

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JANINE SANCHES GONZAGA DE CAMARGO

**MODIFICAÇÃO DA MOLHABILIDADE DA CELULOSE POR PROCESSOS
SUBSEQUENTES DE ABLAÇÃO E DEPOSIÇÃO A PLASMA**

Sorocaba
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JANINE SANCHES GONZAGA DE CAMARGO

**MODIFICAÇÃO DA MOLHABILIDADE DA CELULOSE POR PROCESSOS
SUBSEQUENTES DE ABLAÇÃO E DEPOSIÇÃO A PLASMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof^a. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva

Co-orientação: Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes

Sorocaba

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

JANINE SANCHES GONZAGA DE CAMARGO

**“MODIFICAÇÃO DA MOLHABILIDADE DA CELULOSE POR
PROCESSOS SUBSEQUENTES DE ABLAÇÃO E DEPOSIÇÃO A
PLASMA”.**

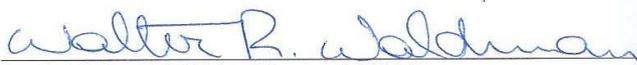
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 14 de março de 2017.

Orientador(a)



Prof. (a). Dr.(a) Adriana de Oliveira Delgado Silva
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Walter Ruggeri Waldman
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Elidiane Cipriano Rangel
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Sorocaba



Sorocaba

2017

Dedico este trabalho à minha amada família.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar saúde e força, permitindo a conclusão de mais esta etapa em minha vida.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva pela ajuda, confiança, ensinamentos e principalmente pela paciência desde a Iniciação Científica.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Aparecido Junior de Menezes por disponibilizar a matéria-prima para a realização deste trabalho e pelas sugestões de melhoria para o mesmo.

Ao Prof. Me. César Augusto Antônio por acreditar em mim, me incentivar e apoiar a seguir a carreira acadêmica.

À Prof^a. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pelas sugestões e pelo aprendizado adquirido com a discussão dos resultados obtidos.

Ao Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz pelo auxílio na preparação dos equipamentos utilizados nos experimentos realizados no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec).

A todos os professores e colegas da Pós-Graduação, em especial ao colega Uanderson Mezavila Garcia, por fornecer as amostras de vidro espelhado para a análise de FTIR.

A todos os colegas do LaPTec, em especial ao amigo Rafael Parra Ribeiro, por toda ajuda no laboratório, pela companhia, pela paciência e pela amizade desde o início.

Aos meus pais, às minhas irmãs e à minha sobrinha pelo apoio, pela compreensão e pelo carinho em todas as horas.

À empresa Votorantim Celulose e Papel (VCP) pelo fornecimento das placas de celulose polpa Kraft.

À Capes pelo apoio financeiro.

CAMARGO, J. S. G. Modificação da molhabilidade da celulose por processos subsequentes de ablação e deposição a plasma. 2017. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

RESUMO

A celulose é um biopolímero disponível em abundância na natureza e que possui propriedades bastante interessantes principalmente para a indústria têxtil, de embalagens e papel. No entanto, devido ao seu caráter fortemente hidrofílico, proveniente da presença de um grande número de grupos hidroxila livres em sua molécula, sua utilização em determinadas áreas se torna limitada. Com o objetivo de promover a modificação da característica de molhabilidade da celulose, de modo a torná-la superhidrofóbica, amostras deste material foram submetidas a processos a plasma realizados em duas etapas: ablação e deposição de filme. Inicialmente, estudou-se o efeito da variação do tempo de ablação na criação da topografia adequada da superfície. Para isto, as amostras foram expostas ao plasma de oxigênio a uma pressão de 13 Pa e 150 W de potência, variando-se o tempo de tratamento de 5 a 60 minutos. Em seguida, as amostras tratadas foram submetidas ao processo denominado PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), no qual foi depositado um filme sobre a superfície das mesmas, a partir do precursor hexametildisiloxano (HMDSO) na presença de argônio, numa proporção de 70 e 30%, respectivamente. O tempo de deposição foi fixado em 30 minutos e a potência aplicada foi de 150 W. Numa segunda investigação, foi estudado o efeito da espessura do filme depositado. Neste caso, as amostras de celulose foram previamente expostas ao plasma de ablação com oxigênio durante 60 minutos e posteriormente ao processo de PECVD, variando-se o tempo de deposição de 5 a 30 minutos. Numa terceira investigação, o tempo de duração das etapas de ablação e deposição foi reduzido para 30 e 1 minuto, respectivamente, com o intuito de otimizar a metodologia. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), perfilometria, medição de ângulo de contato estático e medição de histerese e

ângulo de deslizamento. Os resultados demonstraram que maiores tempos de exposição à etapa de ablação proporcionam uma modificação significativa no material, por meio da criação de estruturas em nanoescala na superfície das fibras. A etapa de deposição promoveu a formação de filmes de caráter organossilicone sobre a superfície da celulose, com espessuras variando entre 144 e 910 nm. A combinação entre a topografia criada após 30 minutos de ablação e o filme de menor espessura resultante da etapa de deposição durante 1 minuto, possibilitaram a obtenção de uma superfície de baixa receptividade tanto a líquidos polares ($\theta = 150^\circ$) quanto apolares ($\theta \sim 120^\circ$), cuja propriedade de molhabilidade se manteve estável com o tempo de envelhecimento. Os baixos valores de histerese (9°) e ângulo de deslizamento (7°) obtidos confirmam a criação de uma superfície superhidrofóbica do tipo “*roll-off*”.

Palavras-chave: Celulose. Ablação a plasma. PECVD. Superhidrofobicidade.

CAMARGO, J. S. G. Modification of cellulose wettability by subsequent processes of ablation and film deposition by plasma. 2017. 106 p. Dissertation (Master in Materials Science) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

ABSTRACT

Cellulose is a biopolymer available in abundance in nature, which presents very interesting properties mainly for the textile, packaging and paper industry. However, due to its strongly hydrophilic character, resulting from the presence of a large number of free hydroxyl groups in its molecule, its use in certain areas becomes limited. In order to promote the modification of the wetting characteristic of the cellulose, and make it superhydrophobic, samples of this material were submitted to plasma processes performed in two steps: ablation and film deposition. Initially, the effect of variation of ablation time on the creation of adequate surface topography was studied. For this, the samples were exposed to the oxygen plasma at a pressure of 13 Pa and power of 150 W, varying the treatment time from 5 to 60 minutes. Then, the treated samples were submitted to the process called PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), in which a film was deposited on the surface from the precursor hexamethyldisiloxane (HMDSO) in the presence of argon, in a ratio of 70 e 30%, respectively. The deposition time was set to 30 minutes and the power applied was 150 W. In a second investigation, the effect of the thickness of the deposited film was studied. In this case, the cellulose samples were previously exposed to the oxygen ablation plasma for 60 minutes and then led to the PECVD process, with the deposition time varying from 5 to 30 minutes. In a third investigation, the duration of the ablation and deposition steps was reduced to 30 and 1 minute, respectively, in order to optimize the methodology. The samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), profilometry, static contact angle measurements and hysteresis and sliding angle measurements. The results demonstrated that longer exposure times for the ablation step provide a significant modification in the material, through the creation of nanoscale structures on the surface of the fibers. The deposition step promoted the formation of films with organosilicon character on the cellulose surface, with thicknesses varying between

144 and 910 nm. The combination of the topography created after 30 minutes of ablation with the thin film resulting from the deposition step for 1 minute provided a surface with low receptivity for both polar ($\theta = 150^\circ$) and nonpolar ($\theta \sim 120^\circ$) liquids, whose wettability property remained stable with treatment aging time. The low values obtained for hysteresis (9°) and sliding angle (7°) confirm the creation of a superhydrophobic roll-off surface.

Keywords: Cellulose. Plasma etching. PECVD. Superhydrophobicity.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1- Fórmula estrutural da molécula de hexametildisiloxano (HMDSO). | 20 |
| Figura 2- Representação da estrutura química da celulose. | 21 |
| Figura 3- Representação das moléculas de D-glicose e L-glicose. | 22 |
| Figura 4- Representação da molécula de D-glicose sob a forma denominada piranose, apresentando configuração a) α -D- glicose e b) β -D-glicose..... | 23 |
| Figura 5- Representação das ligações intermoleculares e intramoleculares na molécula de celulose. | 24 |
| Figura 6- Ilustração das regiões amorfas e cristalinas que constituem as microfibrilas. | 24 |
| Figura 7- Representação esquemática do reator utilizado em processos a plasma. | 27 |
| Figura 8- Representação do processo de <i>sputtering</i> | 29 |
| Figura 9- Representação do processo de <i>etching</i> | 30 |
| Figura 10- Representação da molhabilidade de uma superfície em termos do ângulo de contato (θ) e das tensões superficiais nas interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido (γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL}). | 32 |
| Figura 11- Representação dos diferentes tipos de superfícies, classificadas de acordo com o ângulo de contato. | 33 |
| Figura 12- Representação da disposição de uma gota sobre uma superfície rugosa segundo modelo de Wenzel. | 34 |
| Figura 13- Representação da disposição de uma gota sobre uma superfície rugosa segundo modelo de Cassie-Baxter. | 35 |
| Figura 14- Representação das interações entre as espécies no interior e na superfície do líquido. | 37 |
| Figura 15- Método de determinação do (a) ângulo de avanço e (b) ângulo de recuo de uma gota depositada sobre uma superfície horizontal. | 39 |
| Figura 16- Método de determinação dos ângulos de avanço e recuo de uma gota depositada sobre uma superfície que sofre inclinação. O ângulo de deslizamento (α) é determinado pelo ângulo de inclinação da base no qual está fixada a amostra..... | 39 |
| Figura 17- Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura. | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 18- Representação dos modos vibracionais de uma molécula. Os sinais de (-) e (+) representam o movimento no plano ou fora do plano da página, respectivamente..... | 43 |
| Figura 19- Representação esquemática dos componentes de um espectrômetro FTIR..... | 44 |
| Figura 20- Diagrama esquemático do processo de funcionamento de um perfilômetro..... | 45 |
| Figura 21- Representação esquemática do sistema utilizado para realização dos processos a plasma..... | 47 |
| Figura 22- Representação esquemática da disposição das amostras sobre o eletrodo inferior no processo de ablação..... | 50 |
| Figura 23- Representação esquemática da disposição das amostras sobre o eletrodo inferior para a realização do processo de deposição..... | 51 |
| Figura 24- Representação esquemática da disposição das amostras sobre o eletrodo inferior para a investigação do efeito do processo de deposição..... | 52 |
| Figura 25- Representação da penetração do feixe de elétrons em um dos filmes depositados sobre lâmina de vidro, obtido por meio de simulações no programa CASINO..... | 54 |
| Figura 26- Fotografia do (a) goniômetro utilizado na determinação da histerese e ângulo de deslizamento das amostras. A (b) manivela promove a inclinação da base do equipamento e o ângulo desta inclinação é determinado pela (c) escala do medidor..... | 57 |
| Figura 27- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose submetida ao plasma de ablação (coluna A) durante 0, 5 e 15 minutos e posteriormente ao plasma de deposição (coluna B) por um tempo fixo de 30 minutos..... | 60 |
| Figura 28- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose submetida ao plasma de ablação (coluna A) durante 30 e 60 minutos e posteriormente ao plasma de deposição (coluna B) por um tempo fixo de 30 minutos..... | 62 |
| Figura 29- Intensidade dos fótons detectados para os elementos carbono (C) e oxigênio (O) em função do tempo de exposição das amostras ao plasma de ablação. O ponto zero apresentado no gráfico representa o resultado para a celulose como-recebida..... | 64 |
| Figura 30- Espectro de infravermelho do filme depositado sobre vidro espelhado..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Figura 31- Componentes do ajuste da banda de estiramento assimétrico Si-O para o filme depositado. | 67 |
| Figura 32- Ângulo de contato da água deionizada com celulose recoberta com filme à base de HMDSO, em função do tempo de pré-tratamento por <i>etching</i> , para medidas realizadas imediatamente após o processo de deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A faixa sombreada na horizontal representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro. | 69 |
| Figura 33- Ângulo de contato do diiodometano com a celulose recoberta com filme à base de HMDSO, em função do tempo de pré-tratamento por <i>etching</i> , para medidas realizadas imediatamente após o processo de deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A faixa sombreada na horizontal representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro..... | 71 |
| Figura 34- Histerese e ângulo de deslizamento da água no filme depositado sobre celulose em função do tempo de <i>etching</i> | 73 |
| Figura 35- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose (A) como-recebida e da amostra submetida ao plasma de ablação (B) durante 60 minutos.... | 76 |
| Figura 36- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose recoberta com filme à base de HMDSO com espessuras de (A) 160 nm e (B) 340 nm, (C) 403 nm e (D) 910 nm após realização da etapa prévia de ablação por 60 minutos..... | 77 |
| Figura 37- Intensidade dos fótons detectados dos elementos oxigênio (O) e silício (Si) na superfície de lâminas de vidro recobertas pelo filme à base de HMDSO em relação ao pico de carbono (C), para os filmes de diferentes espessuras. | 79 |
| Figura 38- Espectros de infravermelho dos filmes de diferentes espessuras depositados sobre vidro espelhado..... | 80 |
| Figura 39- Razão entre as intensidade das principais bandas de absorção do filme à base de HMDSO depositado sobre vidro espelhado em relação à banda de estiramento assimétrico de CH ₃ , para filmes de diferentes espessuras. Os símbolos ν , δ e ω representam, respectivamente modo de estiramento, deformação e balanço. A abreviação (ass) significa assimétrico e (s) simétrico. | 82 |
| Figura 40- Ângulo de contato da água deionizada com celulose recoberta com filme à base de HMDSO (após pré-tratamento por <i>etching</i>), em função da espessura dos filmes depositados, para medidas realizadas imediatamente após o processo de | |

