve a altura maior ao fim de 1 hora.

Além disso, também foi possível observar que à velocidade 1,1 Hz e 2,2 Hz, a subida da água teve um comportamento similar. Contudo, as diferenças de comportamento a nível de molhabilidade obtida nestes ensaios podem ser justificadas pelo facto da descarga eléctrica produzida ao longo do pré-tratamento não ser homogénea, pelo que o tratamento plasmático não será igual em todas as amostras e condições, havendo por vezes alguma disparidade entre elas. Adicionalmente, pode dever-se ao facto de, no momento da leitura da altura da água, o tecido apresentar várias desigualdades, ou seja, uma subida de água pouco uniforme.

Os resultados obtidos para as amostras pré-tratadas com gás He encontram-se representados na Figura 13.

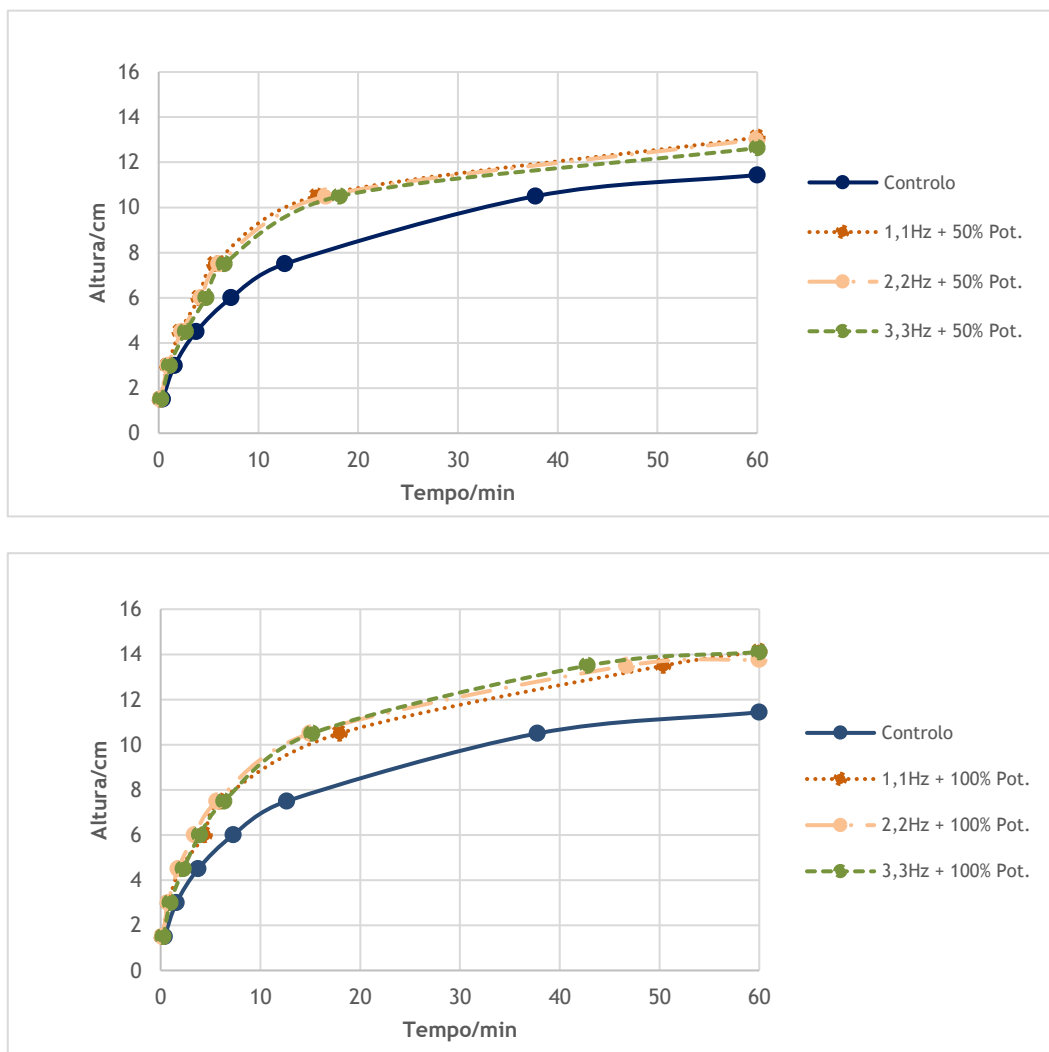


Figura 13 - Representação gráfica da altura da água nos tecidos ao longo do tempo, para uma potência de 50% (em cima) e 100% (em baixo), para o He.

Relativamente ao pré-tratamento com He, as amostras tratadas a uma potência de 50% não apresentaram variações significativas ao nível da velocidade da subida da água, para as 3 velocidades de tratamento em análise. O mesmo se observa para a potência de 100% ainda que, próximo dos 20 min, se verifica que a subida da água se torna mais rápida à velocidade 3,3 Hz. Contudo, é preciso efetuar uma análise detalhada a nível morfológico que se apresentará no seguinte subcapítulo 4.1.2, para averiguar qual será efetivamente a melhor condição para cada gás e ter em conta os possíveis danos que o plasma possa ter provocado nas amostras em determinadas condições.

Na Figura 14, encontram-se os resultados que se obtiveram nas amostras pré-tratadas com o gás O₂.

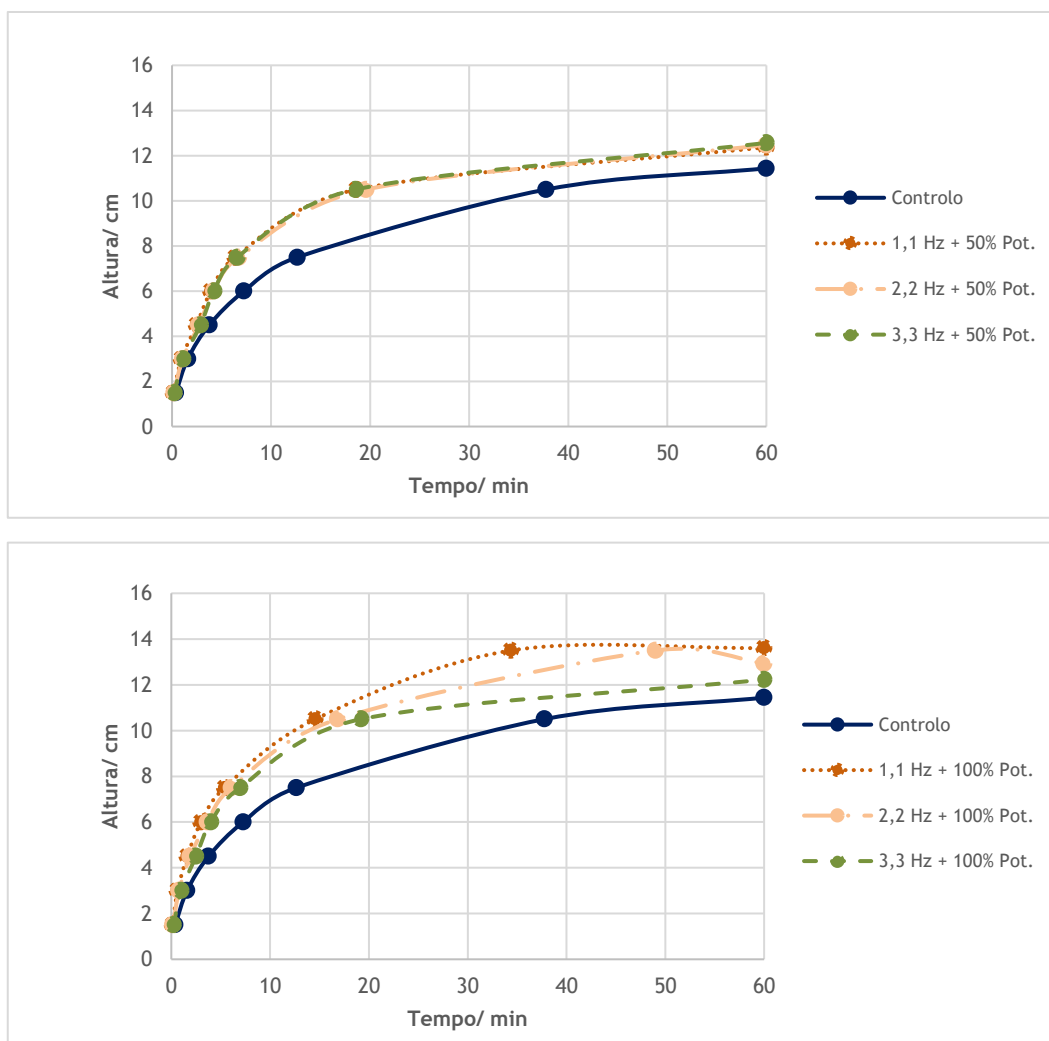


Figura 14 - Representação gráfica da altura da água nos tecidos ao longo do tempo, para uma potência de 50% (em cima) e 100% (em baixo), para o O₂.

Por fim, ao analisar-se as amostras tratadas com o gás O₂ na Figura 14, observou-se que à menor potência (50%) a subida da água apresentou o mesmo comportamento que o gás He, ainda que com uma altura final menor. Porém, isto não se verificou para a potência máxima, tendo-se observado que a altura da água é inversamente proporcional à velocidade (diretamente proporcional ao tempo de tratamento). Assim, quanto maior o tempo de tratamento, melhores características de molhabilidade a amostra adquire. Este comportamento pode dever-se mais uma vez à introdução de grupos funcionais na superfície da amostra têxtil e também à rugosidade provocada na superfície da fibra, provocados pelo plasma de O₂, contribuindo para um aumento da superfície da fibra e, conseqüentemente, um aumento do efeito capilar na deslocação da água [23].

O *wicking test* provou que foi um bom método de caracterização, visto que permitiu mostrar evidentes diferenças entre as amostras que tiveram pré-tratamento das que não tiveram qualquer tipo de tratamento (controlo PA).

4.1.2 Análise por Microscópio Ótico

Procedeu-se à análise por microscopia ótica de todas as amostras de PA pré-tratadas por plasma com o intuito de averiguar a existência ou não de danos provocados pelo plasma que não fossem visíveis a olho nu.

De um modo geral, o tecido de poliamida apresentou uma boa performance após o pré-tratamento, a nível morfológico, pois na maioria dos ensaios não apresentou danos nem a olho nu nem ao nível microscópico. Contudo, o pré-tratamento realizado à menor velocidade (1,1 Hz) provocou danos visíveis a olho nu nas amostras têxteis tratadas com os gases He e N₂ a uma potência de 100%, e também na amostra tratada com ar atmosférico a uma potência de 50%. Nas Figuras 15, 16 e 17, é possível observar os furos capturados pelo microscópio ótico nas amostras tratadas com ar atmosférico, He e N₂, respetivamente.

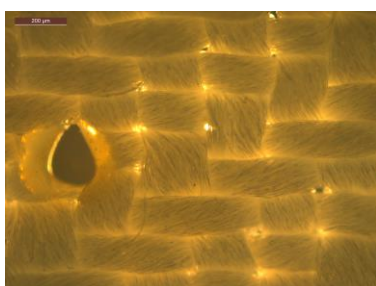


Figura 15 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 1,1 Hz, 50% potência e ar atmosférico (amplitude 50x).

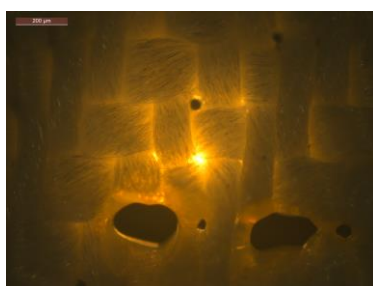


Figura 16 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 1,1 Hz, 100% potência e gás He (amplitude 50x).

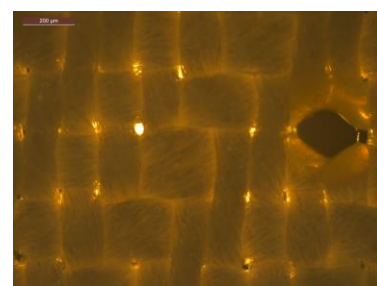


Figura 17 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 1,1 Hz, 100% potência e gás N₂ (amplitude 50x).

É de salientar que os danos provocados na amostra tratada com ar atmosférico presente na Figura 15 podem ser justificados pelo facto do rastilho de PET, presente na tecnologia plasma, ter apresentado alguma degradação provocada pelas descargas elétricas no momento dos ensaios, podendo ter tido assim influência nos resultados obtidos, dado que nos restantes ensaios efetuados com o ar atmosférico não se obtiveram resultados similares a estes, após a mudança do rastilho.

Além destas amostras, outras tratadas com o gás He apresentaram de novo danos visíveis a olho nu para ambas as velocidades, 2,2 Hz e 3,3 Hz, a uma potência de 100 %. É possível observar estes danos nas Figuras 18 e 19, respetivamente. Encontra-se no apêndice B, as imagens observadas por microscópio ótico para as restantes amostras que não apresentaram danos, bem como as da amostra PA controlo.

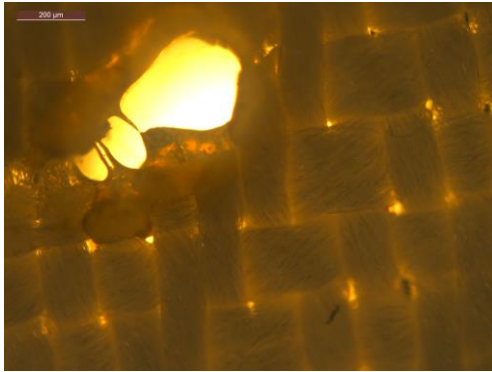


Figura 18 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 2,2 Hz, 100% potência e gás He (amplitude 50x).

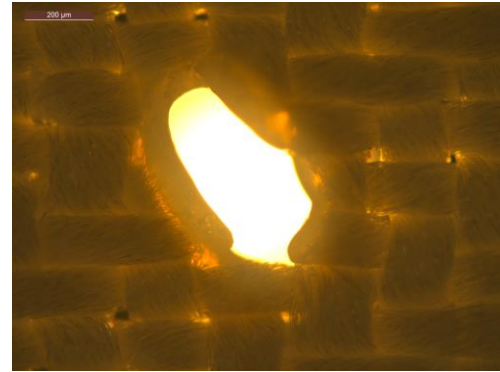


Figura 19 - Danos provocados pelo pré-tratamento com plasma a 3,3 Hz, 100% potência e gás He (amplitude 50x).

Assim, com a análise por microscopia ótica foi possível constatar que o substrato de PA não é muito sensível ao tratamento plasmático, à exceção das condições com os gases He e N₂. Conjugando esta caracterização com o primeiro método, o substrato de PA é passível de obter bons resultados a nível de molhabilidade sem provocar danos nas suas fibras.

4.1.3 Seleção das Melhores Condições de Plasma Atmosférico para cada Gás

Após se efetuar a caracterização quer a nível de molhabilidade pelo *wicking test* quer a nível morfológico pela análise por microscópio ótico, elegeu-se a melhor condição a utilizar para cada gás, com base nos ensaios realizados. Posto isto, representa-se nas Figuras 20 e 21 uma análise global dos resultados do *wicking test* para todas as amostras tratadas com 50% e 100% de potência, respetivamente.

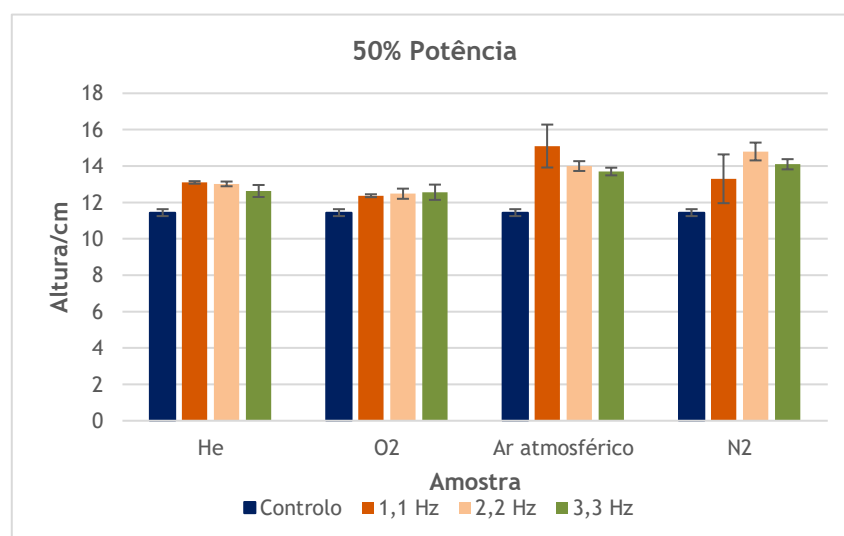


Figura 20 - Análise global da altura máxima obtida por cada ensaio realizado a 50% de potência.