| | |
|---|----|
| deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A faixa sombreada na horizontal representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro..... | 84 |
| Figura 41- Ângulo de contato do diiodometano com celulose recoberta com filme à base de HMDSO (após pré-tratamento por <i>etching</i>), em função da espessura dos filmes depositados, para medidas realizadas imediatamente após o processo de deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A faixa sombreada na horizontal representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro..... | 85 |
| Figura 42- Cálculos do modelo de Wenzel para o ângulo de contato aparente de uma superfície, considerando diferentes fatores de rugosidade r . As linhas verticais pontilhadas correspondem aos valores de ângulo de contato da água e do diiodometano sobre o filme a base de HMDSO depositado sobre vidro..... | 86 |
| Figura 43- Histerese e ângulo de deslizamento da água no filme depositado sobre celulose em função da espessura do filme depositado..... | 87 |
| Figura 44- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose (A) como-recebida e da amostra submetida ao plasma de ablação (B) durante 30 minutos e posteriormente recoberta com um filme à base de HMDSO (C) de 144 nm de espessura..... | 91 |
| Figura 45- Espectro de infravermelho do filme de 144 nm de espessura depositado sobre vidro espelhado | 93 |
| Figura 46- Ângulo de contato da (A) água deionizada e do (B) diiodometano com celulose recoberta com filme à base de HMDSO de 144 nm de espessura (após pré-tratamento por <i>etching</i> durante 30 minutos), em função do tempo de envelhecimento da deposição, para medidas realizadas imediatamente após o processo de deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A linha tracejada representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro..... | 95 |

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1-** Parâmetros experimentais do processamento a plasma.....49
- Tabela 2-** Principais bandas de absorção referentes ao espectro de infravermelho do filme depositado, com suas respectivas atribuições. Os símbolos ν , δ e ω representam, respectivamente modo de estiramento, deformação e balanço. A abreviação (ass) significa assimétrico e (s) simétrico.....66
- Tabela 3-** Espessura e rugosidade dos filmes depositados durante 30 minutos sobre lâmina de vidro. Os parâmetros R_a e R_q correspondem, respectivamente, à rugosidade média e rugosidade quadrática média. A resolução do equipamento é de 5 nm.....68
- Tabela 4-** Espessura e rugosidade dos filmes depositados em diferentes tempos sobre lâmina de vidro. Os parâmetros R_a e R_q correspondem, respectivamente, à rugosidade média e rugosidade quadrática média. A resolução do equipamento é de 5 nm.....75
- Tabela 5-** Espessura e rugosidade do filme depositado por um tempo de 1 minuto sobre lâmina de vidro. Os parâmetros R_a e R_q correspondem, respectivamente, à rugosidade média e rugosidade quadrática média. A resolução do equipamento é de 5 nm.....90
- Tabela 6-** Intensidade dos fótons detectados dos elementos oxigênio (O) e silício (Si) na superfície de lâmina de vidro recoberta pelo filme à base de HMDSO com 144 nm de espessura, em relação ao pico de carbono (C).....92
- Tabela 7-** Razão entre as intensidade das principais bandas de absorção do filme à base de HMDSO depositado sobre vidro espelhado em relação à banda de estiramento assimétrico de CH_3 , para o filme de 144 nm. Os símbolos ν , δ e ω representam, respectivamente modo de estiramento, deformação e balanço. A abreviação (ass) significa assimétrico e (s) simétrico.....94
- Tabela 8-** Histerese e ângulo de deslizamento da água no filme de 144 nm de espessura depositado sobre celulose (previamente tratada por *etching* durante 30 minutos).....96

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 21 |
| 2.1 Celulose | 21 |
| 2.2 Plasma..... | 26 |
| 2.2.1 Ablação por plasma | 28 |
| 2.2.2 Deposição de filmes finos por plasma | 30 |
| 2.3 Hidrofobicidade e superhidrofobicidade..... | 32 |
| 2.3.1 Modelo de Wenzel | 34 |
| 2.3.2 Modelo de Cassie-Baxter..... | 35 |
| 2.3.3 Energia de Superfície | 36 |
| 2.3.4 Histerese..... | 38 |
| 2.4 Fundamentos das técnicas de caracterização utilizadas | 40 |
| 2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura | 40 |
| 2.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva | 41 |
| 2.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 42 |
| 2.4.4 Perfilometria..... | 45 |
| 3 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL | 47 |
| 3.1 Preparação das amostras de celulose | 47 |
| 3.2 Sistema de tratamento a plasma..... | 47 |
| 3.3 Metodologia | 48 |
| 3.3.1 Efeito do tempo de ablação (1ª investigação)..... | 49 |
| 3.3.2 Efeito da espessura dos filmes depositados (2ª investigação) | 51 |
| 3.3.3 Efeito da otimização do procedimento (3ª investigação) | 52 |
| 3.4 Técnicas de caracterização | 53 |
| 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura | 53 |
| 3.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva | 53 |
| 3.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) | 54 |
| 3.4.4 Perfilometria..... | 55 |
| 3.4.5 Medida de ângulo de contato estático | 56 |

| | |
|--|------------|
| 3.4.6 Medida da histerese e ângulo de deslizamento..... | 56 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 59 |
| 4.1 Efeito do tempo de <i>etching</i> (1ª investigação) | 59 |
| 4.1.1 Morfologia | 59 |
| 4.1.2 Composição química e estrutura molecular..... | 63 |
| 4.1.3 Espessura e rugosidade dos filmes | 67 |
| 4.1.4 Molhabilidade..... | 69 |
| 4.1.5 Histerese e ângulo de deslizamento | 72 |
| 4.1.6 Considerações sobre a 1ª investigação..... | 74 |
| 4.2 Efeito da espessura dos filmes depositados (2ª investigação)..... | 75 |
| 4.2.1 Espessura e rugosidade dos filmes | 75 |
| 4.2.2 Morfologia | 76 |
| 4.2.3 Composição química e estrutura molecular..... | 78 |
| 4.2.4 Molhabilidade..... | 83 |
| 4.2.5 Histerese e ângulo de deslizamento | 87 |
| 4.2.6 Considerações sobre a 2ª investigação..... | 88 |
| 4.3 Efeito da otimização do procedimento (3ª investigação) | 90 |
| 4.3.1 Espessura e rugosidade | 90 |
| 4.3.2 Morfologia | 91 |
| 4.3.3 Composição química e estrutura molecular..... | 92 |
| 4.3.4 Molhabilidade..... | 94 |
| 4.3.5 Histerese e ângulo de deslizamento | 96 |
| 4.3.6 Considerações sobre a 3ª investigação..... | 97 |
| 5 CONCLUSÕES | 98 |
| REFERÊNCIAS..... | 100 |

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o uso de polímeros naturais tem se tornado cada vez mais frequente em diversas áreas. Devido à sua biodegradabilidade, ampla disponibilidade na natureza, flexibilidade, boa resistência mecânica e ainda pelo baixíssimo custo, a celulose é um biopolímero que apresenta destaque nas indústrias têxteis, de papel e embalagens (SIRVIÖ et al., 2013; WEBER et al., 2002), além de ser aplicada também na produção de sensores e biosensores (LAWRENCE; TAN; FLORESCA, 2014; LI; TIAN; SHEN, 2010) e como reforço em compósitos (BLEDZKI; GASSAN, 1999; FELDMANN; BLEDZKI, 2014; SPINACÉ et al., 2009).

Apesar das inúmeras vantagens, sua aplicação em alguns casos se torna restrita devido ao seu caráter fortemente hidrofílico, proveniente da presença do grande número de grupos hidroxilas livres (OH) em sua cadeia. Com o intuito de solucionar esta limitação, processos envolvendo a enxertia de siloxanos, isocianatos e compostos organometálicos (BELGACEM; GANDINI, 2005) por meio de reações com os grupos hidroxilas da celulose vêm sendo amplamente aplicados, de modo a torná-la fracamente receptiva a líquidos. Técnicas baseadas na deposição de filmes de múltiplas camadas pelo processo *Layer-by-layer* ou LbL (LU; HU, 2016; YANG; DENG, 2008), revestimento superficial por imersão pelo chamado processo *dip-coating* (HUANG et al., 2012), deposição de filmes inorgânicos por sol-gel (MAHLTIG; HAUFE; BÖTTCHER, 2005; NASIRIZADEH; DEGHANI; YAZDANSHENAS, 2015) são também comuns na obtenção da hidrofobicidade deste material.

Apesar da comprovada eficácia, estes métodos são normalmente conduzidos em meio aquoso, o que pode acarretar na mudança nas propriedades volumétricas do material. Deste modo, os processos envolvendo plasma vêm ganhando destaque na modificação superficial da celulose. O plasma pode ser definido como um gás ionizado que contém espécies carregadas e neutras, como elétrons, íons, átomos, moléculas, radicais e fótons. Diferentemente de outros processos, o plasma é considerado ecologicamente correto, seco e limpo. No entanto, a principal vantagem da utilização deste processo está na modificação química e morfológica apenas das camadas mais superficiais do material, com aproximadamente 0,01 μm (NAVARRO

et al., 2003), de modo que as propriedades volumétricas originais do substrato permanecem intactas.

Em muitos trabalhos, a hidrofobicidade da celulose é obtida por meio de tratamentos a plasma envolvendo gases contendo o elemento químico flúor. Navarro et al. (2003) produziram fibras de sisal hidrofóbico a partir de plasmas de fluorotrimetilsilano. Vaswani, Koskinen e Hess (2005) obtiveram amostras de celulose hidrofóbica e resistentes à penetração de líquidos apolares pela superfície a partir de plasmas de pentafluoretano e octafluorociclobutano.

Por meio de tratamentos utilizando hexafluoreto de enxofre (SF_6), alguns pesquisadores promoveram o caráter hidrofóbico na superfície de amostras de seda e algodão. Hodak et al. (2008) trataram amostras de seda exclusivamente com o intuito de alcançar a hidrofobicidade. Os resultados evidenciaram a eficácia do processo na obtenção desta propriedade, confirmada por valores de ângulo de contato de até 145° . Já Kamlangkla et al. (2010) obtiveram a hidrofobicidade em tecidos de algodão, no qual os valores de ângulo de contato atingiram os 149° .

Em outros trabalhos, o gás SF_6 foi aplicado com o intuito de produzir papel hidrofóbico. Jinkarn et al. (2012) submeteram substratos de papel ao plasma e demonstraram que o tempo de tratamento foi um parâmetro relevante na obtenção da hidrofobicidade do material. Camargo (2014) obteve amostras de celulose com superfície de baixa receptividade tanto a líquidos polares quanto apolares por meio da variação dos parâmetros de pressão do gás SF_6 e tempo de tratamento do plasma empregado.

Nos últimos anos, porém, um interesse maior tem se voltado à criação das chamadas superfícies superhidrofóbicas, as quais apresentam ângulo de contato superior a 150° e baixa histerese e que podem facilmente ser aplicadas nos mais diversos segmentos, como produção de dispositivos biomédicos, pára-brisas e janelas autolimpantes, superfícies anticorrosão, entre outros (GUO; LIU; SU, 2011).