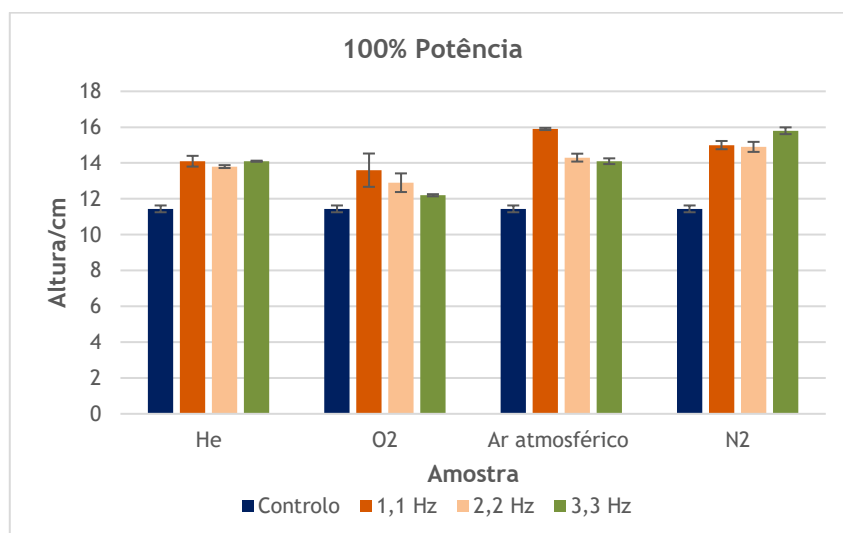


Figura 21 - Análise global da altura máxima obtida por cada ensaio realizado a 100% de potência.

Iniciando a análise com o gás He, constatou-se que não se podia voltar a utilizar uma potência de 100% devido aos danos provocados na PA pelo pré-tratamento e nas 3 velocidades, ainda que tenha obtido alturas finais elevadas. Assim, selecionou-se a condição de 1,1 Hz a 50 % de potência por ser a condição que apresentou melhores resultados de molhabilidade e a nível morfológico. De seguida, avaliou-se as condições do gás O₂, tendo-se elegido a velocidade de 2,2 Hz com uma potência de 100%, pelo facto das amostras neste gás não terem apresentado quaisquer danos na sua superfície e também por nesta condição a altura máxima não diferir muito da obtida pela velocidade 1,1 Hz. Optou-se assim pela velocidade maior pois não compensava o gasto energético para o pré-tratamento mais lento.

Posteriormente, analisou-se as condições de ar atmosférico e selecionou-se a velocidade de 1,1 Hz com potência de 100% por não ter apresentado danos na superfície das amostras e também por se ter obtido a altura maior nesta condição, ou seja, apresentou uma velocidade da subida da água maior que as restantes condições utilizadas neste gás.

Por fim, elegeu-se para o gás N₂ a velocidade de 3,3 Hz a uma potência de 100%, por ter apresentado a maior altura, sem ter um desvio-padrão significativo e também pelo facto de não ter apresentado furos na amostra nestas condições.

Após a seleção das melhores condições a implementar para cada gás no pré-tratamento da PA, procedeu-se à comparação entre o tratamento plasmático e uma lavagem prévia com água e detergente, ao teste de estabilidade e posteriormente, efetuaram-se duas funcionalizações no substrato de PA: uma biocoloração e um revestimento anfifóbico.

4.1.4 Wicking Test: Plasma atmosférico vs Pré-lavagem com detergente

O pré-tratamento normalmente utilizado na indústria têxtil é a lavagem com água ou com água e detergente. De modo a comparar este processo convencional com o pré-tratamento realizado pela tecnologia plasma, realizou-se uma lavagem comum com detergente ao controlo de PA.

Posteriormente, analisou-se esta amostra lavada por *wicking test*, bem como repetiu-se esta caracterização para as condições selecionadas para cada gás, onde no fim se comparou os resultados entre si e com o controlo de PA. Na Figura 22 e 23, apresentam-se graficamente a altura máxima alcançada pela água por cada amostra, ao fim de uma hora, bem como a evolução da subida da água ao longo do tempo.

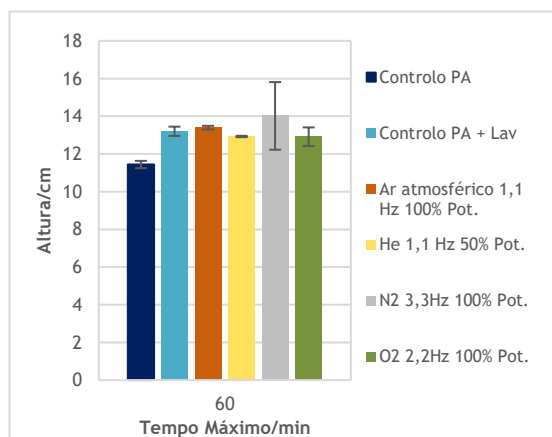


Figura 22 - Altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos PA controlo, lavado com detergente e tratados com as melhores condições selecionadas para cada gás.

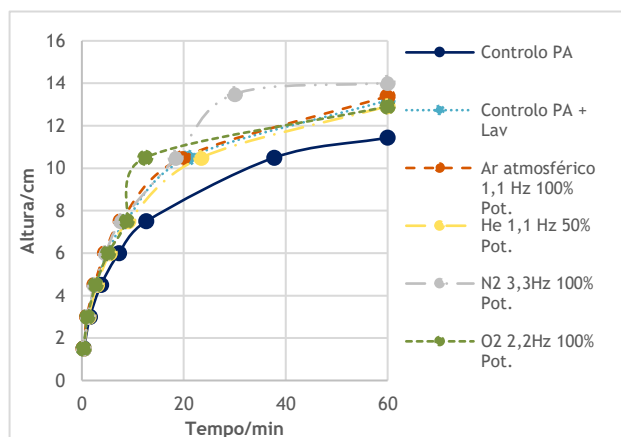


Figura 23 - Altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos PA controlo, lavado com detergente e tratados com as melhores condições selecionadas para cada gás.

Ao analisar-se a Figura 22 e 23, constatou-se mais uma vez que todas as amostras apresentaram um comportamento melhor que o controlo de PA, comprovando que o pré-tratamento por plasma atmosférico e a pré-lavagem conferem características hidrofílicas à superfície das amostras através da limpeza das mesmas.

Ao compararem-se os dois pré-tratamentos, observou-se que todas as amostras tratadas com plasma apresentaram um comportamento semelhante ao controlo de PA lavado com detergente. Trata-se de um ponto positivo, pois verifica-se a potencialidade da substituição de métodos convencionais como o analisado, que exigem um consumo desnecessário de água, consumo de produtos químicos levando à formação de efluentes líquidos tóxicos, por uma tecnologia com menor impacto ambiental, sendo uma tecnologia seca, limpa e sustentável. Além disso, também se verificou que as alturas obtidas nas amostras ao fim de 1 hora não são muito distintas entre os diferentes gases, contudo observa-se na Figura 23 que a amostra pré-tratada com o gás He apresentou a subida da água mais lenta enquanto as pré-tratadas com os gases N_2 e O_2 comportaram-se de forma mais rápida, ainda que o tratamento com gás N_2 apresente um desvio-padrão significativo. Adicionalmente, verificou-se que o comportamento do tratamento com ar atmosférico é muito idêntico ao do controlo de PA lavado, o que é outro ponto positivo no momento da implementação desta tecnologia à escala industrial, uma vez que o ar atmosférico seria o gás ideal a utilizar por se tratar do gás mais económico.

4.1.5 Wicking Test: Teste de Estabilidade

Quanto à análise da estabilidade do pré-tratamento por plasma, realizou-se novamente o método do *Wicking Test* após as amostras pré-tratadas estarem armazenadas durante 7 dias, para averiguar a molhabilidade das amostras após este período. Os resultados referentes a esta análise apresentam-se na Figura 24 bem como os que se obtiveram antes do armazenamento.

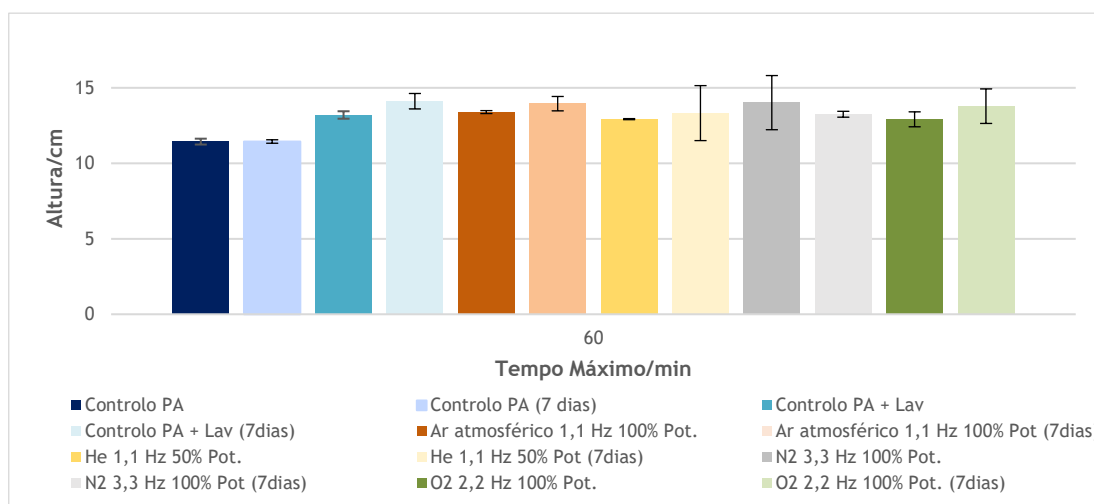


Figura 24 - Altura máxima atingida pela água após 1 hora para as melhores condições selecionadas para cada gás antes e após armazenamento de 7 dias.

Observou-se que em todas as amostras houve um ligeiro aumento da altura da água após o armazenamento, inclusive no controlo de PA lavado. Ainda assim, é possível afirmar que as amostras não perderam as propriedades hidrofílicas que o plasma lhes tinha conferido, confirmando que o pré-tratamento se manteve estável durante, pelo menos, 7 dias. No entanto, seria interessante no futuro fazer o mesmo estudo, mas num período mais alargado.

4.2 Biocoloração da Poliamida

A biocoloração foi executada a partir de um corante natural, obtido da casca de cebola, na amostra controlo de PA e nas amostras pré-tratadas nas condições previamente selecionadas, com o objetivo de se verificar se o pré-tratamento tem influência na ligação do corante. Analisaram-se também dois métodos para explorar a influência do pré-tratamento por plasma na resistência da biocoloração, após o têxtil ser exposto a um ciclo de lavagem e à luz solar.

4.2.1 Avaliação da Cor das Amostras

Na Tabela 5, observa-se as amostras tingidas antes da lavagem e após um ciclo de lavagem, para permitir uma melhor comparação de tonalidades e verificar se existem diferenças significativas visíveis entre elas.

Tabela 5 - Amostras tingidas e amostras tingidas após um ciclo de lavagem.

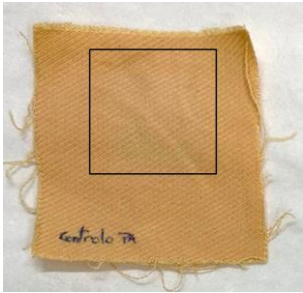
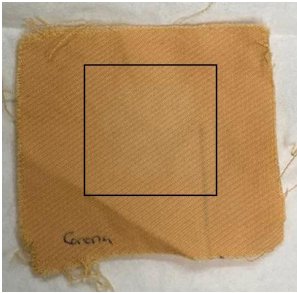
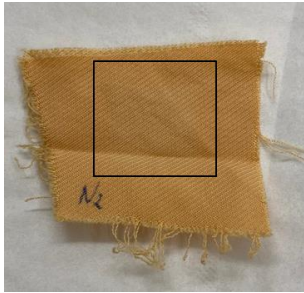
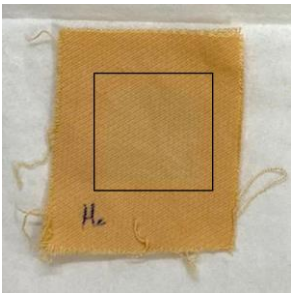
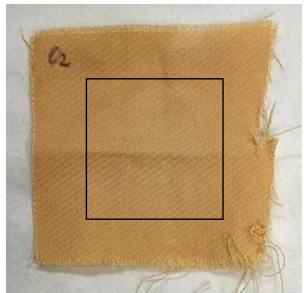
	Controlo PA	Ar atmosférico	Azoto	Hélio	Oxigénio
Sem Lavagem					
Com 1 Ciclo de Lavagem					

Depois de se submeter todas as amostras tingidas a um ciclo de lavagem e estas terem secado à temperatura ambiente, não se verificou visualmente variações significativas em termos de tonalidade, sendo o tingimento com o corante de casca de cebola no substrato de PA eficaz e resistente a 1 ciclo de lavagem. Segundo um estudo, a PA contém ligações amida na sua estrutura química e forma assim ligações de hidrogénio com alguns corantes naturais tais como os obtidos a partir de casca de cebola, açafrão, eucalipto, entre outros [31].

No entanto, observou-se que não houve diferenças entre as amostras pré-tratadas e o controlo que não sofreu qualquer tratamento, indicando que o pré-tratamento por plasma não apresentou nenhuma influência na coloração nem na resistência à lavagem. Mais ciclos de lavagem deviam ser efetuados para averiguar melhor a influência do tratamento plasmático.

Já as amostras tingidas não apresentaram o mesmo comportamento quando expostas à luz solar durante 3 dias, apresentando-se na Tabela 6 as alterações que se verificaram. De realçar que o quadrado nas imagens representa a zona do tecido exposta.

Tabela 6 - Amostras tingidas após 3 dias de exposição à luz solar.

Exposição Solar	Controlo PA	Ar atmosférico	Azoto
			
	Hélio		Oxigénio
			

Sabe-se que a maioria dos corantes naturais tem pouca estabilidade à luz comparativamente com os corantes sintéticos [51]. Isto verificou-se para o corante à base de casca de cebola nas amostras de PA, face à descoloração do tecido na zona que teve exposta à luz solar, sendo visível a ligeira diferença de tonalidade entre a zona exposta e a não-exposta. Além disso, constatou-se que o tratamento por plasma não apresentou influência na solidez à luz solar de todas as amostras uma vez que as amostras pré-tratadas com os diferentes gases apresentaram o mesmo comportamento que o controlo de PA que não sofreu qualquer tipo de tratamento.

4.2.2 Atividade Antioxidante

A análise da atividade antioxidante foi efetuada para todas as amostras tingidas sem lavagem e com 1 ciclo de lavagem para aferir se o tingimento com o extrato obtido da casca de cebola proporcionou às amostras têxteis propriedades antioxidantes e em caso afirmativo, averiguar a influência do pré-tratamento por plasma nas amostras.

Quando se iniciou o procedimento do método ABTS, verificou-se visualmente as diferenças a nível de cor entre o controlo PA sem tingimento, que não possuía atividade antioxidante, e por isso apresentava tonalidade azul idêntica à da solução ABTS de trabalho, e a amostra que foi tingida que se apresentava incolor, demonstrando que o radical ABTS reagiu com os possíveis compostos antioxidantes presentes na amostra (Figura 25).

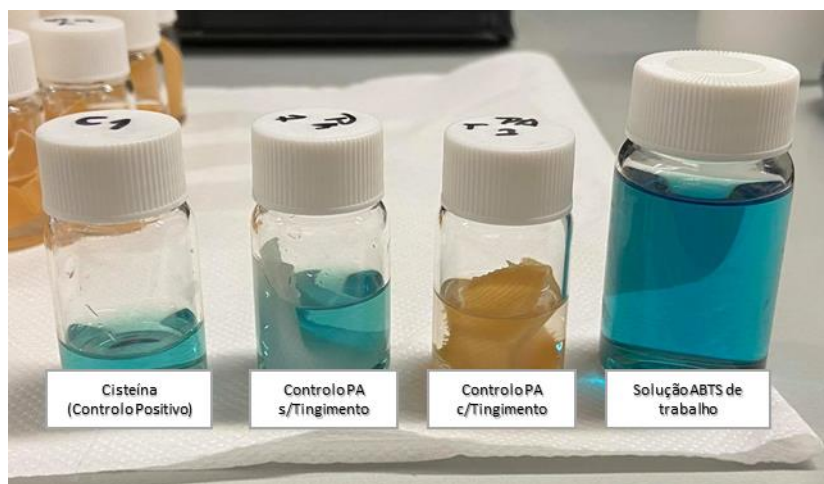


Figura 25 - Diferenças de cor e de tonalidades nas soluções ABTS de trabalho.