A superhidrofobicidade é uma propriedade característica de muitos elementos da natureza, como as folhas de plantas (NEINHUIS; BARTHLOTT, 1997), as penas das aves e ainda as asas de insetos (WAGNER; NEINHUIS; BARTHLOTT, 1996). Dentre estes, o exemplo mais famoso é da folha da planta *Nelumba nucifera*, mais

popularmente conhecida por flor de Lótus. As folhas desta planta apresentam extrema repelência à água, de modo que as gotas escoam facilmente pela superfície e carregam consigo qualquer impureza contida na mesma. Desta maneira, a planta se mantém protegida de microorganismos e partículas de poeira que tendem a se acumular sobre sua superfície (MÜLLER et al., 2007; YAN; GAO; BARTHLOTT, 2011).

De acordo com diversos estudos, as propriedades autolimpantes e anticontaminantes inerentes a esta espécie estão associadas a dois fatores: rugosidade e baixa energia superficial (BARTHLOTT; NEINHUIS, 1997). No caso das plantas, estes fatores são representados, respectivamente, pela presença de estruturas em diferentes escalas de tamanho (distribuídas de forma hierárquica na superfície das folhas) e de partículas de cera, que atuam como uma camada de baixíssima receptividade à água.

O conhecimento acerca dos fatores responsáveis pela superhidrofobicidade da flor de Lótus tem inspirado intensamente o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas artificiais (GUO; LIU; SU, 2011). Processos envolvendo plasma se mostram bastante viáveis para esta finalidade, uma vez que proporcionam as modificações necessárias para a aquisição da superhidrofobicidade em uma superfície, inclusive na superfície de substratos de celulose. Conforme apresentado pela literatura, o caráter superhidrofóbico só é conseguido neste material através do processamento a plasma, se o mesmo for realizado com a combinação de duas etapas: *etching* e deposição de filme. A etapa de *etching* é responsável por remover espécies da superfície, contribuindo assim com o aumento da rugosidade. A etapa seguinte, de deposição de filme, realizada pela técnica conhecida como deposição de vapor químico estimulado a plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*- PECVD) proporciona a redução da energia superficial do material.

Em um de seus trabalhos, Balu, Breedveld e Hess (2008) demonstraram que o processo de *etching*, conduzido por plasma de oxigênio, proporcionou a criação de estruturas em micro- e nanoescala na superfície da celulose que, posteriormente recoberta por um filme à base de pentafluoretano por PECVD, tornou-se superhidrofóbica (ângulo de contato superior a 160°). Além disso, obteve-se também, com a variação do tratamento, superfícies tanto de baixa quanto de alta

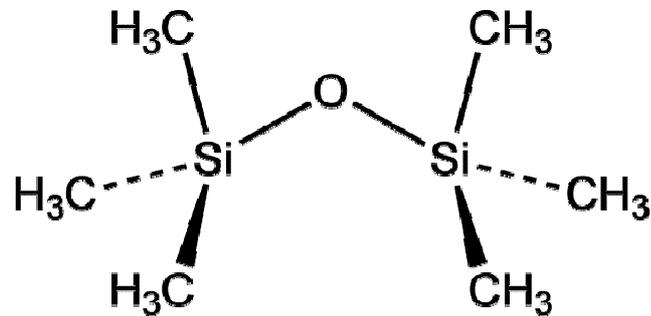
histerese, conhecidas como “*roll-off*” e “*sticky*”, respectivamente. Também a partir de *etching* com oxigênio e filme à base de pentafluoretano, Li, Breedveld e Hess (2013) confirmaram a possibilidade da geração de celulose com superfície superanfifóbica, isto é, de baixa receptividade tanto a líquidos polares quanto apolares.

Como alternativa aos tão tradicionais filmes à base de flúor, outros compostos vêm sendo utilizados na etapa de deposição de filmes para geração da superhidrofobicidade da celulose, como é o caso dos filmes DLC (do inglês *diamond-like carbon*), por exemplo. Apesar da hidrofobicidade característica, os filmes DLC podem contribuir para obtenção da superhidrofobicidade desde que a superfície apresente uma rugosidade adequada. Li et al. (2013) comprovaram que o pré-tratamento com oxigênio foi crucial para o aumento do ângulo de contato e da redução da histerese da superfície de papéis recobertos por um filme à base de acetileno (C_2H_2), de modo que, após 60 minutos de *etching*, o ângulo de contato passou de 130° para aproximadamente 162° .

A superhidrofobicidade também foi obtida na superfície de amostras de madeira submetidas aos processos de *etching* e deposição de filme à base de acetileno, conforme demonstrado no trabalho de Xie et al. (2015), no qual o ângulo de contato foi de cerca de 154° e a alta histerese apresentada revelou uma alta aderência da água à superfície do substrato.

Outra opção bastante atrativa na geração de filmes livres de flúor é a utilização dos chamados organossilicones. Nesta classe de compostos, o hexametildisiloxano (HMDSO) tem se destacado como precursor em processos de deposição de filme sobre a superfície dos diferentes materiais devido a não toxicidade, ampla disponibilidade no mercado, elevada pressão de vapor mesmo a temperatura ambiente e custo relativamente baixo (BLANCHARD et al., 2015; VENDEMIATTI et al., 2015). Além de flexibilidade e hidrofobicidade, os filmes depositados a partir deste composto apresentam também uma maior estabilidade temporal do que filmes gerados por meio de outros precursores (GENGENBECH; GRIESSER, 1999). A fórmula estrutural da molécula de HMDSO está esquematizada na Figura 1.

Figura 1- Fórmula estrutural da molécula de hexametildisiloxano (HMDSO).



Fonte: Sigma Aldrich (2016)¹.

Apesar de suas excelentes propriedades, superfícies diretamente recobertas com filme à base de HMDSO não são suficientes na geração da superhidrofobicidade e na redução da histerese da celulose, conforme revelado nos trabalhos de Denes et al. (1999) e Zanini et al. (2008). Em ambos os casos, substratos de madeira foram expostos ao plasma de deposição de HMDSO, o qual ocasionou apenas a hidrofobicidade do material (ângulos de contato inferiores a 130°).

Até o momento, não há relatos na literatura de trabalhos sobre a modificação superficial da celulose a partir de processos a plasma envolvendo as etapas de *etching* e de deposição de um filme à base de HMDSO. Deste modo, baseando-se no conceito de que a superhidrofobicidade depende principalmente da criação de uma topografia adequada da superfície por meio de tratamentos prévios, combinada a um agente que proporcione baixa energia superficial, o presente trabalho tem por objetivo promover a modificação da molhabilidade superficial da celulose por meio de processos combinados de ablação por *etching* e deposição de filmes a plasma livres de flúor e ainda investigar os parâmetros do plasma de modo a determinar a melhor condição para obtenção de uma superfície superhidrofóbica.

¹ Disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com> >. Acesso em: 18 dez. 2016.

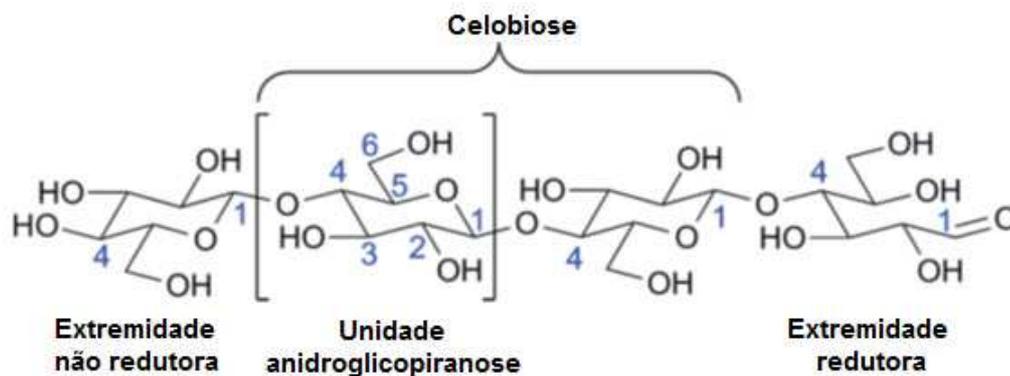
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Celulose

A celulose é o composto orgânico mais abundante encontrado na natureza. Este biopolímero foi descrito pela primeira vez em 1838 pelo químico francês Anselme Payen como um produto fibroso e resistente, remanescente de tecidos vegetais após tratamentos com ácidos e amônia e posterior extração com água, álcool e éter (KLEMM et al., 2005). Após análise elementar, a fórmula molecular da celulose foi estabelecida como $C_6H_{10}O_5$. A celulose é o principal constituinte da parede celular das plantas, atuando como componente estrutural das mesmas. Os diferentes tipos de madeira e as principais fibras vegetais como sisal, algodão, juta e linho são algumas das principais fontes deste recurso renovável. No entanto, a celulose pode ser encontrada também em organismos procariontes e eucariontes, como algas, bactérias, fungos e tunicados (PÉREZ; SAMAIN, 2010).

A estrutura da celulose é constituída por unidades β -D-anidroglicopirranose unidas entre si por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4), que dão origem a um polissacarídeo de cadeia linear, conforme mostra a Figura 2 (GARDNER et al., 2008). A unidade repetitiva da celulose é formada por duas unidades anidroglicopirranose adjacentes e recebe o nome de celobiose.

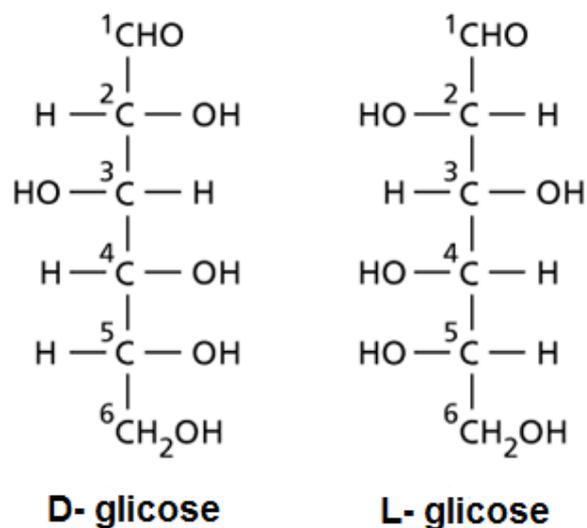
Figura 2- Representação da estrutura química da celulose.



Fonte: Adaptado de Credou e Berthelot (2014).

A formação da molécula da celulose se dá pelo processo de condensação do monossacarídeo D-glicose, cuja designação D (dextrogiro) se refere à posição do grupo hidroxila (OH), que está à direita do átomo de carbono assimétrico mais afastado do grupo aldeído (KLOCH et al., 2005); quando ocorre o contrário, denomina-se a molécula como levogiro (L). A diferença entre estes enantiômeros pode ser vista na Figura 3.

Figura 3- Representação das moléculas de D-glicose e L-glicose.



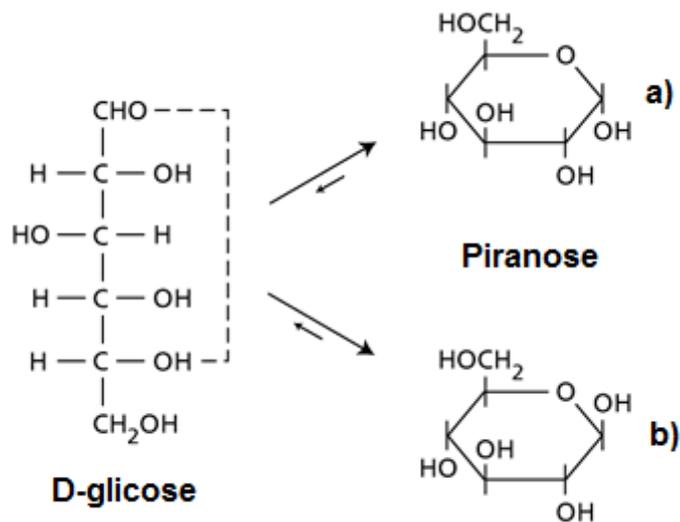
Fonte: Adaptado de Plant Physiology and Development (2016)².

A conformação cíclica é mais comum do que a conformação linear em polissacarídeos, devido à possibilidade do oxigênio da carbonila reagir com os grupos hidroxila, gerando uma estrutura em forma de anel de seis membros denominada piranose. Esta estrutura pode ser encontrada tanto sob a forma α -D-glicose ou β -D-glicose (Figura 4), esta última característica da celulose.

As extremidades da cadeia da celulose são quimicamente diferentes (Figura 2). Enquanto uma das extremidades apresenta um grupo C4-OH e a estrutura permanece fechada (extremidade não redutora), a outra conta com um grupo C1-OH e uma estrutura aldeídica em equilíbrio, constituindo a extremidade redutora (CREDOU; BERTHELOT, 2014).

² Disponível em: <<http://6e.plantphys.net/topic14.01.html>>. Acesso em: 10 jun. 2016.