Relativamente aos resultados que se obtiveram (Figura 26), verificou-se que todas as amostras de PA tingidas sem lavagem aumentaram a sua % de atividade antioxidante (AA) comparativamente com o controlo PA sem tingimento, este aumento significativo deve-se à quercetina presente na casca de cebola que atribui a funcionalidade antioxidante.

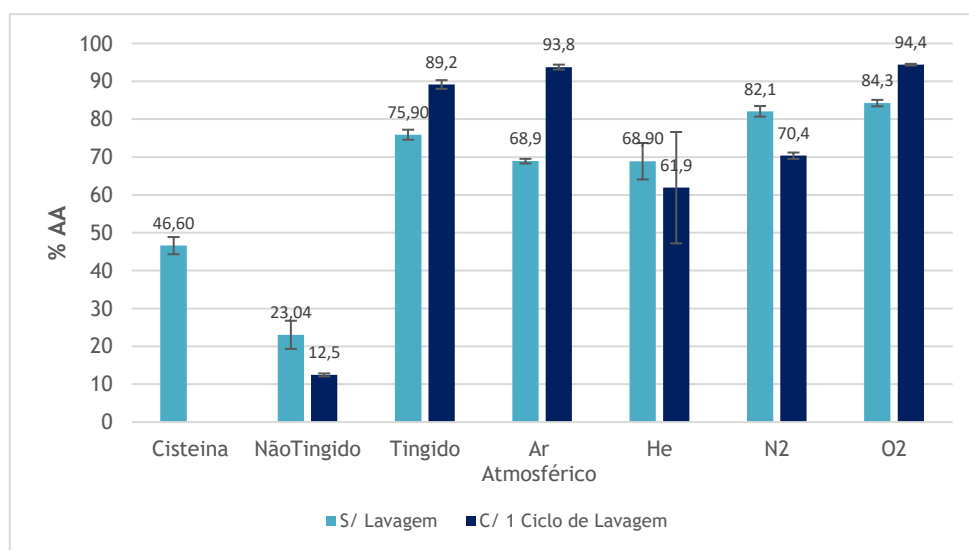


Figura 26 - Percentagem da atividade antioxidante, determinada pelo método ABTS, para cada uma das amostras analisadas.

Contudo, as amostras de PA que foram submetidas a 1 ciclo de lavagem apresentaram algumas variações entre os gases utilizados no pré-tratamento, tal como o controlo de PA tingido e as amostras pré-tratadas com ar atmosférico e O₂, que demonstraram um aumento da % AA. Isto pode ser justificado pelo facto de a lavagem na máquina permitir a remoção de determinadas impurezas, provenientes da biocoloração (que não é totalmente uniforme para todas as amostras), e que poderiam estar a interferir na reação entre o radical ABTS e os compostos antioxidantes. Assim sendo, após a remoção dessas impurezas, ocorre a reação total entre os respetivos intervenientes levando a um aumento da % AA. Além disso, verificou-se também que

as amostras tratadas com o ar atmosférico e o O_2 foram as que apresentaram maiores valores de % AA comparativamente com o controlo PA, devendo-se aos grupos reativos que contêm oxigénio que se incorporaram na superfície destas amostras após o pré-tratamento por plasma, permitindo possivelmente uma melhor adesão dos compostos antioxidantes à superfície das respetivas amostras.

Não se observou o mesmo comportamento para as amostras tingidas e pré-tratadas com os gases He e N_2 , demonstrando que o pré-tratamento com estes gases podem não ser favoráveis ao tingimento de casca de cebola, no substrato de PA. Devido à enorme variedade de compostos presentes na casca de cebola, torna-se complicado aferir a ligação entre esses compostos e as amostras tratadas usando He e N_2 , sendo necessário determinar especificamente quais os compostos presentes na casca de cebola para ser possível determinar a razão pelo qual estes gases não apresentaram o mesmo comportamento que os restantes. Além disso, este comportamento também pode dever-se a outros fatores como o facto de o tingimento ser executado à escala laboratorial e, como tal, é distinto do processo efetuado à escala piloto ou escala industrial, que possibilitaria um tingimento mais homogéneo. Pode dever-se também, tal como se mencionou anteriormente, à heterogeneidade da casca de cebola que é um produto natural e por essa razão apresenta diversos fatores que têm influência na sua composição química como condições ambientais na produção, metodologia da prática agronómica, fase de maturação e duração do armazenamento deste produto [52].

Em suma, e para 1 ciclo de lavagem, o tratamento plasmático não parece ter influência na solidez da atividade antioxidante, uma vez que as amostras tratadas com ar atmosférico e O_2 tiveram um desempenho ligeiramente melhor, mas muito próximo da amostra tingida sem qualquer pré-tratamento. Assim, mais ciclos de lavagem deviam ser efetuados para averiguar melhor a influência do tratamento plasmático.

4.3 Revestimento Anfifóbico da Poliamida

O revestimento anfifóbico na poliamida consistiu na aplicação de um agente repelente tal como descrito no subcapítulo 3.5. Para aferir a repelência que o tecido de PA adquiriu após esta funcionalização procedeu-se ao teste da gota, que permitiu definir o grau de repelência quer à água quer ao óleo. Além disso, submeteu-se as amostras de PA também a 1 ciclo de lavagem para verificar a influência do pré-tratamento por plasma na ancoragem do revestimento anfifóbico. Na Tabela 7, apresentam-se os resultados obtidos no teste da gota.

Tabela 7 - Resultados referentes ao grau de repelência à água e ao óleo adquirido para cada amostra em estudo.

Amostra	Grau de Repelência à Água ¹	Grau de Repelência ao Óleo ²
Controlo PA	-	-
Controlo PA + Spray	3	1
Controlo PA + Spray + Lav.	3	—
Controlo Lavado+ Spray	3	1
Controlo Lavado+ Spray+Lav.	4	—
Ar atmosférico + Spray	4	3
Ar atmosférico + Spray + Lav.	3	1
He + Spray	4	4
He + Spray + Lav.	4	2
N ₂ + Spray	4	4
N ₂ + Spray + Lav.	4	2
O ₂ + Spray	4	4
O ₂ + Spray + Lav.	3	2

¹Avaliado segundo a norma ISO 23232²Avaliado segundo a norma ISO 14419

De um modo geral, observou-se que amostras pré-tratadas com os gases He e N₂ apresentaram um grau de repelência maior que o controlo PA e o controlo PA lavado, antes e após 1 ciclo de lavagem, ainda que a nível do óleo apresentaram uma redução na sua repelência, mas continuaram a ter melhor desempenho que os dois controlos antes e após lavagem. As amostras tratadas com plasma obtido a partir do ar atmosférico e O₂ também apresentaram melhor grau de repelência à água e ao óleo que os controlos sem ciclo de lavagem, no entanto, quando essas amostras foram lavadas perderam essas características de repelência apresentando um comportamento igual aos controlos. Por isso, neste ensaio, o pré-tratamento por plasma nestes gases não apresentou influência na ancoragem do revestimento, à exceção da repelência ao óleo no gás O₂.

Segundo [53], que efetuou uma análise do pré-tratamento por plasma com o gás He e uma mistura de 99% He/1% O₂, também verificou um melhor desempenho para o gás com 100% He. A introdução de O₂ na mistura levou a uma maior geração de radicais com oxigénio na superfície da amostra, e verificaram que a introdução desses radicais não apresentou qualquer efeito positivo durante a polimerização (fixação do revestimento).

Seria necessário executar mais ensaios para averiguar se os resultados obtidos seriam reprodutíveis. Contudo, verificou-se diferenças a nível da repelência entre o controlo e as amostras pré-tratadas por plasma, mostrando que este pré-tratamento, para esta funcionalidade, é uma tecnologia promissora.

4.4 Avaliação das Melhores Condições do Pré-tratamento Plasmático no Polipropileno

Submeteu-se as amostras de PP às condições de pré-tratamento por plasma descritas na Tabela 1 no subcapítulo 3.2. Após este tratamento, mediram-se os ângulos de contacto para os 2 líquidos e determinou-se a energia de superfície polar, dispersiva e total de cada amostra, constatando-se que todas as amostras, em comparação com o controlo, apresentaram maior hidrofiliabilidade à menor velocidade (1,1 Hz) e maior potência (15 kW, 100%) independentemente do gás utilizado. Não se verificaram variações significativas a nível de energia de superfície polar e total à velocidade 2,2 e 3,3 Hz, além disso, a componente dispersiva manteve-se praticamente estável independentemente da velocidade e potência implementada quer a nível de ângulos de contacto quer a nível de energia de superfície.

Contudo, à menor velocidade com 50% de potência, verificou-se que nas amostras tratadas com os diferentes gases ocorreu o aumento de cerca do dobro da energia de superfície polar relativamente a quando se operou à máxima potência (Tabela 11 e 12, Apêndice C). Este aumento da componente polar permite a melhoria de hidrofiliabilidade da superfície de PP, que se deve à alteração da superfície de PP através da introdução de grupos funcionais hidrofílicos que se traduz num conseqüente decréscimo do ângulo de contacto da água tal como se pode observar nas figuras presentes no apêndice C.1 e C.2 [49]. Quando ocorre um aumento da energia de superfície no substrato, isto significa que as forças de atração entre o líquido e o substrato aumentam relativamente às forças de atração entre as moléculas do líquido e, por essa razão, o seu ângulo de contacto entre a superfície e o líquido diminui, podendo mesmo ocorrer o espalhamento na superfície [49].

Posto isto, elegeu-se novamente o pré-tratamento para a velocidade 1,1 e 3,3 Hz para os 4 gases à potência máxima com o intuito de averiguar a influência da velocidade na estabilidade do tratamento por plasma após as amostras pré-tratadas estarem armazenadas durante 7 dias. Selecionou-se a potência máxima por se ter obtido melhores resultados a nível de energia de superfície do PP mas também porque a utilização de uma potência baixa pode não criar uma densidade elevada de iões com energia superior à energia de ligação de C-H e por isso, não ser possível gerar radicais sobre a superfície de PP [54].

Na Figura 27 é possível observar a representação gráfica da energia de superfície obtida para as amostras tratadas com ar atmosférico bem como a fração de energia de superfície correspondente à componente polar e dispersiva, antes e após o armazenamento de 7 dias.

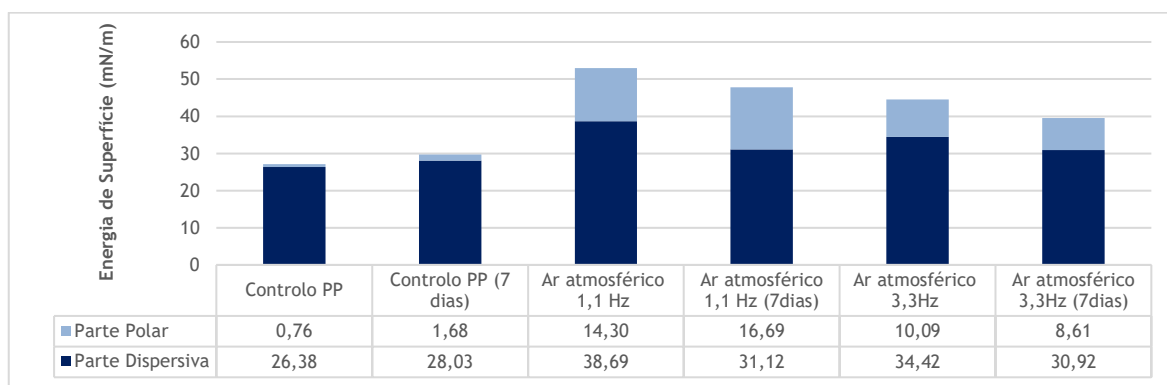


Figura 27 - Representação gráfica da energia de superfície (polar e dispersiva) para as amostras tratadas com ar atmosférico à velocidade 1,1 Hz e 3,3 Hz e 100% potência, antes e após o teste de estabilidade.

Verificou-se que, antes do armazenamento, houve um aumento de energia de superfície para ambas as componentes polar e dispersiva nas duas velocidades em estudo comparativamente com o controlo PP, o que era o expectável uma vez que o pré-tratamento por plasma promove alterações químicas e morfológicas na superfície como incorporação de grupos funcionais polares na superfície e rugosidade da superfície. Contudo, observa-se que a energia de superfície da componente polar é maior para a velocidade 1,1 Hz, que pode dever-se ao facto de à menor velocidade estar associado um tempo de tratamento maior e, portanto, ocorrer uma maior incorporação de grupos polares, radicais livres, cargas elétricas face ao maior período de tempo em contacto com o plasma, verificando-se, portanto, um decréscimo do ângulo de contacto da água.

Ainda assim, é notório que a componente dispersiva é a que apresenta maior contribuição para a energia de superfície total para as condições analisadas, observando-se este comportamento em todos os gases. Isso pode ser justificado por a componente dispersiva estar relacionada com interações físicas, interações essas que estão diretamente relacionadas com as forças de Van der Waals pelo que, quando a superfície da amostra de PP é submetida ao tratamento por plasma vai formar uma estrutura de *crosslinking*, que diminuirá a orientação molecular de PP, permitindo o aumento da interação dispersiva (interação dipolo induzido-dipolo induzido) entre o líquido não-polar e a superfície de PP [55], [56].

Além disso, também se constatou que o tratamento por plasma usando ar atmosférico foi o que apresentou menor decréscimo inicial de ângulo de contacto da água, tendo apresentado um decréscimo de 98,65° (controlo PP) para 57,32° a 1,1 Hz e para 68,79° a 3,3 Hz (Figura 51, Apêndice C.3) e após os 7 dias, verificou-se um aumento de 57,32° para 58,86° a 1,1 Hz e de 68,79° para 72,88° a 3,3 Hz (Figura 51, Apêndice C.3). Assim sendo, verificou-se que não ocorreram variações significativas após os 7 dias, sendo possível averiguar que após o período estipulado, o ângulo de contacto da água aumentou ligeiramente e a energia de superfície diminuiu.

A utilização do gás N_2 no pré-tratamento da amostra de PP apresentou um comportamento similar ao ar atmosférico antes do armazenamento, no entanto apresentou uma fração polar 1,4 vezes maior que a fração polar obtida pelo ar atmosférico e, além disso, apresentou estabilidade do pré-tratamento após os 7 dias, uma vez que não apresenta decréscimos significativos da energia de superfície correspondente à componente polar à velocidade 1,1 Hz. A amostra pré-tratada com este gás apresentou a maior redução de ângulo de contacto da água a 1,1 Hz logo após o tratamento, passando de $98,65^\circ$ para $51,90^\circ$ (Figura 53, Apêndice C.3), justificando assim o aumento da energia de superfície que se observa na Figura 28 entre o controlo e a amostra pré-tratada, tornando assim uma superfície que possui energia de superfície reduzida (caráter hidrofóbico), numa superfície com maior energia de superfície e, portanto, com melhores características hidrofílicas, uma vez que apresentou um ângulo de contacto inferior a 90° .

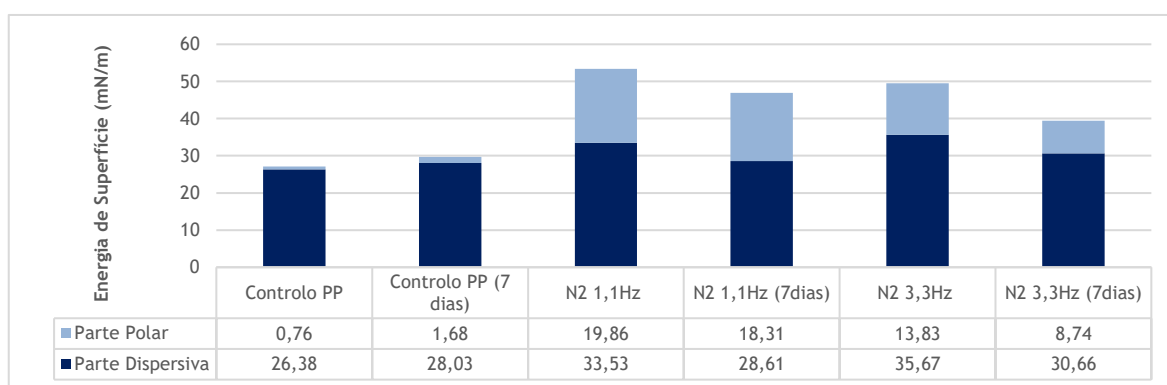


Figura 28 - Representação gráfica da energia de superfície (polar e dispersiva) para as amostras tratadas com gás N_2 à velocidade 1,1 Hz e 3,3 Hz e 100% potência, antes e após o teste de estabilidade.