Figura 4- Representação da molécula de D-glicose sob a forma denominada piranose, apresentando configuração a) α -D- glicose e b) β -D-glicose.



Fonte: Adaptado de Plant Physiology and Development (2016)³.

A massa molar desta macromolécula pode sofrer grande variação, geralmente numa faixa entre 300.000 e 500.000 g/mol (MENEZES, 2007). O comprimento da cadeia, representado pelo grau de polimerização (GP), depende da quantidade de unidades anidroglicopiranose presentes na cadeia e pode variar de acordo com a origem do material e o tratamento que o mesmo recebe (KLEMM et al., 2005).

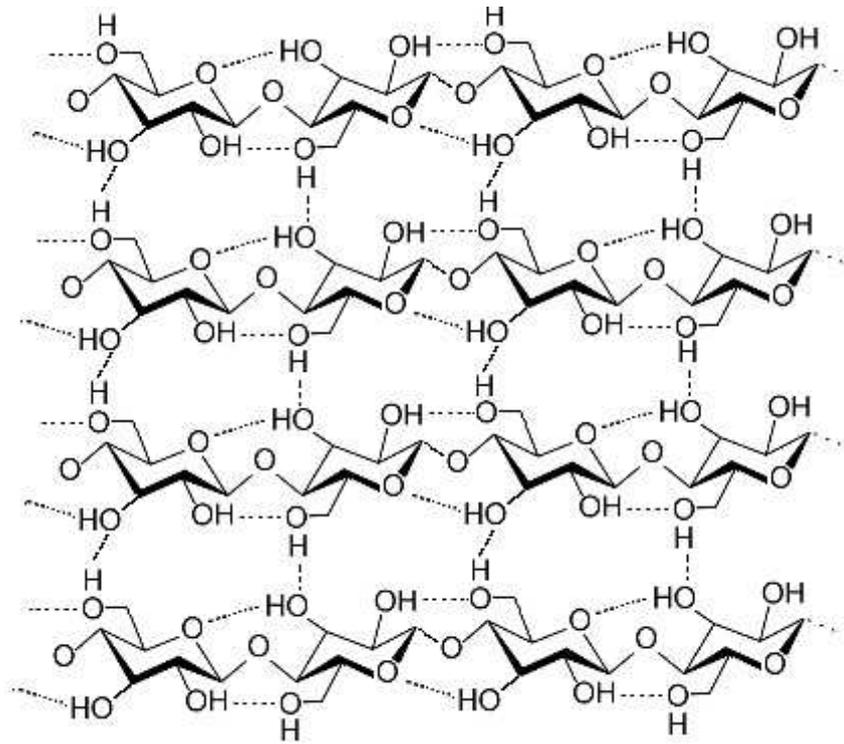
A celulose contém uma grande quantidade de grupos hidroxilas (OH) livres (Figura 5), localizados nos átomos de carbono 2, 3 e 6. Devido à presença destes grupos, a formação de ligações de hidrogênio inter- e intramoleculares é bastante favorecida na molécula (MENEZES, 2007). As ligações intermoleculares são responsáveis pela rigidez das cadeias, enquanto que as ligações intramoleculares atuam na geração da parede celular das fibras.

As fibras são formadas pela junção de feixes de cadeias da celulose, constituindo as chamadas micelas. O agrupamento de micelas dá origem às microfibrilas que, quando juntas formam as fibrilas ou macrofibrilas (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). As microfibrilas que constituem a estrutura das fibras

³ Disponível em: <<http://6e.plantphys.net/topic14.01.html>>. Acesso em: 10 jun. 2016.

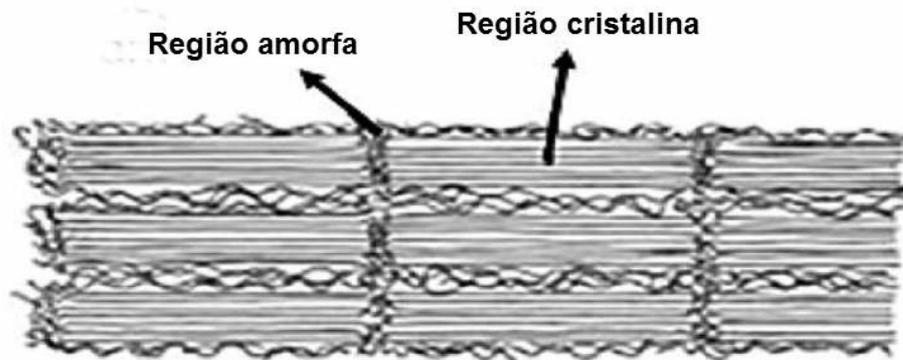
apresentam regiões cristalinas (altamente organizadas) permeadas por regiões amorfas (muito ou totalmente desorganizadas), o que confirma a natureza semi-cristalina do material (Figura 6).

Figura 5- Representação das ligações intermoleculares e intramoleculares na molécula de celulose.



Fonte: Brasil Escola (2016)⁴.

Figura 6- Ilustração das regiões amorfas e cristalinas que constituem as microfibrilas.



Fonte: Adaptado de Silva e D'Almeida (2009).

⁴ Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/por-que-madeira-nao-derrete.htm>>. Acesso em: 15 jun. 2016.

Na porção cristalina da celulose existe um arranjo geométrico que se repete pelos eixos cristalográficos e que recebe o nome de célula unitária (SILVA; D'ALMEIDA, 2009). A celulose possuiu mais de uma forma polimórfica, isto é, sua célula unitária não tem uma única dimensão. A celulose nativa, conhecida como celulose I, cristaliza na forma de duas estruturas, sendo elas a estrutura triclínica (I_{α}) e a estrutura monoclínica (I_{β}). A fração I_{α}/I_{β} na celulose nativa vai depender de sua origem; enquanto a célula unitária I_{β} encontra-se geralmente na celulose proveniente da madeira e do algodão, a célula unitária I_{α} é comum em bactérias e algas (CREDOU; BERTHELOT, 2014).

A partir de determinados tratamentos, a celulose nativa pode ser convertida em outros polimorfos, uma vez que a dimensão da célula unitária é alterada. Deste modo, é possível obter celuloses do tipo II, III e IV. A celulose do tipo II pode ser obtida a partir de tratamento com hidróxido de sódio. Já a celulose do tipo III é produzida a partir do tratamento da celulose I ou II com aminas ou amônia, enquanto que a celulose do tipo IV por tratamento com glicerol a altas temperaturas ou apenas por tratamento térmico da celulose I ou II (MENEZES, 2007).

Os grupos hidroxilas (OH) livres na molécula de celulose são os principais responsáveis por seu caráter hidrofílico, de modo que sua superfície interage facilmente com água, a ponto de ser molhada por ela. No entanto, apesar desta afinidade, a celulose é ao mesmo tempo insolúvel neste tipo de solvente (SAMYN, 2013). A insolubilidade da celulose em meio aquoso é um fator relacionado à forte interação promovida pelas ligações de hidrogênio. Nas regiões cristalinas, os grupos OH são menos acessíveis, pois as cadeias estão mais ordenadas e unidas entre si. Já nas regiões amorfas, a mesma regularidade apresentada pela fase cristalina não é observada e a força de ligação entre as cadeias é menos efetiva, facilitando a permeação de água e outros reagentes. Este fator explica a capacidade que a celulose apresenta em absorver água, mas não ser dissolvida por ela.

2.2 Plasma

O plasma, também conhecido como o quarto estado da matéria, pode ser definido como um gás ionizado que conduz eletricidade e é ao mesmo tempo eletricamente neutro, uma vez que é formado por espécies positivas e negativas em iguais proporções (YASUDA, 1985). O plasma pode ser gerado de diferentes maneiras, sendo uma delas pelo fornecimento de energia sob a forma de calor. Em temperaturas superiores a 10000 K, todas as moléculas e átomos de um sistema encontram-se ionizados. Deste modo, o Sol e outras estrelas podem ser considerados como plasma, uma vez que apresentam temperaturas entre 5000 e 70000 K (YASUDA, 1985). Na natureza, o plasma pode se apresentar também sob outras formas, como relâmpagos, auroras boreais, no espaço entre as galáxias, entre outros.

Em laboratórios, uma das maneiras mais simples e controladas de se gerar plasma é por meio da aplicação de campos elétricos (contínuos ou alternados) a gases ou vapores que se encontram a baixa pressão ($10^{-1} - 10^3$ Pa). O processo ocorre no interior de uma câmara ou reator a baixa pressão, no qual são injetados os gases. Ao se aplicar o campo elétrico ao gás, há a formação da descarga luminescente, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 7.

O campo elétrico gerado entre os eletrodos (paralelos entre si e ordenados horizontalmente) presentes no interior da câmara acelera os elétrons livres presentes no gás (criados a partir da ionização de moléculas neutras do ar devido à ação dos raios cósmicos), conferindo-lhes maior energia. A partir de colisões inelásticas entre os elétrons energéticos e átomos ou moléculas do gás, são formados mais elétrons, íons, fótons, radicais livres e espécies tanto em estado neutro quanto excitado, o que demonstra o alto grau de ativação do plasma.

A luminescência característica do plasma se deve à presença de espécies excitadas geradas por meio de colisões entre elétrons rápidos com átomos ou moléculas. Quando um átomo adquire energia, ele pode ser promovido de seu estado de energia fundamental para um nível energético maior, atingindo assim um estado excitado, que apresenta pouca estabilidade. Deste modo, o átomo tende a

retornar rapidamente para seu estado original (menos energético), sendo então a energia excedente liberada na forma de fótons (RANGEL, 1999).

Figura 7- Representação esquemática do reator utilizado em processos a plasma.

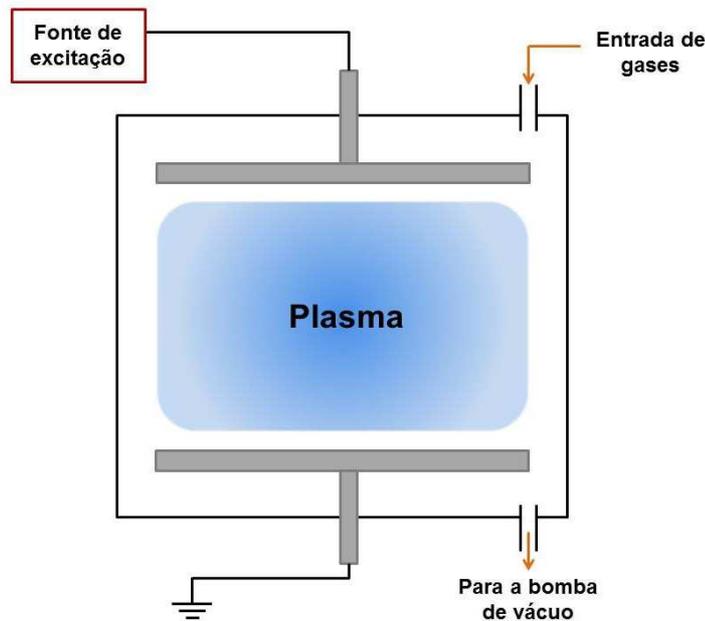


Figura de Janine S. G. de Camargo.

Nos estados excitados chamados de metaestáveis, nos quais as espécies excitadas apresentam maior estabilidade, a emissão de luz ocasionada pelo retorno do elétron a seu estado fundamental é pouco provável. Deste modo, a energia excedente pode ser transferida a outras espécies do sistema por meio de colisões, sem a ocorrência de emissão de luz (RANGEL, 1999). No entanto, durante estas colisões, o metaestável pode, ao invés de perder, adquirir energia, fazendo com que o elétron passe para um nível maior de energia ou que seja completamente liberado, originando um íon.

Na colisão de elétrons energéticos com as moléculas presentes no gás, a quantidade de energia transferida pode ser suficiente para promover a fragmentação de ligações químicas, o que acarreta a formação de radicais livres.

Em plasmas de descargas luminescentes, as espécies químicas presentes não se encontram em equilíbrio termodinâmico, isto é, elétrons, íons e moléculas

possuem diferentes temperaturas devido ao modo como cada um adquire e transfere a energia no plasma (RANGEL, 1999; YASUDA, 1985). Os elétrons e os íons, por exemplo, são facilmente acelerados por um campo elétrico e ganham energia, enquanto que o mesmo não ocorre com as moléculas. Deste modo, a diferença de temperatura entre eles se torna bastante significativa, sendo a temperatura dos elétrons em torno de 10^4 K, dos íons numa faixa entre 300 e 1000 K e das moléculas em torno de 300 K (YASUDA, 1985). Uma vez que apenas a temperatura dos elétrons é elevada e a das demais espécies permanece próxima à ambiente, inclusive a temperatura das amostras (GRILL, 1994), o plasma de não-equilíbrio termodinâmico, também chamado de plasma frio, é um procedimento bastante viável na modificação de superfícies de materiais termossensíveis.

Ao interagir com a superfície de um material, as espécies do plasma promovem (i) a incorporação de átomos ou grupos funcionais (funcionalização), (ii) a geração de pontos reativos na superfície (ativação), (iii) a ablação/corrosão química ou física da superfície (*etching* e *sputtering*, respectivamente), (iv) a deposição de finas camadas (filmes) de compostos orgânicos e inorgânicos sobre a superfície e ainda (v) a implantação iônica por imersão em plasma (SILIPRANDI, 2007). Estas modificações na superfície dos materiais dependem fortemente do controle de diversos parâmetros, como pressão total dos gases, frequência e potência do sinal de excitação, composição química do plasma, geometria do reator e dos eletrodos e fluxo dos gases (MOROSOFF, 1990).

2.2.1 Ablação por plasma

O processo de ablação é caracterizado pela remoção das espécies da superfície de um material quando esta é submetida ao plasma. Tal processo ocorre por meio do estabelecimento da descarga luminescente a partir de gases reativos ou nobres. A ablação conduzida por plasma pode ocorrer por dois mecanismos diferentes: o desbaste físico, chamado de *sputtering* e a corrosão química, denominada *etching*.

O *sputtering* é um método físico, no qual ocorre a colisão entre espécies energéticas do plasma com os átomos da superfície do material. Nesta colisão, a energia transferida é suficiente para promover o rompimento de ligações químicas e, conseqüentemente, a retirada de material da amostra. O material removido da superfície não é necessariamente retirado pelo sistema de vácuo; ele pode permanecer no plasma e ser ativado, podendo posteriormente retornar à superfície do sólido (RANGEL, 1999). O processo de ablação por *sputtering* é favorecido pela utilização de gases inertes e de alta massa molar, como o argônio (YASUDA, 1985), por exemplo, uma vez que estes elementos promovem uma maior transferência de momento e não são incorporados ao material. Na Figura 8 é possível ver um esquema de tal processo.

Figura 8- Representação do processo de *sputtering*.

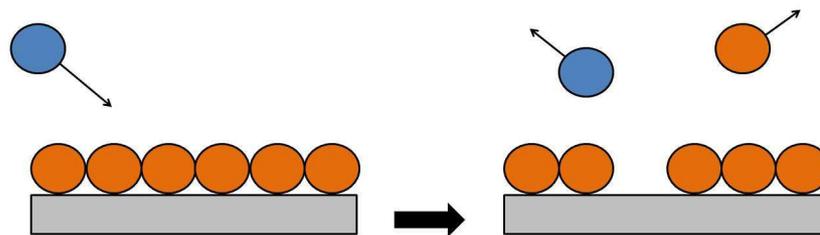


Figura de Janine S. G. de Camargo.

O *etching* envolve a remoção de espécies de um material pela reação química entre as espécies reativas do plasma e espécies da superfície, de modo a formar subprodutos voláteis, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 9. Estes grupos podem permanecer na descarga e ser reincorporados ao sólido ou ainda ser retirados do sistema pela bomba de vácuo. Diferentemente do método de ablação por *sputtering*, no *etching* são utilizados gases contendo elementos como oxigênio, flúor e cloro que, apesar de apresentarem alta reatividade e, portanto, afinidade com a superfície do material, não promovem a formação de filmes sobre o mesmo (YASUDA, 1985). Trata-se de um processo bastante empregado na fabricação de circuitos integrados, na limpeza de superfícies e também na modificação das características de filmes depositados a plasma (SILIPRANDI, 2007; YASUDA, 1985).

Figura 9- Representação do processo de *etching*.

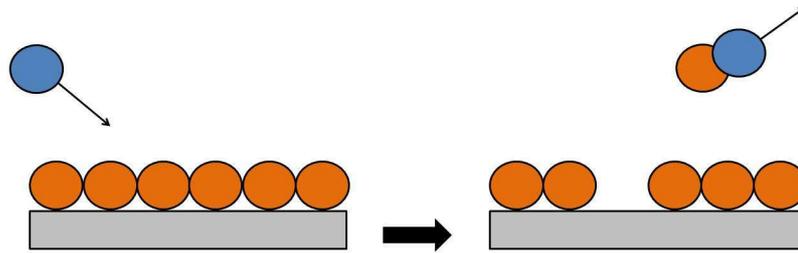


Figura de Janine S. G. de Camargo.

2.2.2 Deposição de filmes finos por plasma

O processo de deposição de filmes por plasma se baseia na fragmentação de moléculas de um gás pela ação da descarga luminescente e ocorre pelo mecanismo denominado deposição de vapor químico estimulado a plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition- PECVD*).

A quebra das ligações químicas destas moléculas ocasiona a formação de radicais livres, que, devido a sua alta reatividade, interagem com a superfície do material exposta ao plasma e formam filmes finos (camadas com espessuras menores que 1 μm) sobre o mesmo. Diversos tipos de compostos orgânicos e inorgânicos podem ser utilizados na formação de filmes finos por PECVD. Dentre os orgânicos, destacam-se o acetileno, benzeno, pentafluoretano, metano, entre outros. Pela combinação de mais de um destes compostos ou pela mistura entre eles e gases inertes ou reativos, pode-se promover a deposição de filmes orgânicos pelo processo denominado polimerização a plasma.

Com o estabelecimento do plasma, o composto gasoso injetado inicialmente sofre transformações, sendo convertido em uma série de espécies reativas. Nesta etapa, diversas reações ocorrem no plasma, mas duas se destacam no processo de polimerização: a polimerização induzida a plasma e a polimerização em regime de plasma (YASUDA, 1985). Ambos os mecanismos ocorrem simultaneamente durante a formação do filme polimérico e por meio dos parâmetros de deposição, é possível estabelecer o controle na predominância de um sobre o outro e assim obter filmes poliméricos com propriedades específicas. Outro mecanismo que ocorre durante a

polimerização é a ablação. Este processo influencia fortemente na composição química, na estrutura e até mesmo na espessura do filme formado, uma vez que é responsável por remover as espécies do filme previamente depositado (MASCAGNI, 2009).

Na polimerização induzida a plasma, a formação do filme sobre o substrato acontece de forma bastante semelhante à polimerização convencional. Pela ação da descarga, espécies moleculares são ativadas a partir do composto orgânico inicial. Por meio do agrupamento destas moléculas, ou seja, pela propagação das cadeias, o filme é gerado. Este tipo de polimerização ocorre diretamente da fase plasma para a fase sólida, o que garante que os grupos funcionais do monômero sejam mantidos a ponto de originar um filme verdadeiramente polimérico. Quando há predominância deste processo, o filme gerado apresenta características bastante semelhantes ao monômero empregado (RANGEL, 1999).

No processo de polimerização em regime de plasma, ocorre uma fragmentação mais intensa do monômero, devido à colisão com elétrons energéticos presentes no plasma. Deste modo, além de moléculas, diversas outras espécies reativas são produzidas. Ainda na fase plasma, estas espécies podem se recombinar e dissociar inúmeras vezes antes de finalmente se depositar sobre a superfície do substrato na forma de um filme. Além disso, os gases residuais gerados pela intensa fragmentação do composto inicial podem ser novamente ativados e incorporados ao filme ou simplesmente retirados do sistema pela bomba de vácuo. O filme polimerizado sob este mecanismo apresenta uma estrutura altamente desordenada, com alto grau de ramificação e de ligações cruzadas (RANGEL, 1999; MASCAGNI, 2009).

Filmes finos produzidos pelo método de PECVD normalmente apresentam superfícies brilhantes, o que favorece aplicações ópticas (MARTINU; POITRAS, 2000) e são aderentes, podendo ser facilmente depositados sobre qualquer tipo de substrato, com espessuras de 50 a 1000 nm (MOROSOFF, 1990).

A partir do controle dos parâmetros de deposição, pode-se obter filmes com grande variedade de propriedades. Alguns exemplos são superfícies hidrofóbicas (HEGEMANN; BRUNNER; OEHR, 2001; KIM et al., 2003) e de baixa permeabilidade a gases para aplicações em embalagens alimentícias (ERLAT et al.,

1999; PLOG et al., 2011), filmes biocompatíveis (FAVIA; d'AGOSTINO, 1998; YOSHIDA et al., 2013), superfícies com propriedades isolantes ou condutoras utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos (MORITA; HATTORI, 1990), filmes protetivos contra corrosão (FRACASSI et al., 2003), entre outros.

2.3 Hidrofobicidade e superhidrofobicidade

O nível de interação entre uma superfície e determinado líquido, isto é, a tendência apresentada pelo líquido em se espalhar ou não pela superfície ao qual é depositado, é definido pela propriedade de molhabilidade. Segundo o modelo de Young (YOUNG, 1805), a molhabilidade de uma superfície é determinada por meio da medição do chamado ângulo de contato (θ), que corresponde ao ângulo formado entre a linha tangente à superfície da gota de um líquido e a linha horizontal referente à superfície da amostra, conforme está ilustrado na Figura 10.

Figura 10- Representação da molhabilidade de uma superfície em termos do ângulo de contato (θ) e das tensões superficiais nas interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido (γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL}).



Figura de Janine S. G. de Camargo.

Neste modelo, o ponto de equilíbrio da interação sólido-líquido depende das forças relacionadas às tensões superficiais nas interfaces entre as fases sólida, líquida e vapor quando o líquido entra em contato com a superfície lisa e plana. Esta relação de equilíbrio é descrita pela chamada equação de Young (BURKARTER, 2010):

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

na qual γ_{LV} está relacionado à tensão superficial na interface líquido-vapor, γ_{SV} é a tensão superficial na interface sólido-vapor, γ_{SL} é tensão superficial na interface sólido-vapor e θ se refere ao ângulo de contato.

Quando uma gota de determinado líquido é colocada sobre a superfície de um material e se espalha, o ângulo de contato formado é menor que 90° , o que confirma a forte receptividade da superfície ao líquido. Já quando a gota depositada se apresenta bastante esférica, ou seja, quando o nível de espalhamento é bastante baixo, a receptividade da superfície ao líquido também é reduzida, resultando em valores de ângulo de contato superiores a 90° . Deste modo, pode-se classificar estas superfícies como hidrofílicas e hidrofóbicas, respectivamente. No entanto, há ainda situações em que as superfícies podem apresentar valores de ângulo de contato inferiores a 10° , sendo então denominadas superhidrofílicas ou ainda ângulos de contato superiores a 150° , caracterizando as chamadas superfícies superhidrofóbicas (KOCH; BARTHLOTT, 2009). A Figura 11 ilustra os diferentes tipos de superfícies de acordo com o grau de afinidade a líquidos apresentada por elas.

Figura 11- Representação dos diferentes tipos de superfícies, classificadas de acordo com o ângulo de contato.

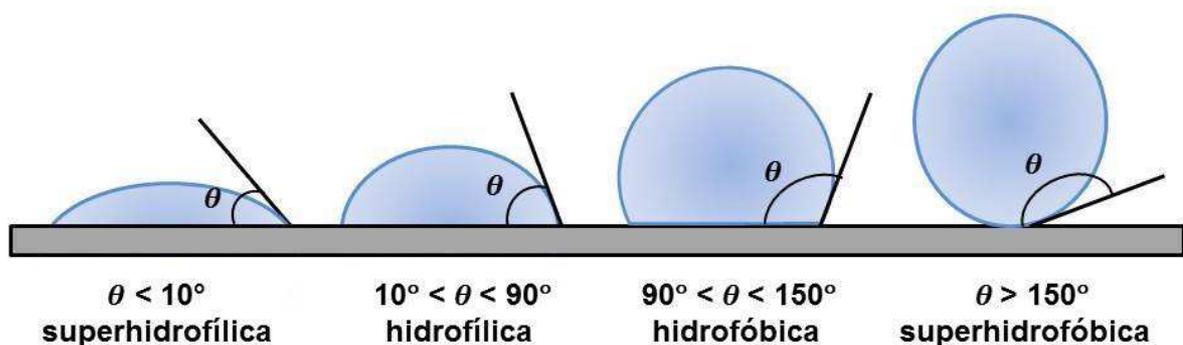


Figura de Janine S. G. de Camargo.