As amostras pré-tratadas com gás He foram das que apresentaram maior estabilidade à velocidade de 3,3 Hz em ambas as componentes da energia de superfície tal como se pode observar na Figura 29 comparativamente com as amostras pré-tratadas com os restantes gases. Relativamente à componente polar, o pré-tratamento com o gás He apresentou um comportamento similar ao gás N_2 à menor velocidade antes e após o armazenamento dos 7 dias, apresentando uma redução de energia de superfície polar de 1 mN/m. Enquanto amostra pré-tratada a 3,3 Hz com gás He apresentou um ligeiro aumento da energia de superfície polar de 0,14 mN/m. Considerou-se que o pré-tratamento realizado com o gás He foi o que apresentou maior estabilidade ao longo dos 7 dias em ambas as velocidades.

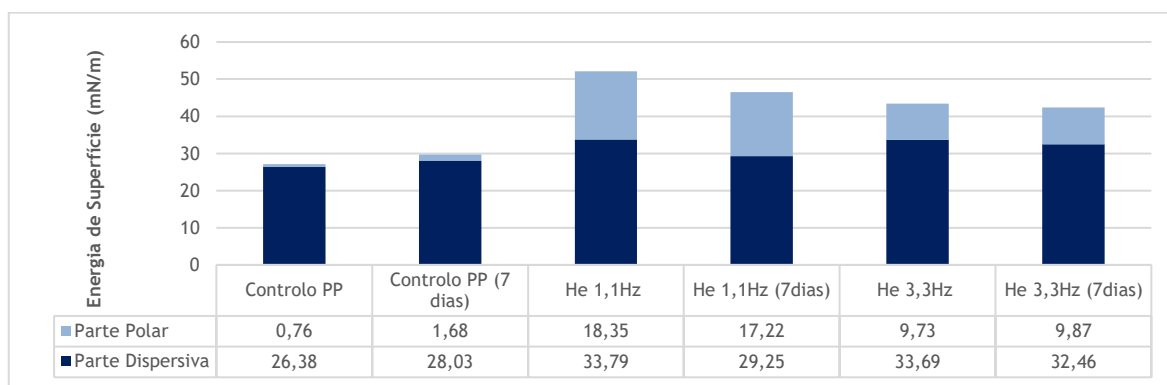


Figura 29 - Representação gráfica da energia de superfície (polar e dispersiva) para a amostra tratada com gás He à velocidade 1,1 Hz e 3,3 Hz e 100% potência, antes e após o teste de estabilidade.

Por fim, a utilização do gás O_2 (Figura 30) foi o que permitiu a obtenção da maior energia de superfície total e também a que obteve maior fração polar que é o pretendido quando se executa um pré-tratamento por plasma num polímero apolar como o PP, uma vez que a componente polar está relacionada com as interações químicas que ocorrem a nível molecular na superfície, mais especificamente com as ligações polares que a superfície pode fornecer ao líquido [55]. Assim sendo, se a energia de superfície correspondente à componente polar aumentou, tal poderá significar um aumento de grupos funcionais polares na superfície do PP, possibilitando a transformação de um substrato de carácter hidrofóbico num mais hidrofílico. Além disso, foi o plasma obtido a partir do gás O_2 que apresentou a maior redução de energia de superfície polar e total, reduzindo cerca de 6 e 11 mN/m à velocidade 1,1 Hz e após 7 dias, podendo ser justificada por este plasma ser o mais reativo e permitir uma maior incorporação de grupos funcionais polares que contêm o átomo de oxigénio, tais como OH^- , $COOH^-$, $C=O$, como se comprovou também nos diversos estudos já executados com este gás e no substrato de PP [55], [57], [58].

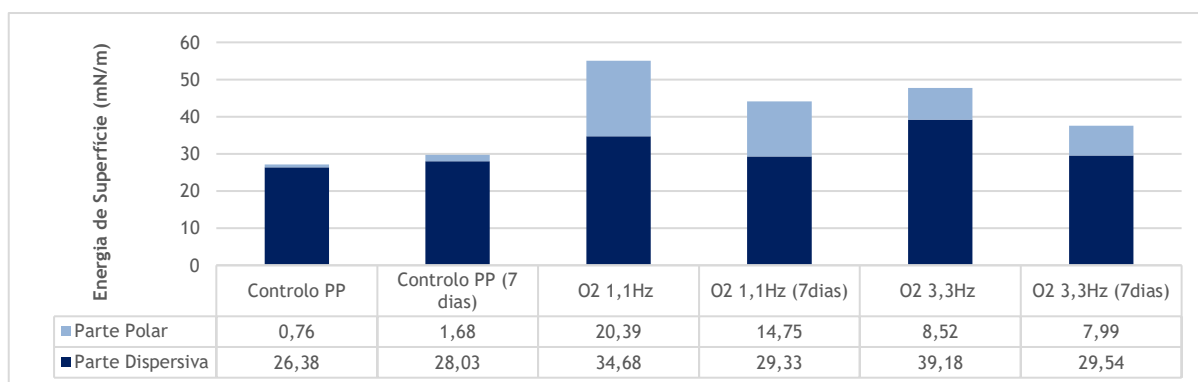


Figura 30 - Representação gráfica da energia de superfície (polar e dispersiva) para a amostra tratada com gás O_2 à velocidade 1,1 Hz e 3,3 Hz e 100% potência, antes e após o teste de estabilidade.

Após a análise e comparação dos resultados obtidos no teste de estabilidade, constatou-se que a melhor condição de pré-tratamento com os diferentes gases a utilizar foi à menor velocidade (1,1 Hz) uma vez que foi nesta condição que se obtiveram melhores e maiores valores de energia

de superfície, especialmente, na componente polar. Posto isto, realizou-se uma funcionalização em amostras pré-tratadas nos diferentes gases a 1,1 Hz e 15 kW.

4.5 Revestimento Anfifóbico do Polipropileno

4.5.1 Análise por Microscópio Ótico

Após a aplicação do revestimento anfifóbico por *spray* (descrito no subcapítulo 3.8) na superfície das amostras de PP, recorreu-se à análise por microscópio ótico para aferir a existência de diferenças no espalhamento do revestimento entre o controlo, que não teve qualquer tratamento, e as amostras que foram tratadas pela tecnologia plasma. Nas seguintes figuras, apresentam-se as imagens obtidas para o controlo PP sem e com revestimento e para as amostras pré-tratadas com os diferentes gases à velocidade 1,1 Hz e 100% potência.

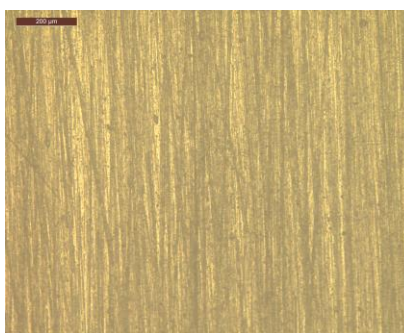


Figura 31 - Controlo PP sem revestimento por spray (amplitude de 50x).

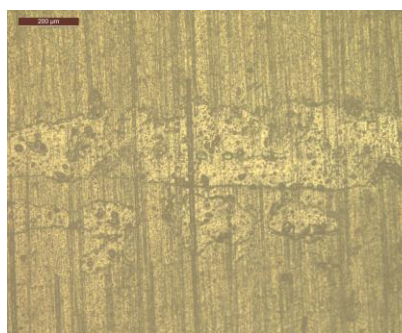


Figura 32 - Controlo PP com revestimento por spray (amplitude 50x).

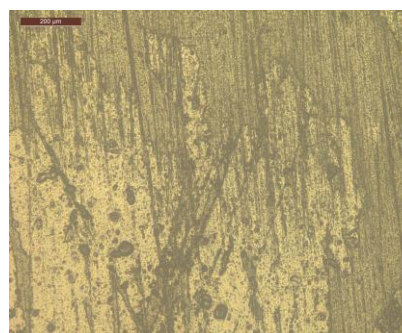


Figura 33 - Amostra PP pré-tratada com ar atmosférico (amplitude 50x).

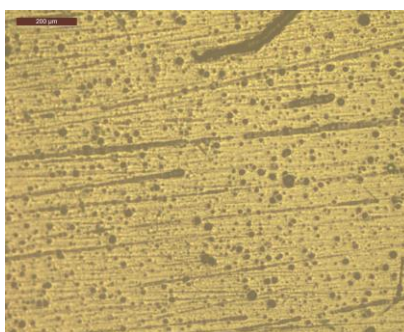


Figura 34 - Amostra PP pré-tratada com gás N₂ (amplitude 50x).

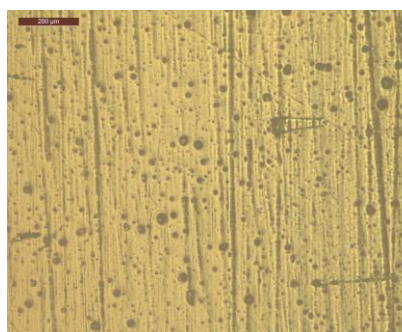


Figura 35 - Amostra PP pré-tratada com gás He (amplitude 50x).

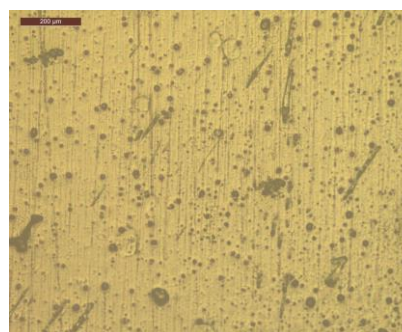


Figura 36 - Amostra PP pré-tratada com gás O₂ (amplitude 50x).

Ao comparar-se a Figura 31 e a Figura 32, é possível verificar uma pequena zona com revestimento no controlo de PP, contudo esta amostra apresenta um espalhamento pouco uniforme uma vez que se observa zonas com a mesma morfologia que o controlo PP sem revestimento, mostrando que a formulação não foi espalhada por toda a amostra. O mesmo não se observa nas amostras pré-tratadas por plasma (Figura 34, 35 e 36), à exceção do ar atmosférico (Figura 33), que apresentam um bom espalhamento do revestimento e uma textura

diferente do controlo sem e com revestimento. Contudo, as amostras tratadas com o gás He e N₂ apresentam algumas riscas acentuadas e uma maior quantidade de gotículas, o que significa que não ocorreu um espalhamento total da formulação repelente aplicada, podendo dever-se ao facto da aplicação desta funcionalização não ser uniforme. Posto isto, e tendo em vista as diferenças de morfologia entre as amostras, pode constatar-se que a amostra pré-tratada com o gás O₂ aparentou ter o melhor espalhamento uma vez que apresenta gotículas de menores dimensões e em menores quantidades e não apresenta riscas tão acentuadas como as amostras pré-tratadas com o gás He e N₂.

4.5.2 Teste da Gota e Teste da Adesão

Tal como se descreveu no subcapítulo 3.8, efetuou-se o teste da gota e adesão para aferir a influência do tratamento por plasma e também verificar se houve melhoria de performance da repelência das amostras comparativamente com o controlo e se o plasma teve algum impacto na adesão da formulação ao PP. Na Tabela 8 apresentam-se os resultados obtidos para ambos os testes realizados.

Tabela 8 - Resultados obtidos para o teste da gota e teste de adesão nas amostras revestidas por spray.

	Avaliação da Repelência		Teste de Adesão ³
	Grau de Repelência à Água ¹	Grau de Repelência ao Óleo ²	
Controlo PP	3	2	1B
Ar atmosférico	4	2	2B
Azoto	4	2	2B
Hélio	3	1	1B
Oxigénio	3	2	1B

¹Avaliado segundo a norma ISO 23232

²Avaliado segundo a norma ISO 14419

³Avaliado segundo o método D3359

Os resultados obtidos para as amostras não apresentaram grandes diferenças a nível de repelência comparativamente ao controlo, principalmente para o óleo, onde se verificou que não houve melhoria em nenhuma amostra pré-tratada por plasma. Contudo, é possível considerar com base unicamente neste ensaio, que os plasmas obtidos a partir do ar atmosférico e do N₂ apresentaram melhores resultados não só a nível de repelência para a água, mas também a nível de adesão do revestimento aplicado. Sabe-se que a adesão ocorre quando a formulação a aplicar molha a superfície do substrato, pelo que os conceitos de adesão e molhabilidade se relacionam entre si [59]. Com base nesta relação, consegue-se averiguar que à exceção do gás O₂, o gás N₂ foi o segundo gás que apresentou melhores valores não só a nível de energia de superfície total e polar, mas também apresentou uma boa estabilidade a nível do pré-tratamento pois apresentou uma variação de energia de superfície polar e total, de aproximadamente de 2 e 6 mN/m, respetivamente. Assim, verificou-se que a utilização do gás N₂ apresentou o melhor comportamento na funcionalidade de hidrofiliidade e no revestimento anfifóbico por spray.

5 Conclusões

Devido aos problemas ambientais que atualmente se vivencia, é urgente apurar novas metodologias que diminuam estes impactos, que se devem muito ao setor industrial. Assim, a tecnologia plasma surge como uma das alternativas para a redução da criação desmedida de efluentes líquidos altamente poluentes provenientes do tratamento de superfícies têxteis e poliméricas.

Relativamente ao substrato têxtil estudado no decorrer da presente dissertação, a PA, averiguou-se que as técnicas de caracterização mais adequadas a utilizar na avaliação do pré-tratamento plasmático foram o *wicking test*, no que toca à molhabilidade, e a microscopia ótica, na questão da morfologia. Verificou-se que o ar atmosférico foi o gás de trabalho que apresentou melhores resultados quer a nível de molhabilidade quer a nível de alterações morfológicas, onde não se verificou quaisquer danos na superfície da PA. De um modo geral, o substrato de PA apresentou menos danos após o tratamento por plasma, pois só em 5 das 24 condições analisadas é que ocorreu o aparecimento de furos nas amostras têxteis. Além disso, o pré-tratamento por plasma demonstrou estabilidade durante 7 dias, não havendo perda das propriedades de molhabilidade, independentemente do gás utilizado. Também foi demonstrado que o pré-tratamento por plasma é uma alternativa a tecnologias convencionais húmidas como se verificou para uma pré-lavagem com detergente em que se obteve um comportamento similar entre as amostras pré-tratadas por plasma e a amostra pré-lavada com detergente.

No que diz respeito às funcionalidades, e primeiramente à biocoloração, a análise das amostras tingidas com extrato de casca de cebola demonstrou que o substrato de PA tem capacidade de fixação do pigmento em todas as amostras, mesmo após 1 ciclo de lavagem. Contudo, averiguou-se que o tratamento por plasma não demonstrou influência na fixação da cor após 1 ciclo de lavagem e exposição à luz solar, pois as amostras tingidas pré-tratadas com os diferentes gases apresentaram um comportamento similar ao controlo de PA que não teve qualquer tipo de tratamento. Face à presença de quercetina, um composto fenólico presente na casca de cebola, realizou-se um estudo para determinar a atividade antioxidante nas amostras tingidas. Este estudo constatou que a utilização do gás O₂ no pré-tratamento contribuiu para a obtenção de maior percentagem de atividade antioxidante, antes e após 1 ciclo de lavagem. Ainda assim, o pré-tratamento por plasma parece não ter muita influência, pelo menos após 1 ciclo de lavagem, na fixação do composto funcional, uma vez que os resultados estavam próximos dos da amostra tingida sem qualquer pré-tratamento.

A aplicação por *spray* de um revestimento anfifóbico no substrato de PA apresentou melhoria no grau de repelência em todas as amostras. Contudo, as amostras pré-tratadas com ar

atmosférico e O₂ apresentaram o mesmo comportamento que o controlo, após 1 ciclo de lavagem a nível de repelência à água, tendo neste ensaio demonstrando que o pré-tratamento não teve influência na ancoragem do revestimento para estes 2 gases. Os pré-tratamentos com os gases He e N₂ foram os que apresentaram maior grau de repelência à água e óleo, antes e após 1 ciclo de lavagem, comparativamente com o controlo, revelando que o pré-tratamento por plasma foi promissor para esta funcionalidade.

Relativamente às técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as alterações após o pré-tratamento do substrato de PP, procedeu-se à medição de ângulos de contacto e determinação da energia de superfície tendo-se constatado que todos os gases apresentaram uma redução do ângulo de contacto e consequentemente um aumento de energia de superfície total e polar em comparação com o controlo. O pré-tratamento com O₂ foi o que apresentou maior energia de superfície correspondente à componente polar, devido a uma maior incorporação de grupos polares reativos na superfície e, assim, aumentando a hidrofiliidade na superfície. Contudo, este pré-tratamento apresentou-se menos estável após os 7 dias de armazenamento, em comparação com os pré-tratamentos usando os restantes gases, pois teve a maior redução de energia de superfície polar. Por essa razão, o pré-tratamento com N₂ apresentou os melhores resultados a nível de hidrofiliidade e estabilidade de tratamento, tendo-se comprovado que esta condição adquiriu também o melhor grau de repelência à água e óleo e a melhor performance de adesão, indicando que a formulação repelente aplicada se espalhou adequadamente na superfície e, por isso, permitiu a obtenção da melhor adesão do revestimento à superfície de PP.

A título conclusivo, foi possível demonstrar a potencialidade da tecnologia plasma como pré-tratamento para ambos os substratos de PA e PP. Verificando-se que a PA é passível de adquirir melhores características hidrofílicas, melhores propriedades antioxidantes a partir da biocoloração nas amostras pré-tratadas com plasma obtido a partir do ar atmosférico e gás O₂, e ainda adquirir melhores resultados de repelência à água e óleo nas amostras pré-tratadas com plasma obtido a partir dos gases He e N₂. Face ao substrato de PP, demonstrou-se a viabilidade da tecnologia plasma em tornar este polímero de carácter hidrofóbico num polímero com melhor hidrofiliidade, podendo assim facilitar a adesão de um revestimento tal como se observou para a amostra pré-tratada com o gás N₂.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Um dos objetivos desta dissertação foi adquirir conhecimentos mais detalhados acerca do equipamento na realização de pré-tratamentos por plasma em substratos distintos. A pesquisa mais aprofundada acerca dos tipos de plasma e dos vários acabamentos que poderiam ser alcançados através desta tecnologia demonstrou o potencial da mesma. Além disso, procedeu-se à seleção das técnicas de caracterização mais adequadas a implementar na avaliação dos pré-tratamentos realizados nos substratos. Conclui-se que o *wicking test* e a microscopia ótica forneciam informações importantes acerca das propriedades novas conferidas e da sua morfologia no substrato de PA. Os pré-tratamentos executados no substrato PP foram analisados através da medição de ângulos de contacto e energia de superfície. Por fim, pretendeu-se averiguar as melhores condições a implementar no pré-tratamento por plasma atmosférico nos substratos de PA e de PP para posterior funcionalização.

6.2 Sugestões de Trabalho Futuro

É importante o conhecimento químico das superfícies pois permite uma melhor compreensão dos fenómenos ocorridos durante os pré-tratamentos, pelo que, num trabalho futuro, sugeria que se procedesse à análise química para identificar os grupos polares e hidrofílicos possivelmente incorporados na superfície de ambos os substratos após o pré-tratamento por plasma.

Além disto, era interessante recorrer também a uma análise química dos compostos antioxidantes presentes no corante natural, obtido da casca de cebola, para ser possível averiguar o porquê de determinados gases não serem favoráveis para determinados acabamentos, como por exemplo, uma biocoloração. Também era importante executar no método de ABTS um estudo para mais ciclos de lavagem e averiguar melhor o potencial do plasma atmosférico na aquisição de propriedades antioxidantes através da biocoloração.

Para ambos os substratos, PA e PP, seria interessante executar o teste de estabilidade para vários períodos de tempo e mais alargados como 1 mês, 3 meses, 6 meses.

Adicionalmente, seria importante também proceder à repetição de funcionalizações nas condições de pré-tratamento selecionadas para averiguar se os resultados obtidos são efetivamente reproduzíveis.

6.3 Apreciação Final

Realizaram-se todos os objetivos propostos, pelo que este trabalho foi realizado com sucesso, independentemente de os resultados não serem sempre tão favoráveis quanto o desejável.

Esta experiência contribuiu para o enriquecimento não só dos meus conhecimentos científicos, mas também para melhorar as minhas capacidades de trabalho em laboratório, tendo estado em contacto com técnicas de caracterização e metodologias que nunca tinha tido experienciado, tais como a tecnologia plasma, o tensiómetro, o processo de um tingimento bem como a extração de um corante natural, o método ABTS para a determinação da atividade antioxidante, entre outros.

Posto isto, esta experiência mostrou-me como a engenharia é uma área em que estamos em constante aprendizagem, tornando assim o nosso trabalho aliciante. Foi sem dúvida uma experiência que marcou pela positiva o meu percurso académico.

Referências

- [1] A. Fridman, "Introduction to Theoretical and Applied Plasma Chemistry," in *Plasma Chemistry*, Cambridge: Cambridge University Press, 2008, pp. 1-11.
- [2] B. Potter, Simeon; Kelley, Michael; Liley, "Plasma state of matter," *Plasma State*, 2020. .
- [3] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas : A review," vol. 61, pp. 2-30, 2006, doi: 10.1016/j.sab.2005.10.003.
- [4] V. Nehra, "Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources," no. 2, pp. 53-68.
- [5] Y. Pan, J. H. Cheng, and D. W. Sun, "Cold Plasma-Mediated Treatments for Shelf Life Extension of Fresh Produce: A Review of Recent Research Developments," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 18, no. 5, pp. 1312-1326, 2019, doi: 10.1111/1541-4337.12474.
- [6] G. Nageswaran and L. Jothi, *Plasma Assisted Polymer Modifications*. Elsevier Inc., 2019.
- [7] B. Marcandalli and C. Riccardi, "Plasma treatments of fibres and textiles," *Plasma Technol. Text. A Vol. Woodhead Publ. Ser. Text.*, pp. 282-300, 2007, doi: 10.1533/9781845692575.2.282.
- [8] P. Murugesan, E. M. V, J. A. Moses, and C. Anandharamakrishnan, "Journal of Environmental Chemical Engineering Water decontamination using non-thermal plasma : Concepts , applications , and prospects," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 5, p. 104377, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104377.
- [9] R. A. Jelil, *A review of low-temperature plasma treatment of textile materials*, vol. 50, no. 18. Springer US, 2015.
- [10] M. C. Ramkumar *et al.*, *Polymer coatings for biocompatibility and reduced nonspecific adsorption*. Elsevier Ltd., 2018.
- [11] M. Shakeri, *Cold plasma coating for protective textiles and clothing*. LTD, 2020.
- [12] R. R. Mather, *Surface modification of textiles by plasma treatments*. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [13] A. Chirokov, A. Gutsol, and A. Fridman, "Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges," *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, no. 2, pp. 487-495, 2005, doi: 10.1351/pac200577020487.
- [14] S. Carreira, "Otimização de um Sistema Plasma para a Modificação de Superfícies," 2015.
- [15] Henniker Plasma, "Plasma technology overview introduction," pp. 1-11, 2010, [Online]. Available: <https://plasmatreatment.co.uk/wp-content/uploads/2016/09/Henniker-Plasma-Technology-Overview.pdf>.
- [16] H. Dave, L. Ledwani, and S. K. Nema, *Nonthermal plasma: A promising green technology to improve environmental performance of textile industries*. Elsevier Ltd., 2018.
- [17] M. J. da S. Machado, "Ativação e Funcionalização de Superfícies Têxteis através de Descargas Plasmáticas," p. 51, 2008.
- [18] T. Homola, J. Matoušek, B. Hergelová, M. Kormunda, L. Y. L. Wu, and M. Černák, "Activation of poly(ethylene terephthalate) surfaces by atmospheric pressure plasma," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 11, pp. 2249-2254, 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.001.
- [19] C. Riccardi *et al.*, "Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by radio frequency air plasma treatment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 211, no. 1-4, pp. 386-397, 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00265-4.
- [20] Q. F. Wei, R. R. Mather, X. Q. Wang, and A. F. Fotheringham, "Functional nanostructures generated by plasma-enhanced modification of polypropylene fibre surfaces," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 20, pp. 5387-5392, 2005, doi: 10.1007/s10853-005-4336-y.
- [21] Q. F. Wei, "Surface characterization of plasma-treated polypropylene fibers," *Mater. Charact.*, vol. 52, no. 3, pp. 231-235, 2004, doi: 10.1016/j.matchar.2004.05.003.
- [22] D. Pappas *et al.*, "Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 7 SPEC. ISS., pp. 4384-4388, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.068.

- [23] C. W. Kan and C. W. M. Yuen, "Effect of atmospheric pressure plasma treatment on wettability and dryability of synthetic textile fibres," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 228, no. SUPPL.1, pp. S607-S610, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.061.
- [24] P. Chaivan, N. Pasaja, D. Boonyawan, P. Suanpoot, and T. Vilaithong, "Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 193, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 356-360, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.144.
- [25] S. K. Hodak, T. Supasai, B. Paosawatyanong, K. Kamlangkla, and V. Pavarajarn, "Enhancement of the hydrophobicity of silk fabrics by SF 6 plasma," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 15, pp. 4744-4749, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.01.110.
- [26] F. Sohbatzadeh, F. Shafei, E. Shakerinasab, M. K. Salehan, and M. Ghasemi, "Roll-to-roll treatment of silk thread by a compact, single-step cold atmospheric plasma: hydrophobicity and mechanical properties," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 126, no. 7, pp. 1-13, 2020, doi: 10.1007/s00339-020-03723-y.
- [27] M. Mokter Hossain, Q. H. Trinh, M. S. P. Sudhakaran, L. Sultana, and Y. S. Mok, "Reprint of 'Improvement of mechanical strength of hydrophobic coating on glass surfaces by an atmospheric pressure plasma jet,'" *Surf. Coatings Technol.*, vol. 376, no. July, p. 124785, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.07.009.
- [28] B. Balu, V. Breedveld, and D. W. Hess, "Fabrication of 'roll-off' and 'sticky' superhydrophobic cellulose surfaces-via plasma processing," *Langmuir*, vol. 24, no. 9, pp. 4785-4790, 2008, doi: 10.1021/la703766c.
- [29] J. Yang, Y. Pu, D. Miao, and X. Ning, "Fabrication of durably superhydrophobic cotton fabrics by atmospheric pressure plasma treatment with a siloxane precursor," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 4, 2018, doi: 10.3390/polym10040460.
- [30] A. Zille, R. Oliveira, and P. Souto, "Plasma Treatment in Textile Industry," no. iv, pp. 98-131, 2015, doi: 10.1002/ppap.201400052.
- [31] A. Haji and M. Naebe, "Cleaner dyeing of textiles using plasma treatment and natural dyes : A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 265, p. 121866, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121866.
- [32] A. Sureshkumar, R. Sankar, M. Mandal, and S. Neogi, "Effective bacterial inactivation using low temperature radio frequency plasma," *Int. J. Pharm.*, vol. 396, no. 1-2, pp. 17-22, 2010, doi: 10.1016/j.ijpharm.2010.05.045.
- [33] O. V Penkov, M. Khadem, W. Lim, and D. Kim, "A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing," vol. 12, no. 2, pp. 225-235, 2015, doi: 10.1007/s11998-014-9638-z.
- [34] K. D. Weltmann *et al.*, "The future for plasma science and technology," *Plasma Process. Polym.*, vol. 16, no. 1, pp. 1-29, 2019, doi: 10.1002/ppap.201800118.
- [35] R. A. Jelil, *A review of low-temperature plasma treatment of textile materials*, vol. 50, no. 18. Springer US, 2015.
- [36] R. F. Oliveira, "Tingimento de poliamida 6.6 com corante ácido, reativos e directos após modificação superficial com descarga plasmática de dupla Barreira Dielétrica (DBD)," p. 104, 2014.
- [37] Y. D. Li, J. P. Guan, R. C. Tang, and Y. F. Qiao, "Application of natural flavonoids to impart antioxidant and antibacterial activities to polyamide fiber for health care applications," *Antioxidants*, vol. 8, no. 8, 2019, doi: 10.3390/antiox8080301.
- [38] P. K. Hari, "Types and properties of fibres and yarns used in weaving," in *Woven Textiles*, 2nd ed., Elsevier, 2020, pp. 3-34.
- [39] Hisham A. Maddah, "Polypropylene as a Promising Plastic: A Review," *Am. J. Polym. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 1-11, 2016, doi: 10.5923/j.ajps.20160601.01.
- [40] D. Shaw, A. West, J. Bredin, and E. Wagenaars, "Mechanisms behind surface modification of polypropylene film using an atmospheric-pressure plasma jet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, no. 6, 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/6/065018.
- [41] M. Kehrner, A. Rottensteiner, W. Hartl, J. Duchoslav, S. Thomas, and D. Stifter, "Cold atmospheric pressure plasma treatment for adhesion improvement on polypropylene surfaces," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 403, no. July, p. 126389, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126389.
- [42] C. B. Simile, "Critical evaluation of wicking in performance fabrics," no. December, p. 79, 2004, [Online].

Available:

http://smartech.gatech.edu/jspui/bitstream/1853/4912/1/simile_craig_b_200412_mast.pdf
<http://hdl.handle.net/1853/4912>.

- [43] M. B. Kasiri and S. Safapour, "Natural dyes and antimicrobials for green treatment of textiles," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 1-13, 2014, doi: 10.1007/s10311-013-0426-2.
- [44] L. Pucciarini *et al.*, "Onion (*Allium cepa* L .) Skin : A Rich Resource of Biomolecules for the Sustainable Production of Colored Biofunctional Textiles," pp. 1-18, 2019, doi: 10.3390/molecules24030634.
- [45] M. G. Silva *et al.*, "Multifunctionalization of cotton with onion skin extract," no. 3419, pp. 2016-2020, 2018.
- [46] A. Biochem, A. M. Pisoschi, and G. P. Negulescu, "Biochemistry & Analytical Biochemistry Methods for Total Antioxidant Activity Determination: A Review," vol. 1, no. 1, pp. 1-10, 2011, doi: 10.4172/2161-1009.1000106.
- [47] A. Activity, A. An, I. Abts, and C. D. Assay, "ANTIOXIDANT ACTIVITY APPLYING AN IMPROVED ABTS RADICAL," vol. 26, no. 98, pp. 1231-1237, 1999.
- [48] M. Zenkiewicz, "Methods for the calculation of surface free energy of solids," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 24, pp. 137-145, 2007.
- [49] D. P. Subedi, "Contact Angle Measurement for The Surface Characterization of Solids determined from the measurement of contact angle of a pure liquid dro measurement has been used in the of surface energy , surface energy materials . In this paper , the theory of contac," no. 1, pp. 1-4.
- [50] L. Li, M. Y. Peng, Y. Teng, and G. Gao, "Diffuse plasma treatment of polyamide 66 fabric in atmospheric pressure air," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 348-354, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.166.
- [51] E. Akcakoca Kumbasar, *Natural Dyes*. Croatia: IntechOpen, 2011.
- [52] N. A. Sagar, S. Pareek, and G. A. Gonzalez-Aguilar, "Quantification of flavonoids, total phenols and antioxidant properties of onion skin: a comparative study of fifteen Indian cultivars," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 57, no. 7, pp. 2423-2432, 2020, doi: 10.1007/s13197-020-04277-w.
- [53] A. Ceria and P. J. Hauser, "Atmospheric plasma treatment to improve durability of a water and oil repellent finishing for acrylic fabrics," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 9-10, pp. 1535-1541, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.09.077.
- [54] Y. Il Yun *et al.*, "Aging behavior of oxygen plasma-treated polypropylene with different crystallinities," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 11, pp. 1279-1291, 2004, doi: 10.1163/1568561041588200.
- [55] O. Xosocotla, H. Martinez, and B. Campillo, "Surface Modification of Polypropylene by Atmospheric Pressure Plasma," *J. Nucl. Physics, Mater. Sci. Radiat. Appl.*, vol. 8, no. 2, pp. 97-104, 2021, doi: 10.15415/jnp.2021.82011.
- [56] O. J. Kwon, S. Tang, S. W. Myung, N. Lu, and H. S. Choi, "Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 192, no. 1, pp. 1-10, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.09.018.
- [57] L. Sorrentino, L. Carrino, and G. Napolitano, "Oxygen cold plasma treatment on polypropylene: Influence of process parameters on surface wettability," *Surf. Eng.*, vol. 23, no. 4, pp. 247-252, 2007, doi: 10.1179/174329407X215104.
- [58] B. Jaleh, P. Parvin, P. Wanichapichart, A. P. Saffar, and A. Reyhani, "Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O₂ plasma," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 5, pp. 1655-1659, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.08.117.
- [59] L. Carrino, G. Moroni, and W. Polini, "Cold plasma treatment of polypropylene surface: A study on wettability and adhesion," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 121, no. 2-3, pp. 373-382, 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(01)01221-3.