As propriedades de hidrofobicidade e superhidrofobicidade dependem principalmente da combinação de uma morfologia adequada e de uma energia superficial reduzida da superfície. No caso da superhidrofobicidade, a morfologia desempenha papel fundamental, pois na presença de micro- e nanoestruturas

hierárquicas na superfície, que podem ser criadas por diferentes métodos (GUO; LIU; SU, 2011) e podem apresentar diferentes formatos (AHUJA et al., 2007; FÜRSTNER et al., 2005; ONDA et al., 1996), a gota do líquido pode se comportar de maneiras distintas quando entra em contato com o material. Sendo assim, dois modelos são adotados para descrever o efeito da rugosidade no aumento do caráter hidrofóbico de uma superfície, o modelo de Wenzel e o modelo de Cassie-Baxter (BURKARTER, 2010; SONG; ROJAS, 2013).

2.3.1 Modelo de Wenzel

O modelo de Wenzel (WENZEL, 1936) se destina ao estudo da molhabilidade em superfícies rugosas. Neste modelo, considera-se que o líquido entra diretamente em contato com a superfície, por meio do preenchimento dos espaços entre as estruturas presentes, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12- Representação da disposição de uma gota sobre uma superfície rugosa segundo modelo de Wenzel.

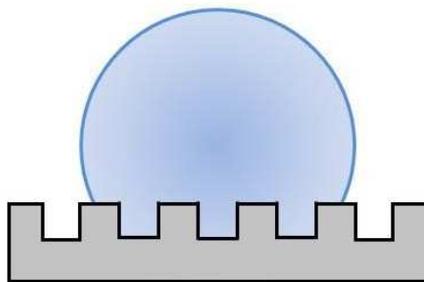


Figura de Janine S. G. de Camargo.

O ângulo de contato de uma superfície rugosa, segundo o modelo de Wenzel, pode ser definido pela modificação da equação de Young da seguinte forma:

$$\cos \theta' = \frac{r (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta \quad (2)$$

onde θ' é o ângulo de contato de uma superfície rugosa e r é o fator de rugosidade, que é a razão entre a área total da superfície rugosa e a área aparente ($r = 1$ para superfícies lisas ou $r > 1$ para superfícies rugosas).

De modo geral, o modelo sugere que a rugosidade é um parâmetro que pode intensificar tanto o caráter hidrofílico quanto hidrofóbico de uma superfície. Como o fator r é multiplicativo e sempre maior ou igual a 1, ele aumenta o valor do primeiro termo na equação (2), e pela propriedade da função cosseno, o valor do ângulo aparente θ' tende a 0 ou 180°.

2.3.2 Modelo de Cassie-Baxter

O modelo de Cassie-Baxter (CASSIE; BAXTER, 1944), ao contrário do modelo de Wenzel, considera que o líquido depositado sobre a superfície não penetra nas estruturas e se mantém suspenso no topo delas. Este comportamento se deve à presença de bolhas de ar que preenchem os canais entre as estruturas e impedem a penetração do líquido. Uma representação deste modelo está ilustrada na Figura 13.

Figura 13- Representação da disposição de uma gota sobre uma superfície rugosa segundo modelo de Cassie-Baxter.

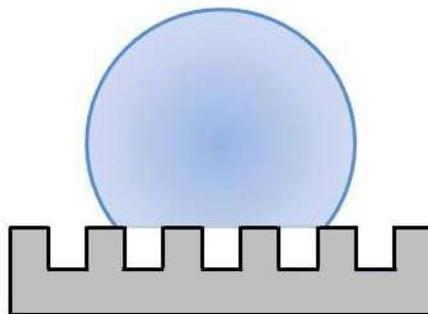


Figura de Janine S. G. de Camargo.

Neste caso, a interface entre o líquido e a superfície é composta por duas interfaces, sendo uma delas a interface sólido-líquido e a outra a interface líquido-vapor. No estado Cassie-Baxter, relata-se que cada uma destas interfaces contribui com um ângulo de contato diferente. Com o espalhamento do líquido sobre a superfície contendo duas fases distintas, o ângulo de contato aparente (θ_a) pode ser descrito como:

$$\cos \theta_a = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

no qual f_1 e f_2 correspondem às frações da fase 1 e 2 que compõem a superfície, enquanto que θ_1 e θ_2 são os valores de ângulo de contato das fases 1 e 2, respectivamente. Logo:

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (4)$$

Considerando que em uma superfície superhidrofóbica a gota fica suspensa pelas bolhas de ar aprisionadas entre as estruturas, conforme Figura 12, tem-se que o ângulo de contato para o ar é de 180° . Ao assumir que f_2 é a fração de ar com a qual o líquido está em contato, pode-se reescrever a equação (3) da seguinte maneira:

$$\cos \theta_a = f_1 \cos \theta_1 - f_2 \quad (5)$$

Substituindo f_2 a partir da equação (4), na equação (5), conclui-se que o ângulo aparente pode ser expresso por:

$$\cos \theta_a = f (1 + \cos \theta) - 1 \quad (6)$$

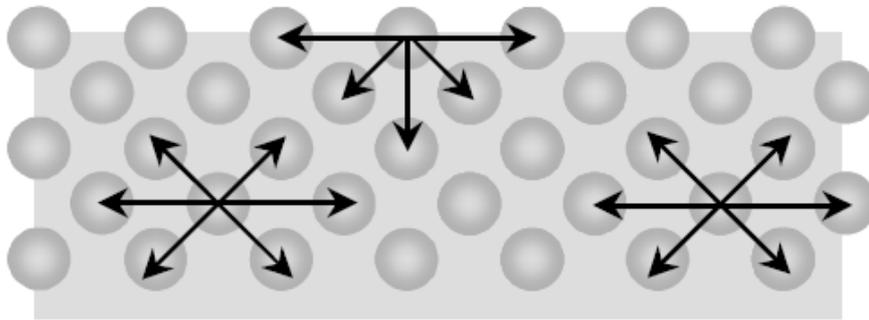
onde f representa a fração da superfície com a qual a gota está em contato e θ é o ângulo entre a gota e a superfície.

2.3.3 Energia de Superfície

A energia de superfície pode ser mais facilmente explicada considerando a interação de um líquido e um sólido. De forma geral, as espécies contidas no interior

de um líquido, como átomos e moléculas, movem-se em todas as direções com o intuito de estabelecer um estado de menor energia potencial, isto é, numa posição em que todas as forças atuantes estejam em equilíbrio (BURKARTER, 2010). O mesmo comportamento não é apresentado pelas espécies presentes na superfície do líquido, uma vez que estas sofrem influência das moléculas da fase vapor e da fase sólida. Deste modo, as moléculas da superfície são atraídas para o centro, conforme mostra a Figura 14, fazendo com a mesma fique sob tensão, ocasionando o efeito de tensão superficial, também conhecida como energia de superfície (RANGEL, 2008).

Figura 14- Representação das interações entre as espécies no interior e na superfície do líquido.



Fonte: RANGEL (2008).

O formato esférico que uma gota adquire no ar também é explicado por este efeito. Como as espécies da superfície possuem mais energia se comparadas às espécies do interior do líquido, este tende a se conformar numa geometria que permita reduzir ao máximo a área de sua superfície. Nestes casos, este formato corresponde a uma esfera (RANGEL, 2008).

Segundo proposto por Fowkes (1964), a tensão superficial pode também ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas ou apolares (γ_d) – também conhecidas como interações de London- e não dispersivas ou polares (γ_p), denominadas interações de Keesom ou mais popularmente de ligações de hidrogênio. A relação entre estas contribuições é expressa como:

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (7)$$

A molhabilidade de um líquido sobre a superfície de um sólido tem forte relação com as energias de superfícies envolvidas na interação, de modo que, para superfícies hidrofílicas, a energia de superfície é relativamente alta, enquanto que para superfícies hidrofóbicas, a energia de superfície é baixa.

2.3.4 Histerese

A histerese é outro fator que caracteriza uma superfície superhidrofóbica e que determina se o líquido apresenta ou não aderência à superfície. Ela consiste na diferença entre o chamado ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato de recuo:

$$\delta\theta = \theta_A - \theta_R \quad (8)$$

De forma geral, a histerese depende da interação interfacial entre o líquido e o sólido. Deste modo, em superfícies nas quais a afinidade a um líquido é elevada e ocorre o espalhamento da gota, nota-se uma alta interação entre as fases envolvidas, ocasionando uma alta histerese. Por outro lado, se a superfície em questão apresenta uma determinada morfologia, a interação entre as fases líquida e sólida é relativamente menor e a histerese tende então a ser mais baixa (LI; BREEDVELD; HESS, 2013).

De modo geral, há dois métodos de medição dos ângulos de avanço e recuo. Um deles consiste na deposição de uma gota por meio de uma agulha sobre uma superfície horizontal. O volume da gota é aumentado ao máximo, sem, no entanto ultrapassar a interface sólido-líquido. Deste modo, obtém-se o ângulo de avanço (Figura 15a). Quando o volume da gota é removido, pela sucção da agulha, sem reduzir a interface entre as fases envolvidas, determina-se o ângulo de recuo (Figura 15b). A outra maneira consiste na determinação destes ângulos por meio da deposição de uma gota sobre a superfície de uma amostra fixada em uma base que sofre inclinação numa faixa de 0 a 90°. A gota então tende a apresentar um maior valor de ângulo no lado que se encontra em declive e um ângulo de valor inferior no lado da gota que se apresenta em aclave, determinando assim, os ângulos de avanço e recuo, respectivamente, conforme é ilustrado na Figura 16.

Figura 15- Método de determinação do (a) ângulo de avanço e (b) ângulo de recuo de uma gota depositada sobre uma superfície horizontal.

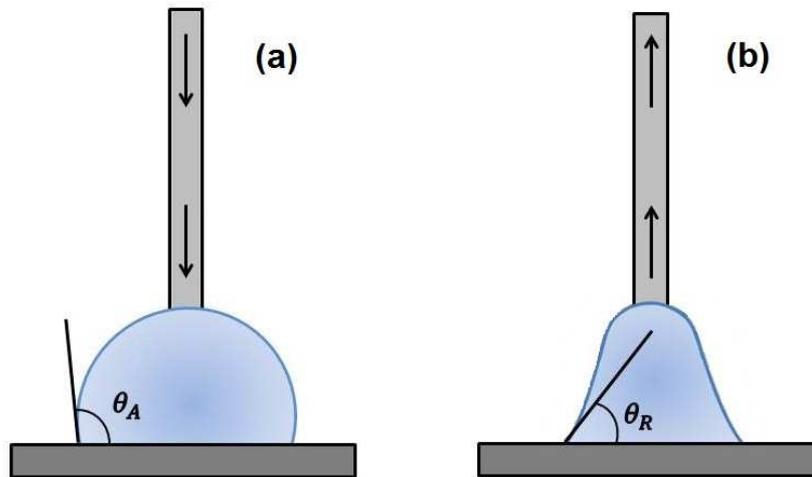


Figura de Janine S. G. de Camargo.

Figura 16- Método de determinação dos ângulos de avanço e recuo de uma gota depositada sobre uma superfície que sofre inclinação. O ângulo de deslizamento (α) é determinado pelo ângulo de inclinação da base no qual está fixada a amostra.

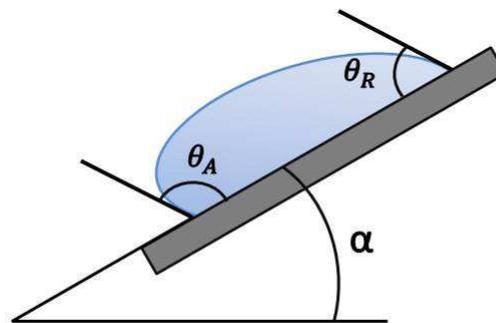


Figura de Janine S. G. de Camargo.

Quando a aderência do líquido à superfície é consideravelmente baixa, a gota pode deslizar facilmente para fora da amostra. De forma contrária, a gota pode estar tão fortemente aderida ao substrato que mesmo com a máxima inclinação da base, ela permanece presa à superfície. Segundo Balu et al. (2009), estas superfícies podem ser denominadas como “*roll-off*” e “*sticky*”, respectivamente. Em ambos os casos, este comportamento vai depender não só da histerese como também do ângulo de inclinação da base no qual está contido o material, isto é, do ângulo de

deslizamento (α). Sendo assim, espera-se que superfícies de alta hidrofobicidade apresentem uma baixa histerese e conseqüentemente, um baixo ângulo de deslizamento.

2.4 Fundamentos das técnicas de caracterização utilizadas

A caracterização de materiais se mostra extremamente necessária para uma melhor compreensão das propriedades e conseqüentemente, do comportamento de um material em determinada aplicação ou quando submetido a modificações. Sendo assim, inúmeras técnicas podem ser aplicadas para tal finalidade.