Apêndice A - Resultados *Wicking Test* após Pré-tratamento por Plasma Atmosférico

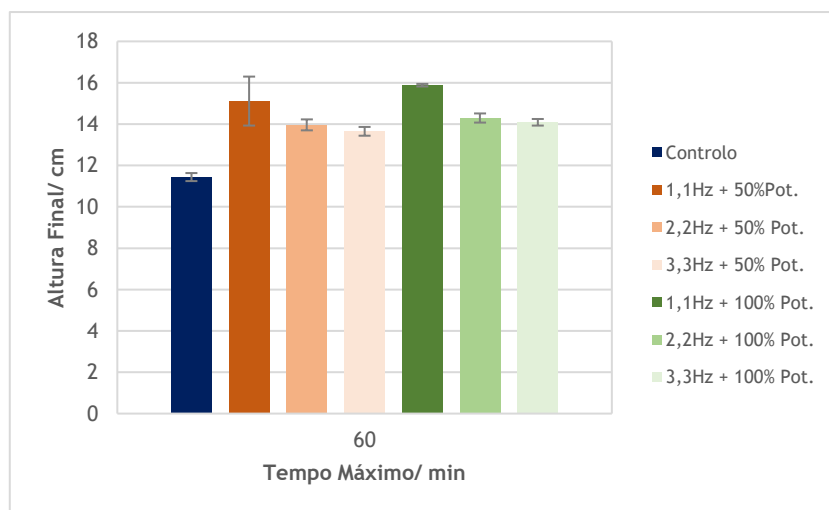


Figura 37 - Representação gráfica da altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos tratados com o ar atmosférico.

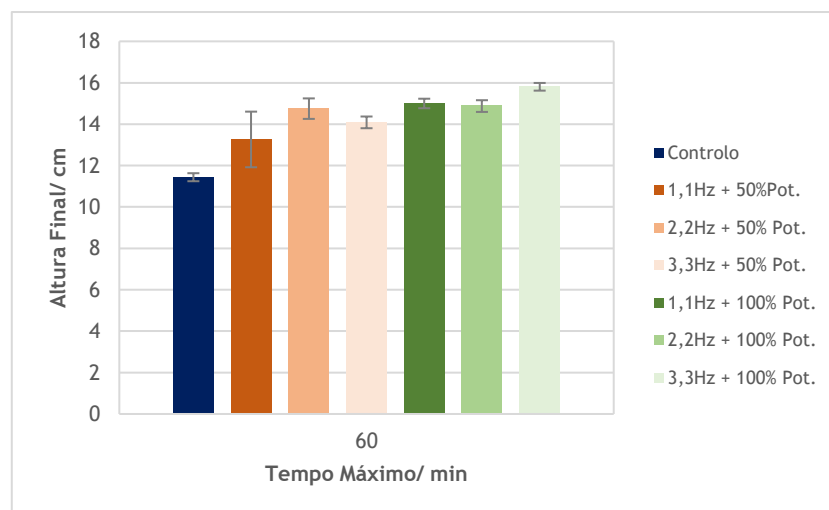


Figura 38 - Representação gráfica da altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos tratados com o gás N₂.

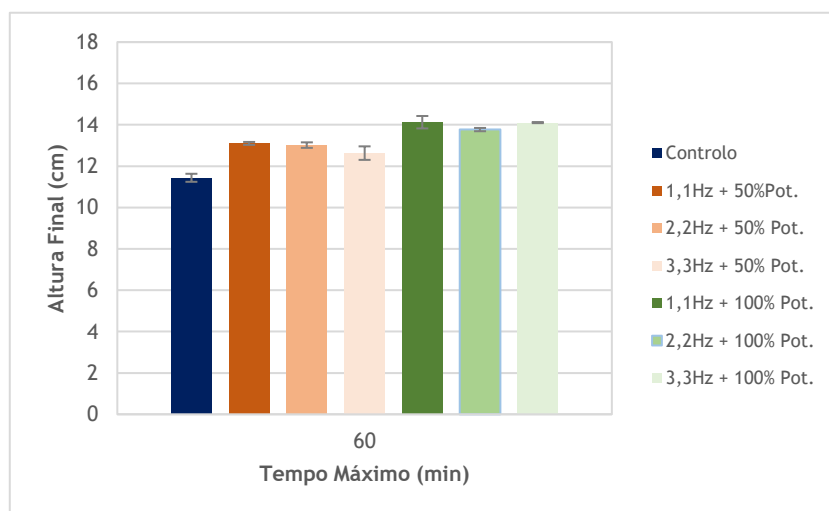


Figura 39 - Representação gráfica da altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos tratados com o gás He.

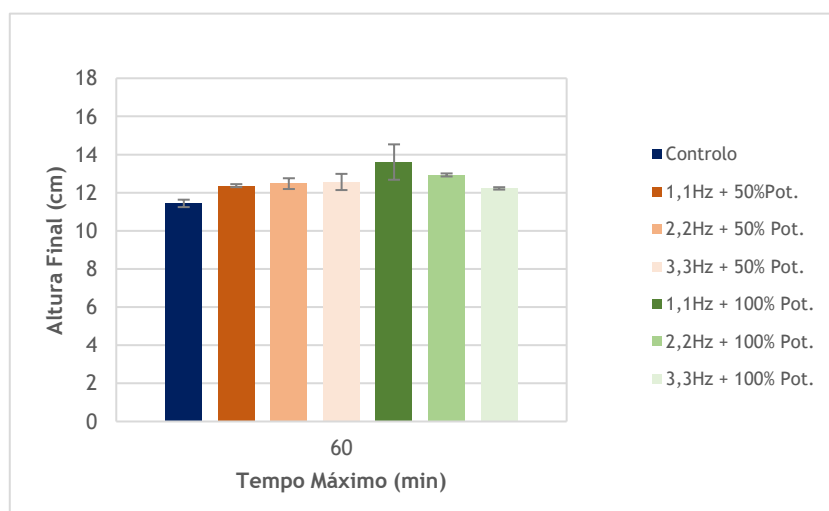


Figura 40 - Representação gráfica da altura máxima atingida pela água, após 1 hora, nos tecidos tratados com o gás O₂.

Apêndice B - Imagens provenientes do Microscópio Ótico do Substrato PA

B.1 Pré-tratamento por Plasma Atmosférico a 50% de Potência

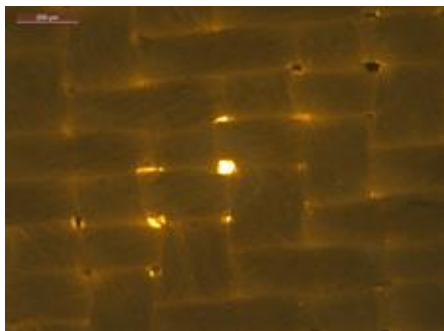


Figura 41 - Imagem proveniente do microscópio ótico do controle de PA (ampliação 50x).

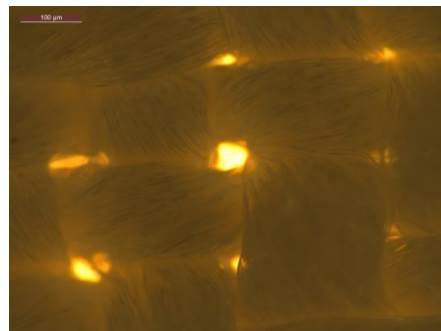
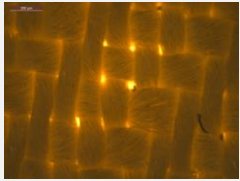
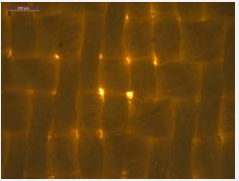
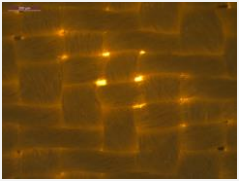
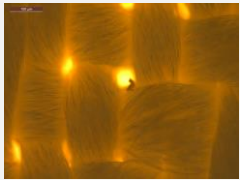
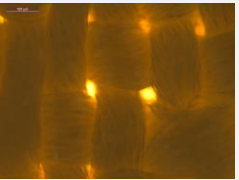
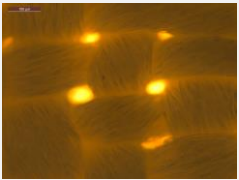
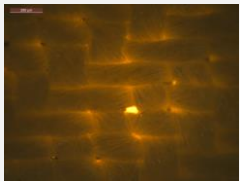
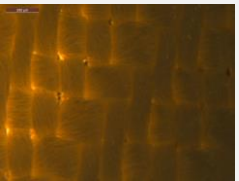
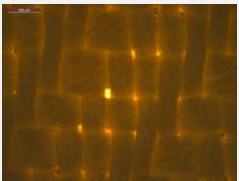
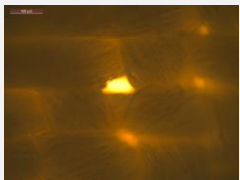
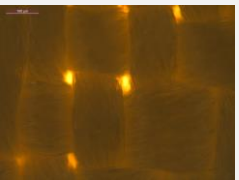
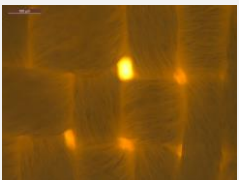


Figura 42 - Imagem proveniente do microscópio ótico do controle de PA (ampliação 100x).

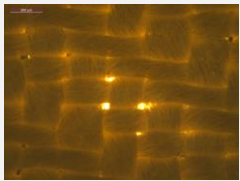
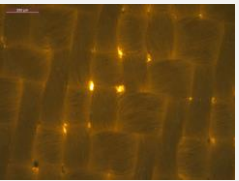
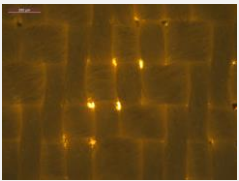
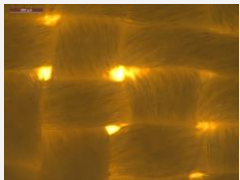
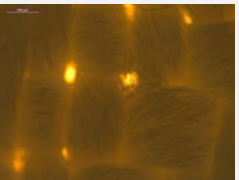
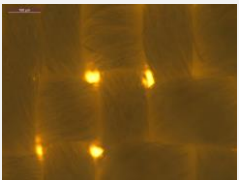
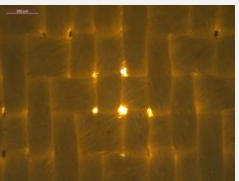
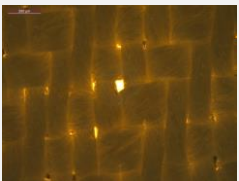
Tabela 9 - Imagens provenientes do microscópio ótico para cada condição analisada.

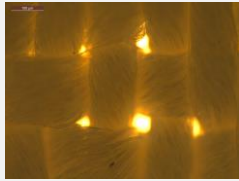
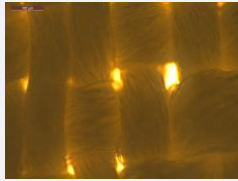
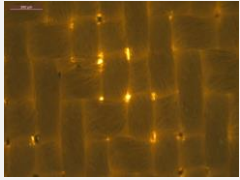
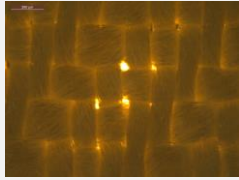
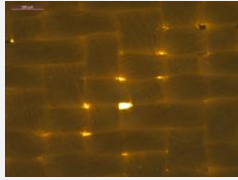
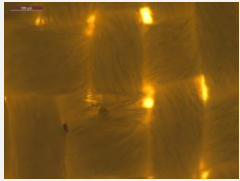
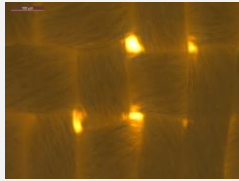
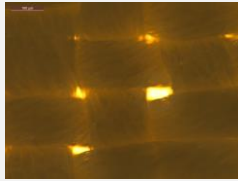
Amostra	Ampliação	Velocidade (Hz)		
		1,1	2,2	3,3
Ar Atmosférico	50x	-		
	100x	-		
Azoto (N ₂)	50x			
	100x			

Hélio (He)	50x			
	100x			
Oxigênio (O ₂)	50x			
	100x			

B.2 Pré-tratamento por Plasma Atmosférico a 100% de Potência

Tabela 10 - Imagens provenientes do microscópio ótico para cada condição analisada.

Amostra	Ampliação	Velocidade (Hz)		
		1,1	2,2	3,3
Ar Atmosférico	50x			
	100x			
Azoto (N ₂)	50x	-		

	100x	-		
Oxigênio (O ₂)	50x			
	100x			

Apêndice C - Resultados de Ângulos de Contacto e Energia de Superfície

C.1 Pré-tratamento por Plasma a 50% de Potência máxima

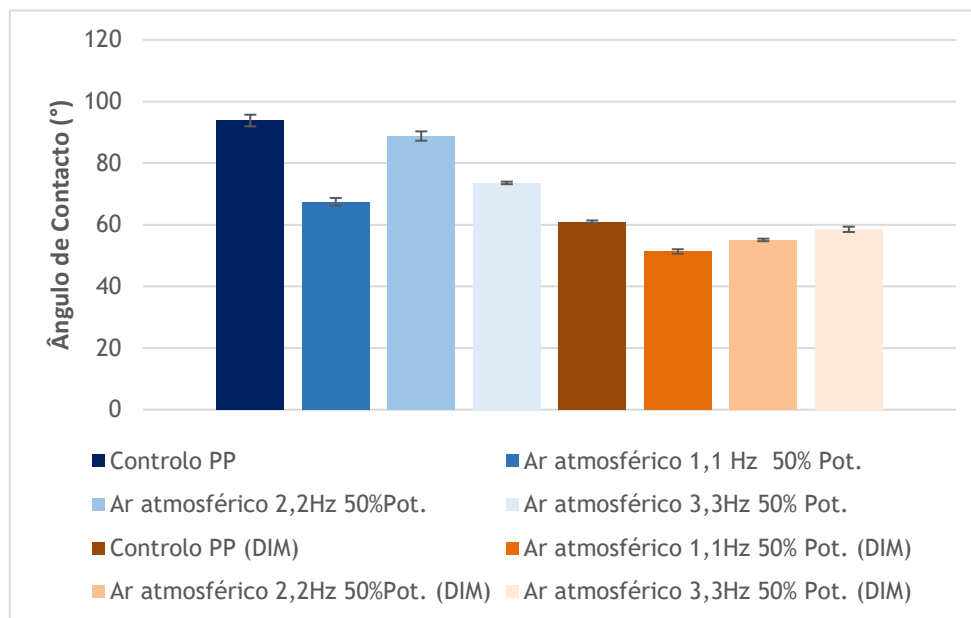


Figura 43 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com ar atmosférico.

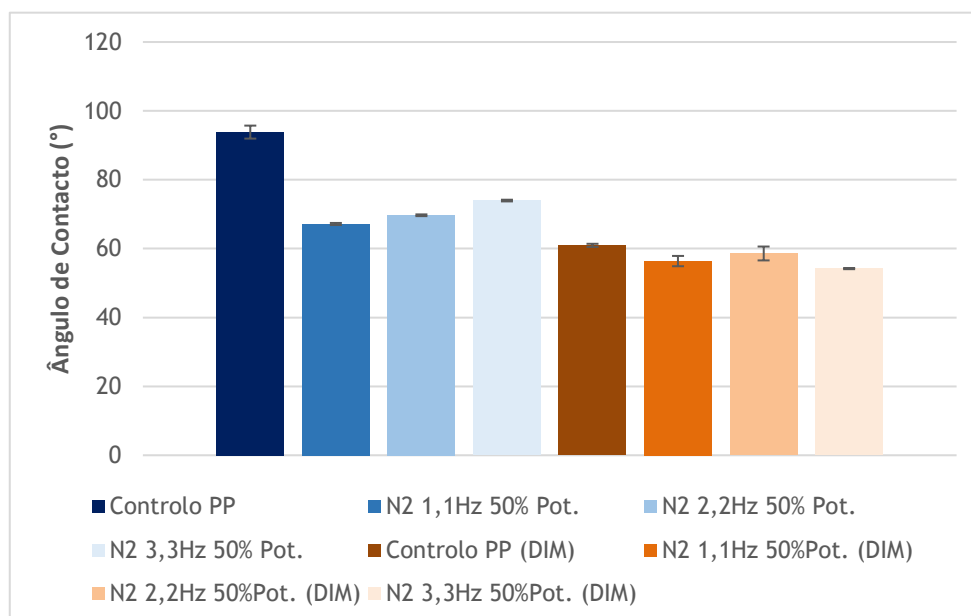


Figura 44 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com N₂.

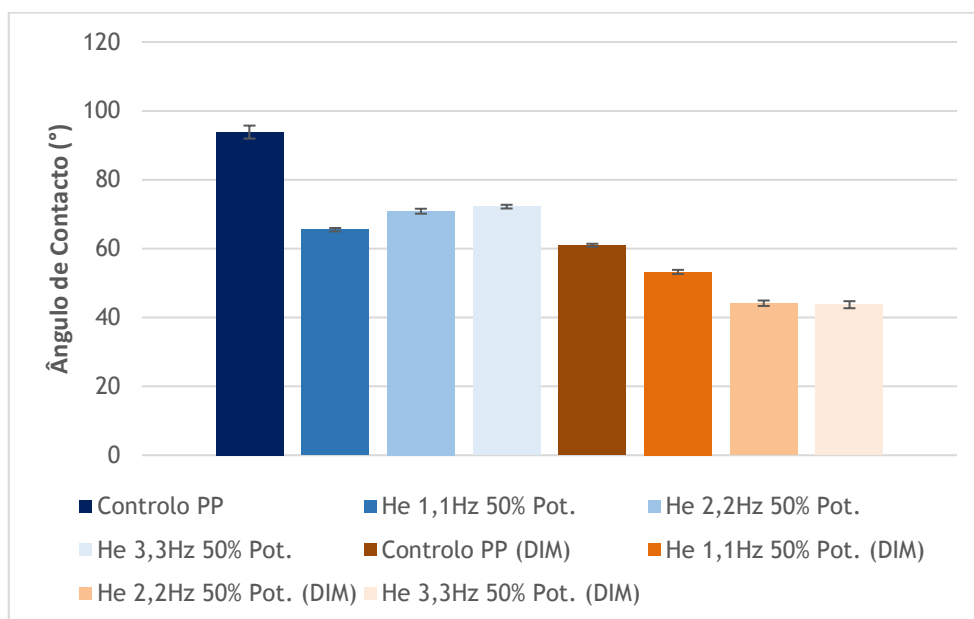


Figura 45 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com He.

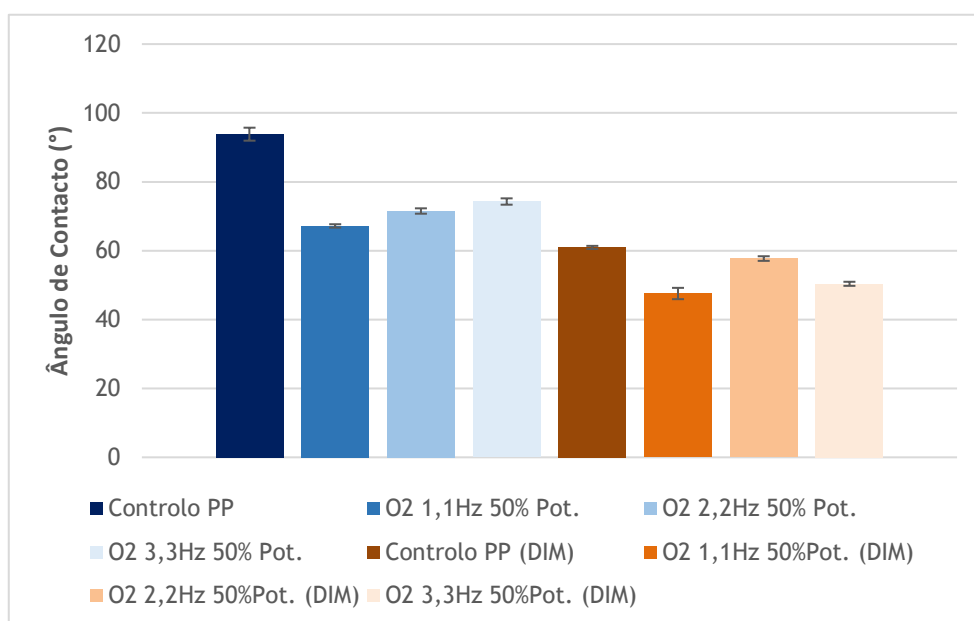


Figura 46 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com O₂.

Tabela 11 - Valores da energia de superfície dispersiva, polar e total.

	Energia de Superfície (mN/m)		
	Parte Dispersiva	Parte Polar	Total
Controlo PP	28,03	1,68	29,7
Ar atmosférico 1,1 Hz	33,54	8,42	41,96
Ar atmosférico 2,2 Hz	31,44	2,61	34,05

Ar atmosférico 3,3 Hz	29,7	8,5	38,21
O ₂ 1,1 Hz	35,61	10,06	45,66
O ₂ 2,2 Hz	29,89	9,84	39,73
O ₂ 3,3 Hz	34,05	7,09	41,14
He 1,1 Hz	32,38	12,18	44,56
He 2,2 Hz	37,47	7,65	45,12
He 3,3 Hz	37,69	6,98	44,67
N ₂ 1,1 Hz	30,65	11,61	42,26
N ₂ 2,2 Hz	29,38	11,04	40,42
N ₂ 3,3 Hz	31,9	7,91	39,81

C.2 Pré-tratamento por Plasma a 100% de Potência

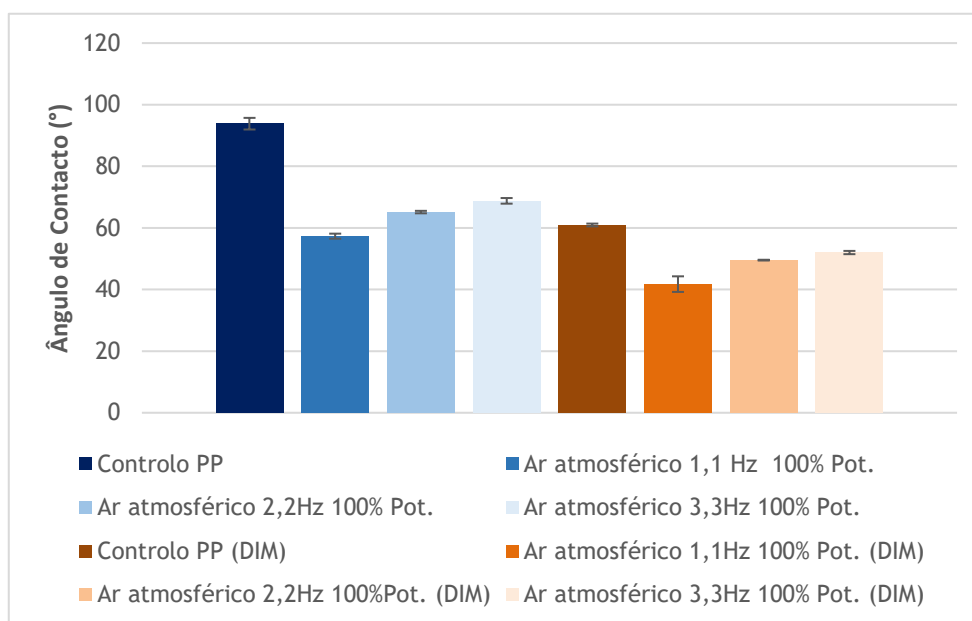


Figura 47 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com ar atmosférico.

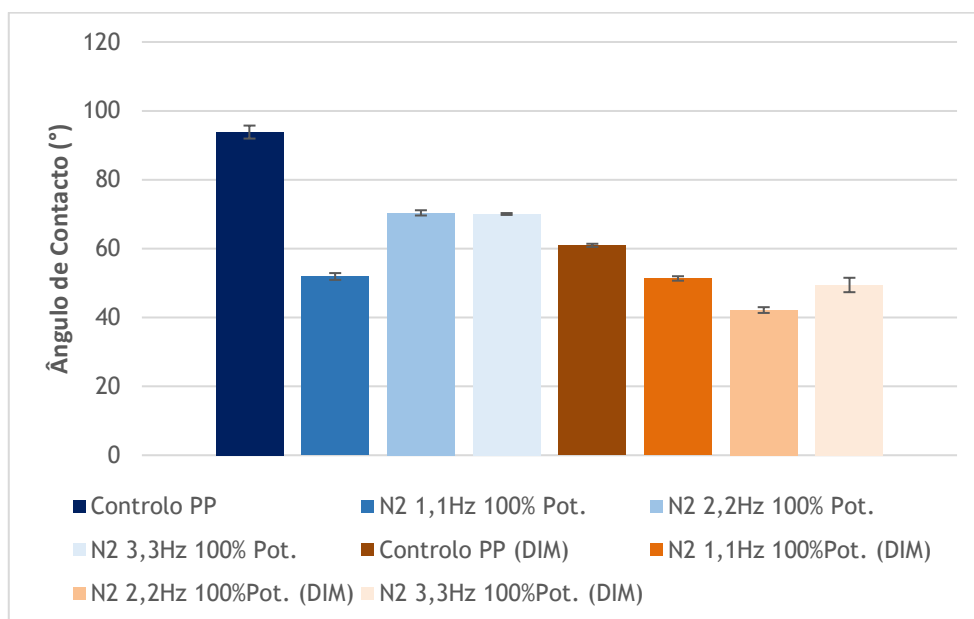


Figura 48 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com N₂.

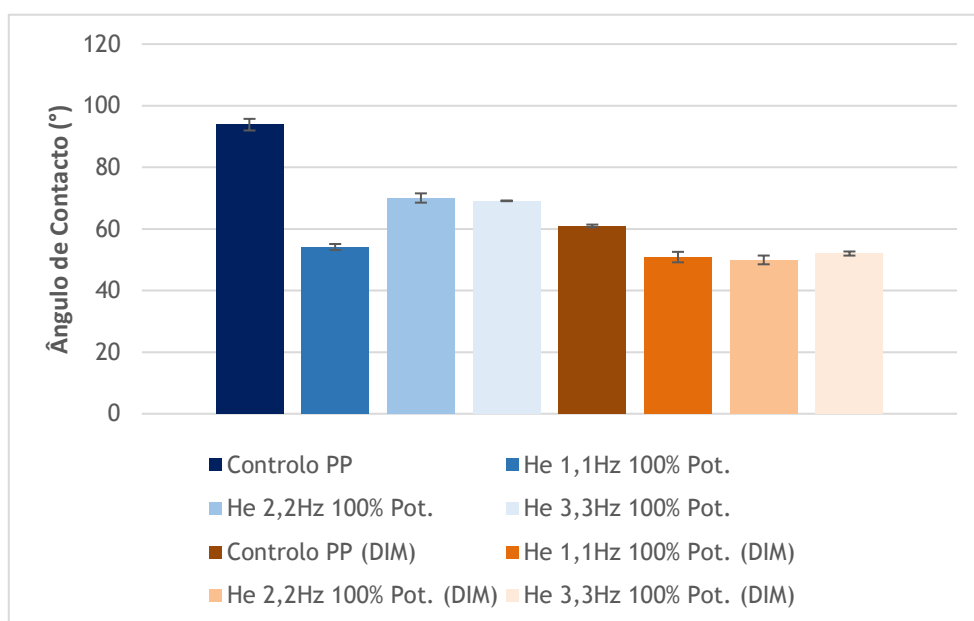


Figura 49 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com He.

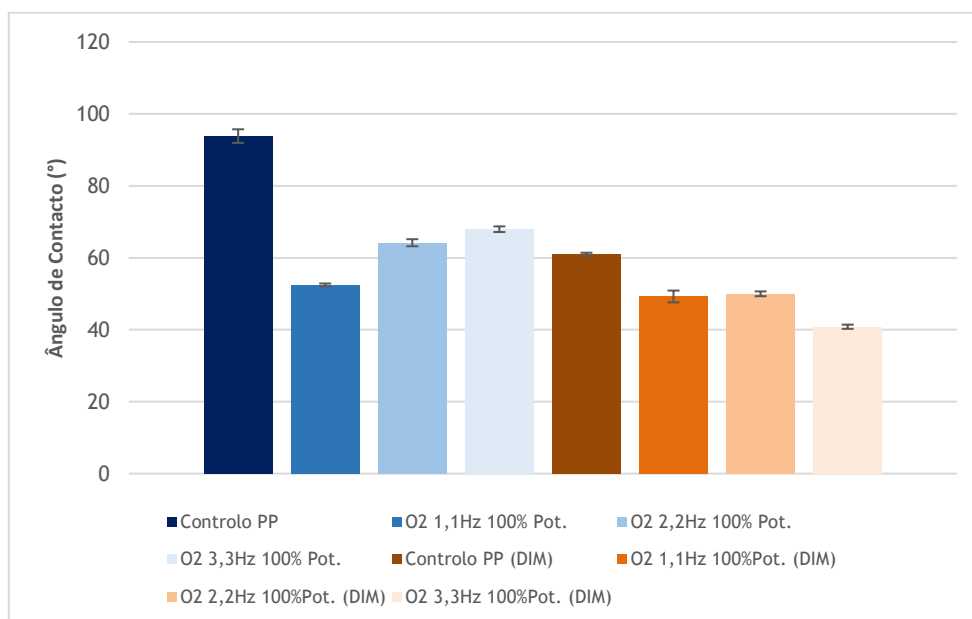


Figura 50 - Ângulos de contacto para a água e diiodometano (DIM), das amostras tratadas com O₂.

Tabela 12 - Valores da energia de superfície dispersiva, polar e total.

	Energia de Superfície (mN/m)		
	Parte Dispersiva	Parte Polar	Total
Controlo PP	28,03	1,68	29,7
Ar atmosférico 1,1 Hz	38,69	16,42	55,12
Ar atmosférico 2,2 Hz	34,53	8,04	42,57
Ar atmosférico 3,3 Hz	33,15	9,74	42,89
O ₂ 1,1 Hz	34,68	20,39	55,07
O ₂ 2,2 Hz	34,28	12,17	46,45
O ₂ 3,3 Hz	39,18	8,52	47,70
He 1,1 Hz	33,79	18,35	52,14
He 2,2 Hz	34,31	9,05	43,35
He 3,3 Hz	33,69	9,73	43,42
N ₂ 1,1 Hz	33,53	19,86	53,38
N ₂ 2,2 Hz	38,51	7,57	46,08
N ₂ 3,3 Hz	35,67	13,83	49,50

C.3 Resultados do Teste de Estabilidade

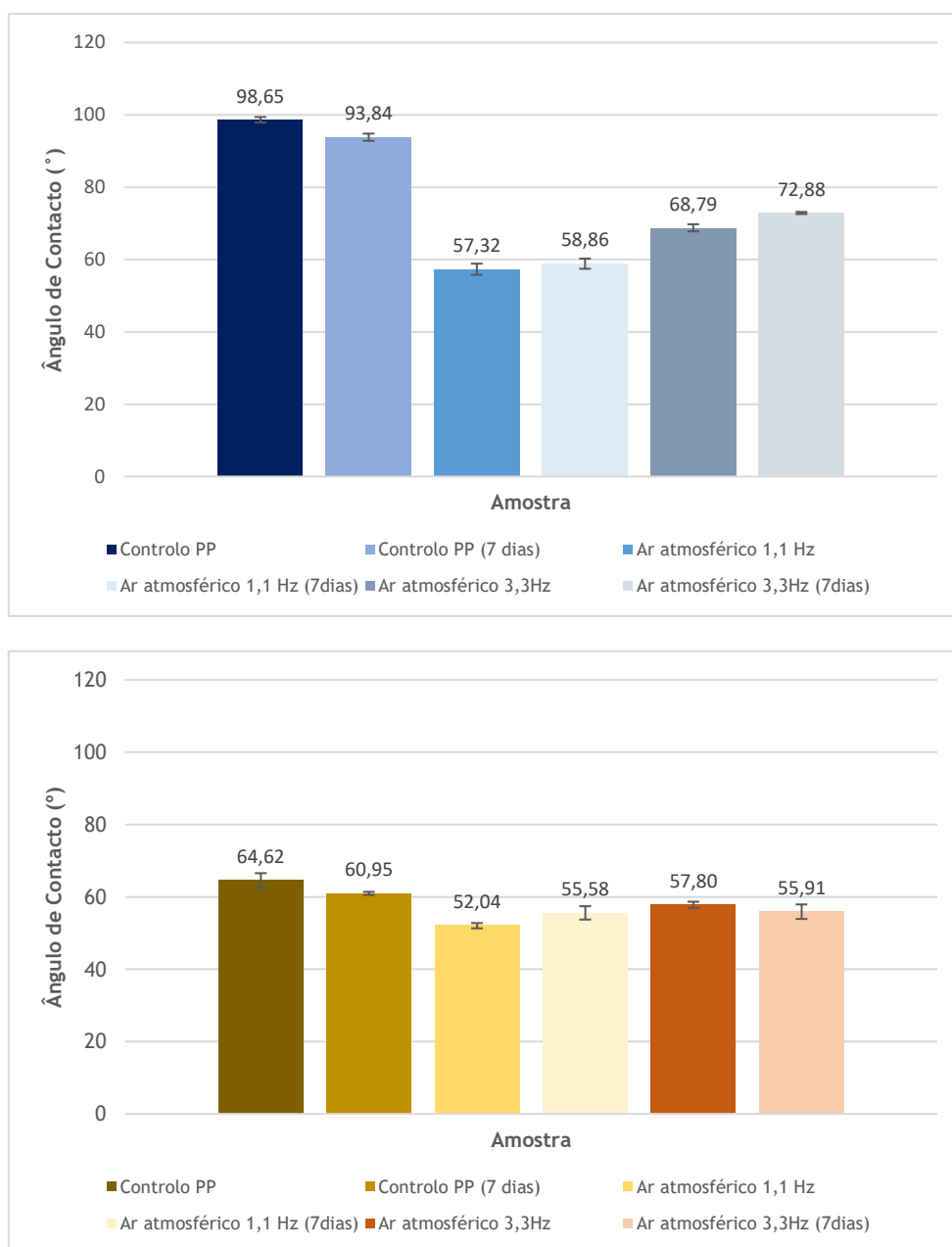


Figura 51 - Ângulos de contacto com os 2 líquidos, água (em cima) e DIM (em baixo), para a amostra pré-tratada com ar atmosférico à velocidade 1,1 Hz e 3,3 Hz a 100% potência, antes e após 7 dias.