Na seção anterior (Seção 2.3), já foram apresentadas duas das análises mais utilizadas para determinação da propriedade de molhabilidade: medição de ângulo de contato e medição de histerese e ângulo de deslizamento. Nesta seção, é apresentado um breve resumo das demais técnicas de caracterização empregadas no presente trabalho para verificação de propriedades como rugosidade, morfologia, composição química e estrutura molecular. O intuito é, então, familiarizar o leitor com a área e facilitar o entendimento acerca do princípio de funcionamento de cada análise.

2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

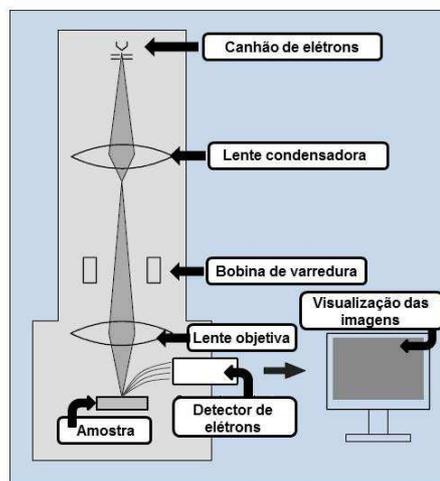
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) se apresenta como uma das mais versáteis e práticas análises na aquisição de informações sobre a morfologia e composição microestrutural de diversos materiais, devido à sua alta resolução (na ordem de 2 a 5 nm) e a elevada profundidade de campo, que resulta em micrografias de aparência tridimensional e de fácil caracterização (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura se baseia na interação entre um feixe de elétrons emitido por um filamento de tungstênio aquecido e a superfície da amostra a ser analisada.

Devido à interação entre o feixe incidente e a superfície do substrato, diversos sinais podem ser emitidos: elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-X característicos, catodoluminescência e elétrons secundários. Dentre os exemplos, os sinais mais comumente utilizados provêm dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados. Enquanto os elétrons secundários são responsáveis por originar micrografias de mais fácil interpretação (VALADARES, 1992) e de melhor resolução, os elétrons retroespalhados são úteis em análises da composição elementar do material.

As diferentes formas de relevo presentes numa amostra são responsáveis por promover o contraste de imagem, que é a principal maneira de formação de micrografias nesta técnica (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Uma representação esquemática básica do conjunto que compõem o microscópio eletrônico de varredura pode ser visto na Figura 17.

Figura 17- Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Adaptado de JEOL (2009).

2.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva

Baseada na medição de raios-X característicos emitidos por um substrato quando este é bombardeado por um feixe de elétrons, a técnica de espectroscopia

de energia dispersiva (EDS) permite a análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos presentes numa amostra. Com exceção dos elementos de menor número atômico, como o hidrogênio (H), lítio (Li) e berílio (Be), todos os outros podem ser identificados pela técnica.

Os espectrômetros de energia dispersiva captam os raios-X emitidos por meio da ação de dispositivos de estado sólido, como os detectores de silício dopado com lítio, Si(Li), ou os detectores de germânio dopados com lítio, Ge(Li). A detecção ocorre quando os fótons atingem o detector e causam a promoção dos elétrons do Si ou Ge da banda de valência para a banda de condução. A vacância criada gera um aumento da condutividade. A carga elétrica é conduzida a um pré-amplificador, onde é convertida em pulsos, que são posteriormente amplificados e finalmente encaminhados a um analisador de multicanais, dando origem aos espectros de energia (GOLDSTEIN, 2003; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

2.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos e é baseada na interação da radiação eletromagnética com o material, que ocorre na região do infravermelho. Nesta técnica, trabalha-se com a região do infravermelho médio (4000 a 200 cm^{-1}).

Quando a amostra absorve a energia pela interação com a radiação, suas moléculas sofrem movimentos rotacionais e um aumento em seus movimentos vibracionais e são conduzidas a um nível de maior energia. Isto só é possível se a molécula apresentar uma variação em seu momento dipolar. Compostos como O_2 , N_2 e Cl_2 são exemplos de espécies que não sofrem variação de momento dipolar mesmo com a ocorrência de oscilações (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002) e, portanto, não absorvem radiação na faixa do infravermelho.

Para moléculas simples, como as moléculas diatômicas, é possível estabelecer o número e o modo de suas vibrações e de que modo elas podem

contribuir ou não para o processo de absorção. As vibrações moleculares podem ser classificadas como vibrações axiais (ou de estiramento) e vibrações angulares.

As vibrações axiais correspondem às vibrações ao longo do eixo de ligação entre os átomos, ocasionando a alteração da distância interatômica. Já as vibrações angulares estão relacionadas às mudanças no ângulo de ligação da molécula. As vibrações angulares podem se apresentar no plano ou fora do plano, e ainda podem ser simétricas ou assimétricas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Os tipos de vibrações moleculares estão ilustrados na Figura 18.

Figura 18- Representação dos modos vibracionais de uma molécula. Os sinais de (-) e (+) representam o movimento no plano ou fora do plano da página, respectivamente.

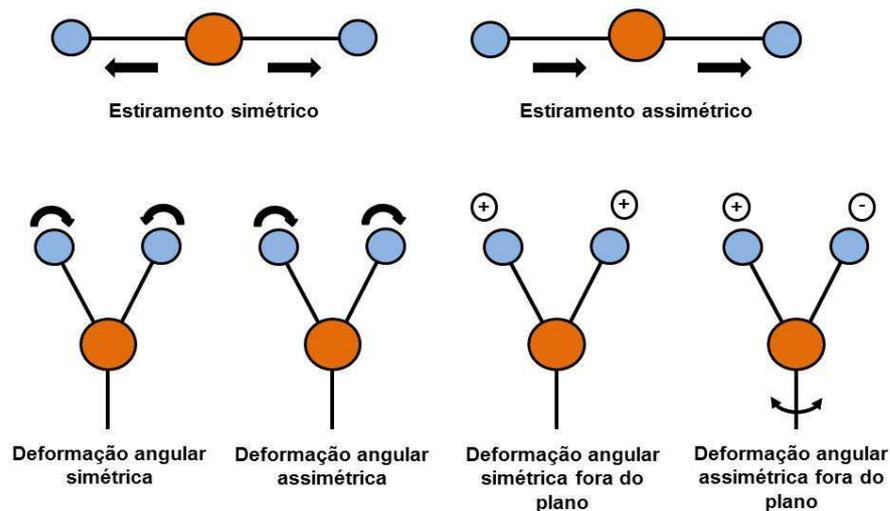
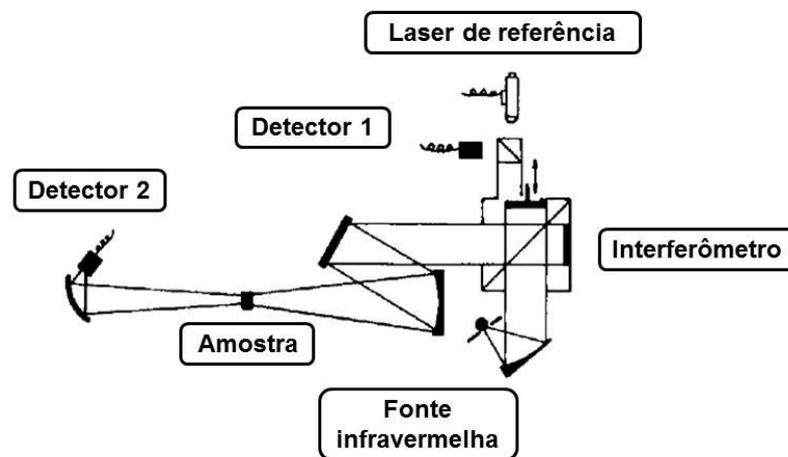


Figura de Janine S. G. de Camargo.

A análise de espectroscopia de absorção no infravermelho permite, principalmente, a determinação dos grupos funcionais presentes na amostra por meio da análise da frequência de vibração das ligações químicas. Cada molécula vibra numa frequência específica. Quando ocorre a variação da frequência da radiação incidente, diferentes absorções são identificadas no espectro sob a forma de bandas. Uma vez que a intensidade destas bandas é proporcional ao número das espécies, é possível também quantificar a concentração dos elementos que constituem o material.

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) se diferencia da tradicional técnica de espectroscopia no infravermelho devido ao uso do interferômetro de Michelson. Este e os demais componentes do espectrômetro FTIR estão representados esquematicamente na Figura 19.

Figura 19- Representação esquemática dos componentes de um espectrômetro FTIR.



Fonte: Adaptado de Green e Reedy (1978).

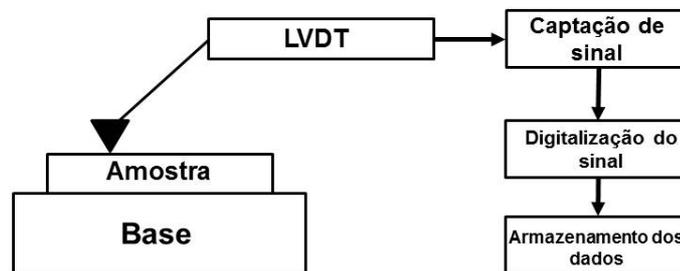
O feixe de radiação proveniente da fonte infravermelha (IV) é colimado e enviado ao divisor de feixe do interferômetro. Este feixe é dividido, de modo que parte dele é direcionado ao espelho móvel e outra parte ao espelho fixo. Ao retornar, os feixes se recombinaem sob interferência no divisor de feixe. O feixe reconstruído se dirige então à amostra e é focado no detector 2, conforme visto na Figura 19. O movimento do espelho, com velocidade V_e resulta em um sinal no detector que, para determinado comprimento de onda λ , varia de forma senoidal com frequência $\omega = V_e / \lambda$. O feixe de laser atua como referência da posição do espelho durante as varreduras, dando início ao processo de coleta de dados a partir dos sinais de posição recebidos pelo detector 1, também ilustrado na figura. Os dados são então digitalizados e armazenados na memória do computador sob a forma de um interferograma. Após aplicação do cálculo da transformada de Fourier sobre este interferograma, obtém-se o espectro de absorção (GREEN; REEDY, 1978).

A redução do tempo de geração do espectro, o aumento da relação sinal/ruído e do limite de detecção e a possibilidade de análise de diferentes materiais são algumas das vantagens apresentadas em relação aos métodos anteriormente utilizados.

2.4.4 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica que permite a geração de perfis topográficos da superfície de diferentes substratos (metais, polímeros, cerâmicas). O perfilômetro é um equipamento composto basicamente por uma ponteira de diamante (agulha) acoplada diretamente a um Transformador Diferencial Variável Linear (*Linear Variable Differential Transformer* - LVDT). Conforme a base móvel do equipamento movimenta a amostra horizontalmente sob a agulha, variações topográficas na superfície causam o deslocamento vertical da agulha. Este deslocamento é monitorado pelo LVDT e o sinal elétrico captado é digitalizado, processado e por fim armazenado na memória do computador (VEECO, 2007). Um esquema simplificado do funcionamento pode ser visto na Figura 20.

Figura 20- Diagrama esquemático do processo de funcionamento de um perfilômetro.



Fonte: Adaptado de VEECO (2007).

A partir dos perfis gerados, é possível calcular a rugosidade de uma superfície, bem como a espessura de filmes depositados sobre um substrato e a espessura de uma camada removida de um determinado substrato. Neste caso, a

amostra a ser analisada é parcialmente recoberta por uma máscara, que protegerá a superfície durante a deposição do filme ou remoção de material. Com a retirada desta proteção, forma-se uma diferença de altura entre a região coberta e a região onde o filme foi depositado ou o material foi removido, gerando um degrau na superfície. Esta diferença de altura é então medida pelo equipamento, fornecendo assim a espessura do filme depositado ou a espessura da camada removida da superfície da amostra.

3 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das amostras de celulose

Amostras de 20 x 10 mm foram confeccionadas a partir de placas de celulose polpa Kraft de formato A4 (210 x 297 mm) e espessura de 0,2 mm, fornecidas pela empresa Votorantim Celulose e Papel (VCP). Após a confecção, as amostras foram diretamente submetidas ao plasma, sem necessidade de limpeza ou outros tratamentos prévios.

3.2 Sistema de tratamento a plasma

Os processos a plasma foram conduzidos em um sistema mostrado esquematicamente na Figura 21, pertencente ao Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), na Unesp Sorocaba.

Figura 21- Representação esquemática do sistema utilizado para realização dos processos a plasma.