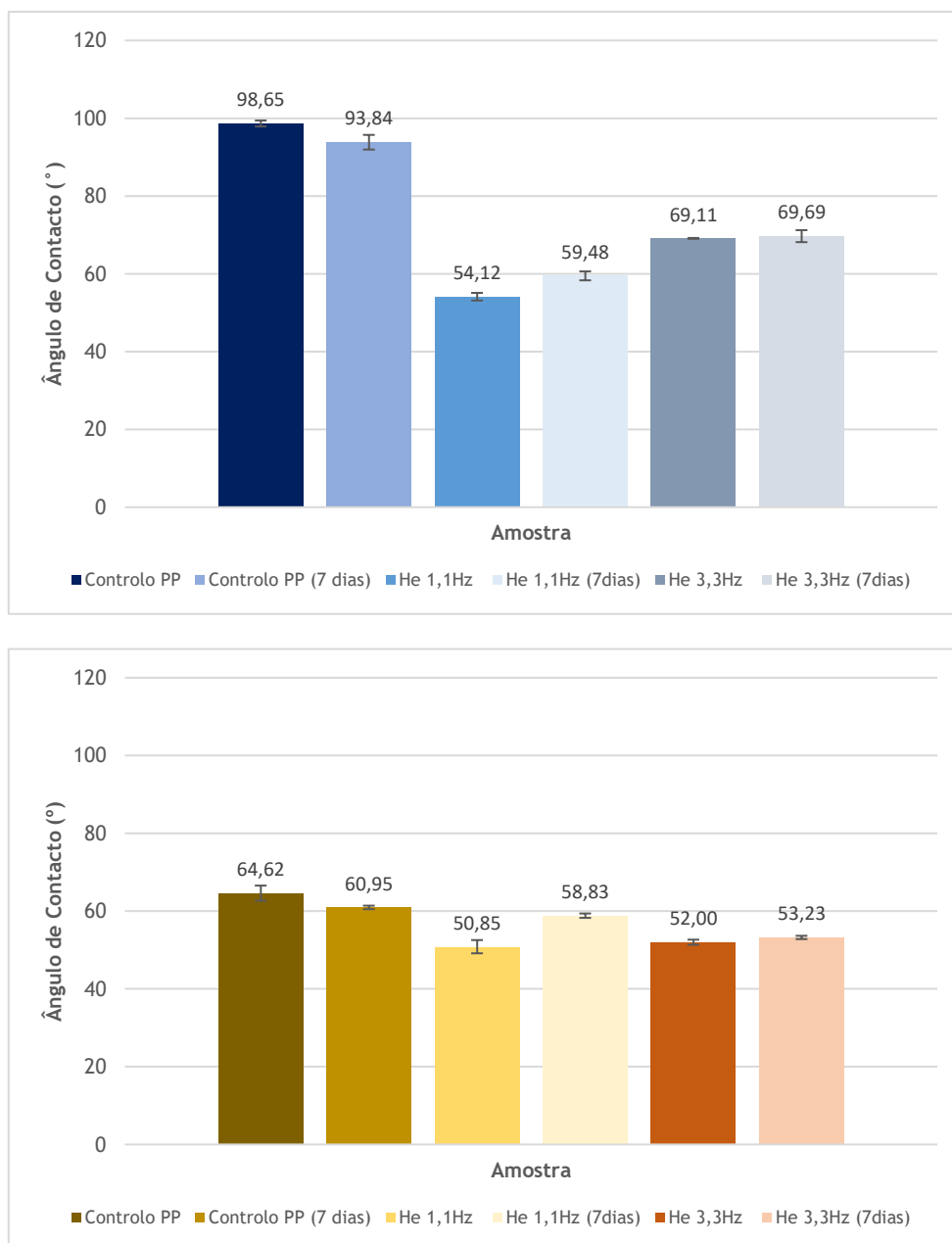


Figura 52 - Ângulos de contacto com os 2 líquidos, água (em cima) e DIM (em baixo), para a amostra pré-tratada com o gás He à velocidade 1,1 Hz e 3,3 Hz a 100% potência, antes e após 7 dias.

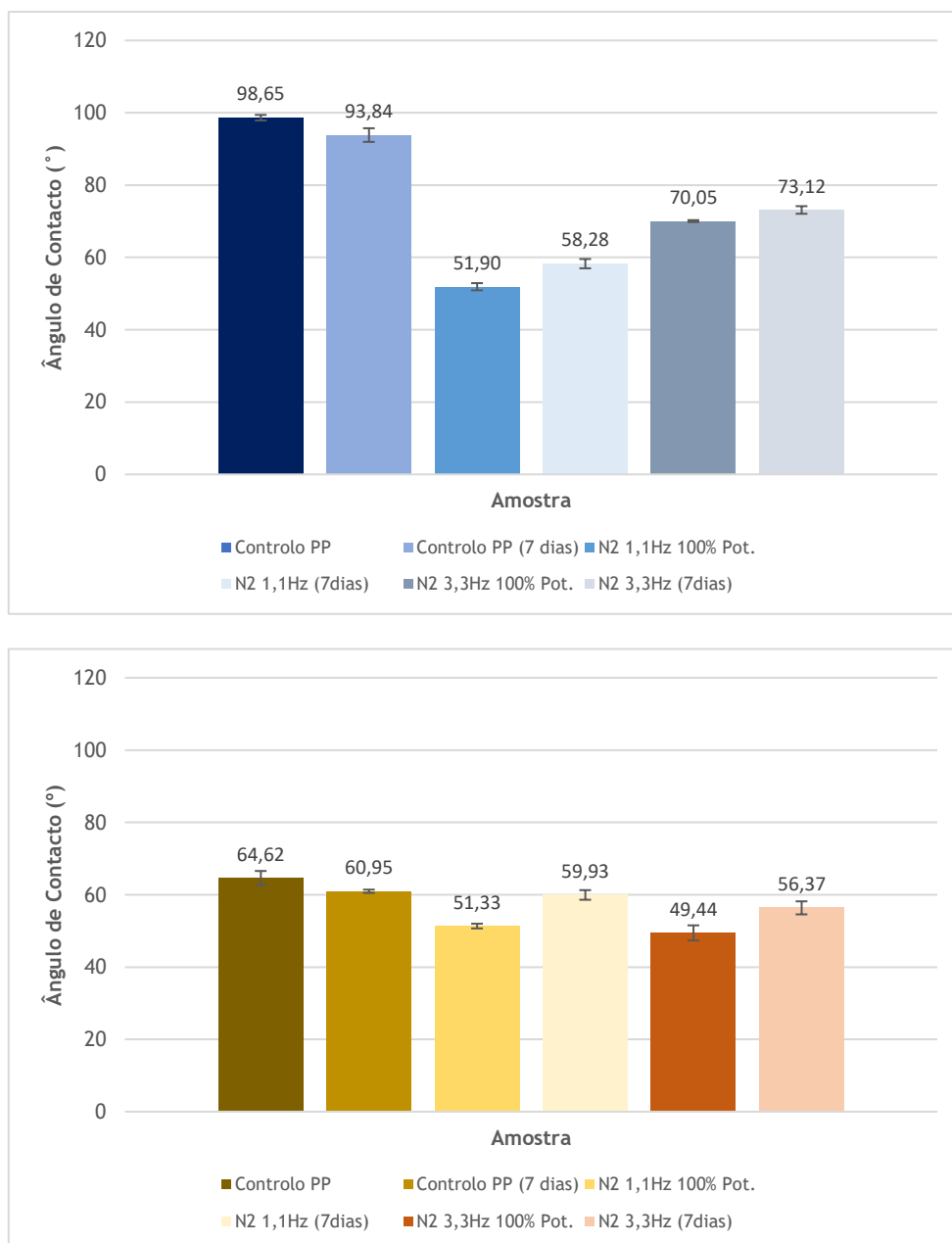


Figura 53 - Ângulos de contacto com os 2 líquidos, água (em cima) e DIM (em baixo), para a amostra pré-tratada com o gás N₂ à velocidade 1,1 Hz e 3,3 Hz a 100% potência, antes e após 7 dias.

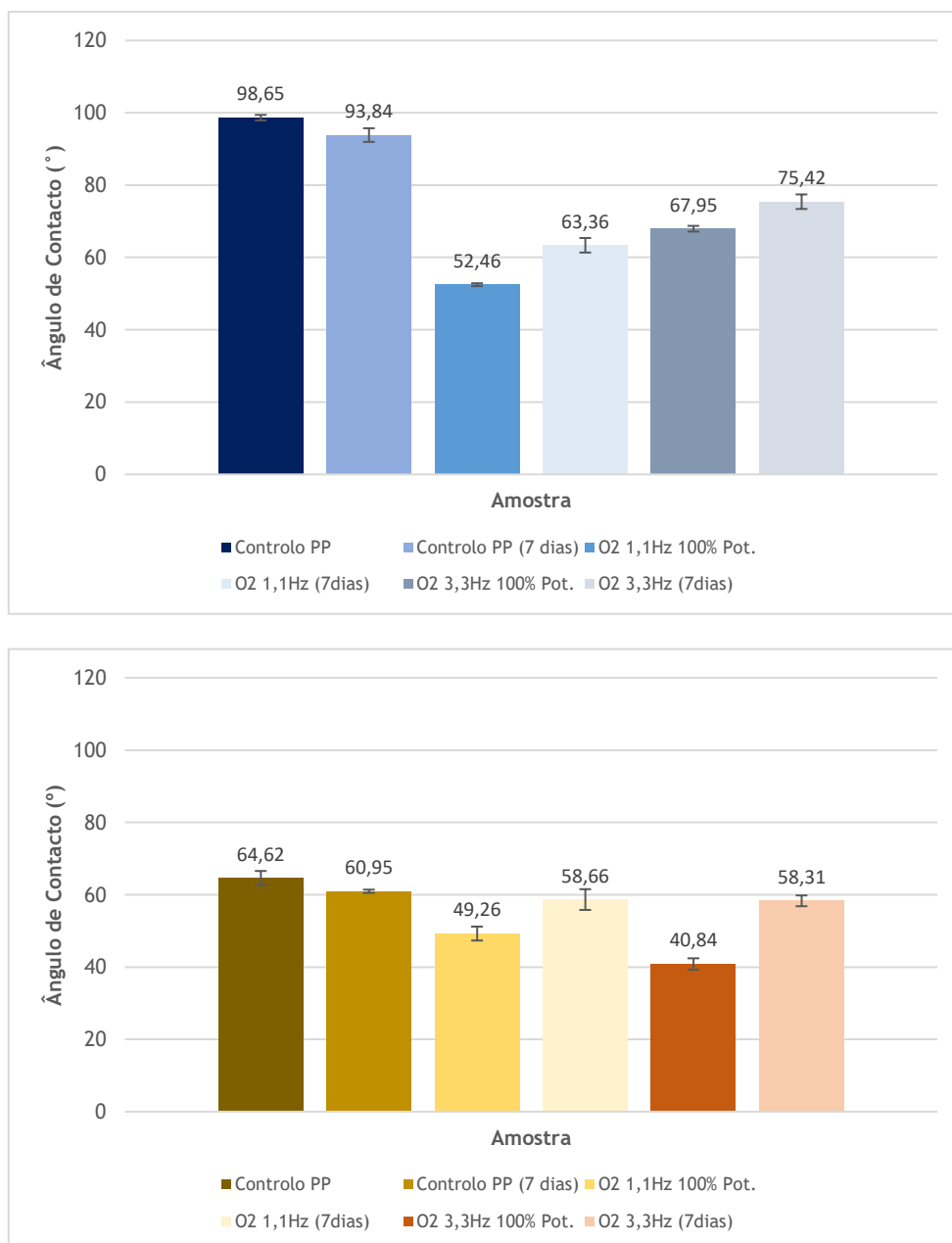


Figura 54 - Ângulos de contacto com os 2 líquidos, água (em cima) e DIM (em baixo), para a amostra pré-tratada com o gás O₂ à velocidade 1,1 Hz e 3,3 Hz a 100% potência, antes e após 7 dias.

Apêndice D - Equipamentos utilizados



Figura 55 - Equipamento da tecnologia de plasma atmosférico e a amostra fixada com fita adesiva no rastilho de PET.



Figura 56 - Microscópio ótico.

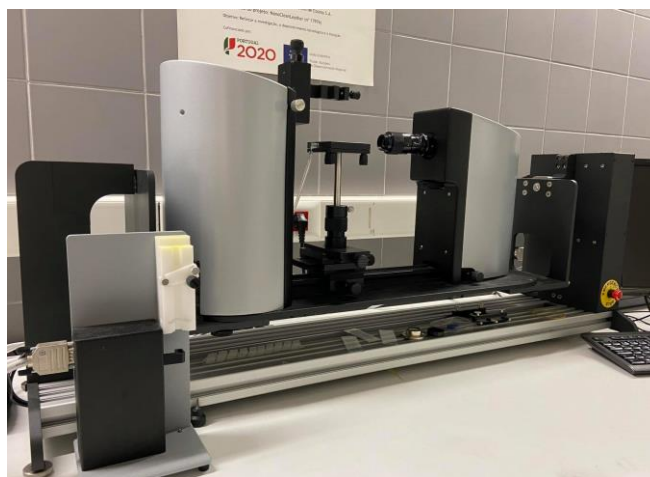


Figura 57 - Tensiômetro para medição de ângulos de contacto e energia de superfície.

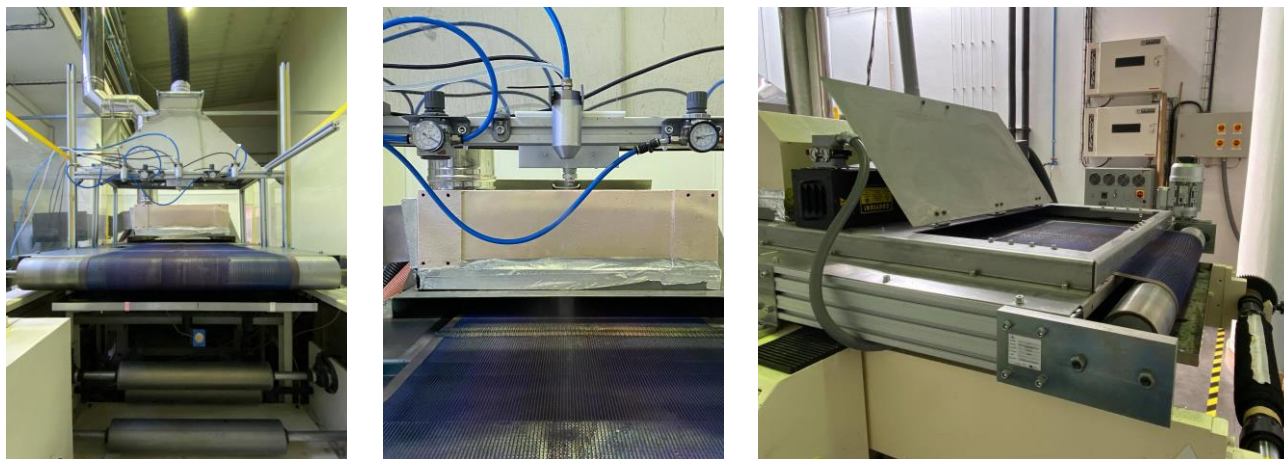


Figura 58 - Equipamento da tecnologia de revestimento por *spray*.



Figura 59 - Espectrofotômetro UV-Vis de feixe duplo.