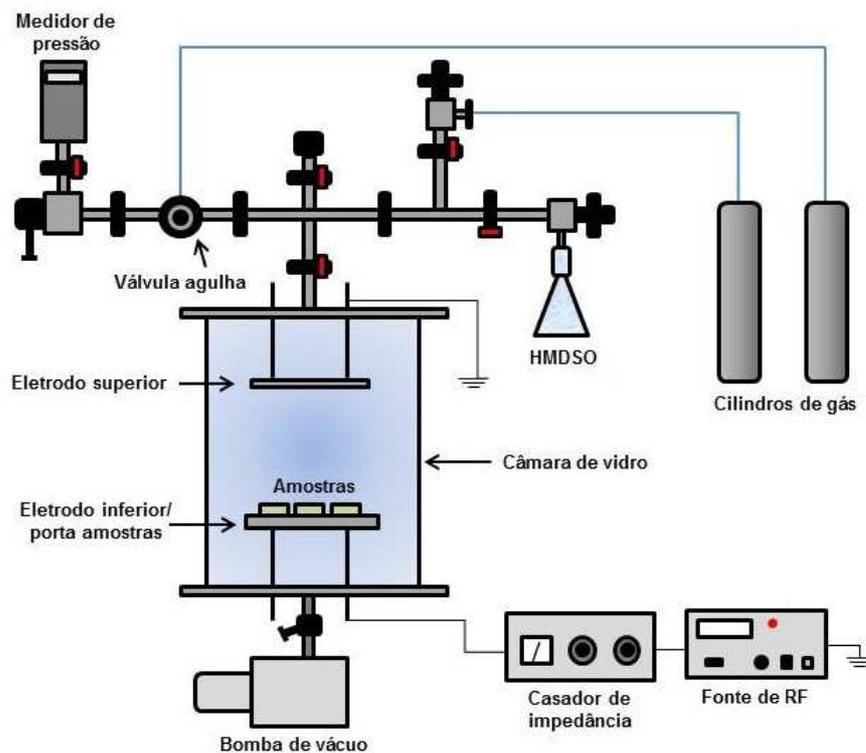


Figura de Janine S. G. de Camargo.

O sistema é composto basicamente por uma câmara de vidro cilíndrica com capacidade volumétrica de 5 L, a qual está acoplada à uma bomba de vácuo de palhetas rotativas (marca Edwards, modelo E2M-1a) com velocidade de bombeamento de 18 m³/h, responsável por evacuar o sistema, removendo os gases presentes no interior do reator, até o alcance do valor mínimo de pressão, chamada de pressão de base ou pressão de fundo. Dentro da câmara, há dois eletrodos circulares de placas paralelas. O eletrodo inferior funciona como porta amostras e pelo eletrodo superior, que consiste numa tela metálica, os gases fluem para o interior da câmara. O fluxo dos gases é controlado por válvulas agulha (marca Edwards, modelo FCV-10k) conectadas na parte superior do reator e a pressão do sistema é monitorada por um medidor Pirani/membrana capacitiva da marca Agilent, modelo PCG-750. Ao sistema está conectado ainda um balão erlenmeyer, contendo o precursor HMDSO na forma líquida.

Como o valor de pressão de base do sistema poderia variar de acordo com as condições ambientais (temperatura e umidade), utilizou-se uma das válvulas agulha conectadas ao reator para injetar ar ambiente em seu interior, quando necessário, de forma a manter fixa a pressão de base em todos os tratamentos, em 2 Pa.

Após fixar a pressão de base e injetar os gases precursores no interior do reator, o plasma é gerado por meio da aplicação de radiofrequência (RF; 13,56 MHz) a partir de uma fonte de potência variável (marca Tokyo Hy- Power, modelo RF- 300) acoplada a um casador de impedância (marca Tokyo Hy- Power, modelo MB-300). Tanto no processo de ablação quanto no processo de deposição, a radiofrequência foi aplicada no eletrodo inferior, enquanto o eletrodo superior permaneceu aterrado.

3.3 Metodologia

Neste trabalho, os processos de modificação da superfície da celulose com técnicas de plasma foram realizados em duas etapas. A primeira etapa foi a de ablação através de *etching* com gás oxigênio e a segunda etapa a de deposição de filmes por meio do processo *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD), no qual os filmes depositados foram gerados a partir da polimerização de

fragmentos da molécula de hexametildisiloxano (HMDSO) sob a forma de vapor, quebradas na presença de gás argônio (Ar).

Os efeitos de cada etapa do processamento a plasma foram investigados separadamente. Os parâmetros experimentais aplicados em cada investigação são apresentados, resumidamente, na Tabela 1. Nas próximas seções, o procedimento é explicado de forma mais detalhada.

Tabela 1- Parâmetros experimentais do processamento a plasma.

| Investigação | Parâmetros | 1ª etapa- Ablação | 2ª etapa- Deposição |
|----------------------------------|----------------|---------------------------|--------------------------------|
| Efeito do processo de ablação | Potência | 150 W | 150 W |
| | Pressão do gás | 13 Pa (oxigênio) | 6 Pa (argônio) + 15 Pa (HMDSO) |
| | Tempo | 0, 5, 15, 30 e 60 minutos | 30 minutos |
| Efeito do processo de deposição | Potência | 150 W | 150 W |
| | Pressão do gás | 13 Pa (oxigênio) | 6 Pa (argônio) + 15 Pa (HMDSO) |
| | Tempo | 60 minutos | 5, 10, 15 e 30 minutos |
| Efeito do processo de otimização | Potência | 150 W | 150 W |
| | Pressão do gás | 13 Pa (oxigênio) | 6 Pa (argônio)+ 15 Pa (HMDSO) |
| | Tempo | 30 minutos | 1 minuto |

3.3.1 Efeito do tempo de ablação (1ª investigação)

Para o processo de ablação por *etching*, as amostras de celulose foram submetidas ao plasma de oxigênio (O₂), visando a remoção de material da superfície das mesmas e obtenção da topografia necessária para alteração na molhabilidade do material.

Para isto, 12 amostras como-recebidas foram posicionadas no eletrodo inferior do reator de acordo com a Figura 22 e a pressão de fundo do sistema foi ajustada em 2 Pa. A pressão do gás oxigênio foi fixada em 13 Pa (pressão total= 15 Pa) e a potência em 150 W. O tempo de tratamento foi variado em 5, 15, 30 e 60

minutos. Os parâmetros dessa etapa foram baseados nos trabalhos de Balu et al. (2008) e Li et al. (2013).

Figura 22- Representação esquemática da disposição das amostras sobre o eletrodo inferior no processo de ablação.

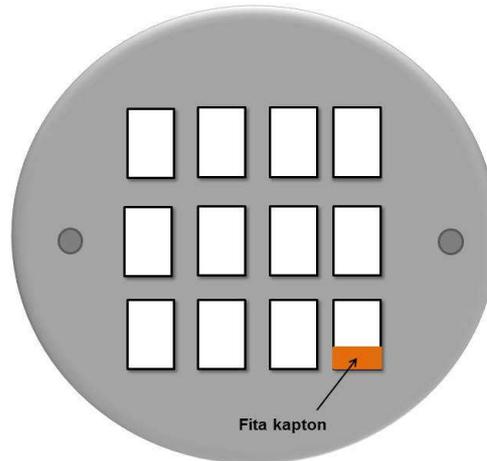


Figura de Janine S. G. de Camargo.

Para realização da deposição (2ª etapa), 8 das 12 amostras submetidas anteriormente ao plasma de oxigênio foram selecionadas para serem expostas ao plasma de deposição. Além destas, uma lâmina de vidro (20 x 10 mm) parcialmente recoberta com fita Kapton (marca 3M, modelo 5413) também foi submetida à etapa de deposição, permitindo a análise das características do filme depositado, como rugosidade e espessura. No total, 9 amostras foram dispostas no eletrodo inferior do reator (conforme mostra a Figura 23).

A pressão de fundo do sistema foi ajustada em 2 Pa. Primeiramente, foi injetado o gás argônio numa pressão de 6 Pa. Em seguida, foi adicionado vapor de HMDSO (substância inicialmente líquida e volátil), com pressão de 15 Pa, resultando numa pressão final de 23 Pa. A proporção dos compostos HMDSO e argônio foi fixada em 70 e 30 %, respectivamente. O plasma foi gerado por meio da aplicação de uma potência de 150 W ao porta-amostras e o tempo de deposição foi fixado em 30 minutos, conforme mostra a Tabela 1, visando à obtenção de filmes de mesma espessura, para todas as condições de *etching* aplicadas. Os parâmetros da 2ª

etapa foram escolhidos com base nos resultados obtidos no trabalho de Vendemiatti et al. (2015).

Figura 23- Representação esquemática da disposição das amostras sobre o eletrodo inferior para a realização do processo de deposição.

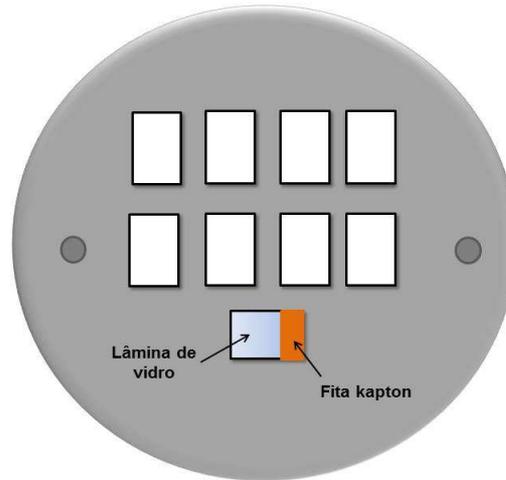


Figura de Janine S. G. de Camargo.

Além das amostras expostas ao *etching*, um outro conjunto de amostras que não haviam sido previamente tratadas com oxigênio também foi exposto ao plasma de deposição. Para isto, 8 amostras como-recebidas foram colocadas sobre o porta amostras, além de uma amostra de lâmina de vidro parcialmente recoberta por fita Kapton, conforme ilustrado na Figura 23. Como estas amostras não foram submetidas ao tratamento com oxigênio, na análise elas serão rotuladas com tempo de ablação de 0 minutos.

3.3.2 Efeito da espessura dos filmes depositados (2ª investigação)

Nesta segunda investigação, foram utilizados diferentes tempos de deposição, visando obter filmes de diferentes espessuras sobre a superfície da celulose tratada. O objetivo desta investigação foi verificar o efeito da espessura dos filmes depositados na modificação da morfologia pré-criada pelo processo de

ablação. Para isto, o tempo de exposição ao plasma (1ª etapa) foi fixado em 60 minutos e o tempo de deposição (2ª etapa) foi variado em 5, 10, 15 e 30 minutos, conforme Tabela 1. O tempo de ablação de 60 minutos corresponde à condição escolhida com base nos resultados obtidos na primeira investigação (seção 3.3.1).

Nesta segunda etapa, 8 amostras previamente tratadas com oxigênio foram colocadas sobre o porta amostras do reator, juntamente com uma amostra de lâmina de vidro parcialmente recoberta por fita Kapton e duas amostras de celulose virgem, totalizando 11 amostras (Figura 24).

Figura 24- Representação esquemática da disposição das amostras sobre o eletrodo inferior para a investigação do efeito do processo de deposição.

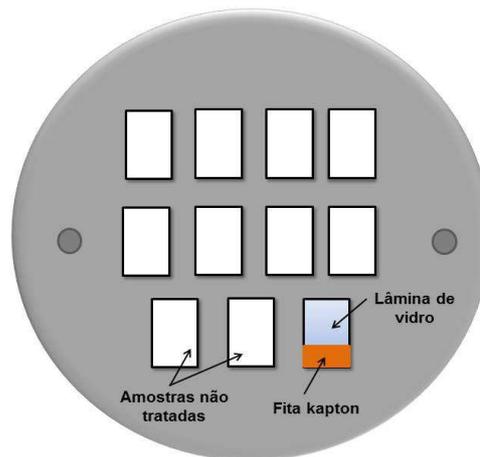


Figura de Janine S. G. de Camargo.

3.3.3 Efeito da otimização do procedimento (3ª investigação)

Nesta nova investigação, o intuito foi otimizar o processo como um todo a partir da redução do tempo aplicado em cada uma das etapas necessárias à modificação da superfície da celulose, possibilitando assim a minimização dos custos envolvidos na metodologia. Para isto, foram considerados os resultados obtidos nas investigações anteriores para determinação dos novos parâmetros. Sendo assim, as amostras foram expostas à 1ª etapa (ablação) durante 30 minutos, e em seguida, ao processo de deposição de filmes (2ª etapa) por 1 minuto. O

número de amostras e os parâmetros de cada etapa (potência e pressão dos gases) permaneceram os mesmos descritos nas seções anteriores e ilustrados nas Figuras 22 e 23.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As modificações morfológicas ocasionadas na superfície da celulose pelo processo de ablação e pela posterior deposição dos filmes sobre a mesma foram analisadas pelo microscópio Jeol JSM 6010-LA, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Unesp Sorocaba.

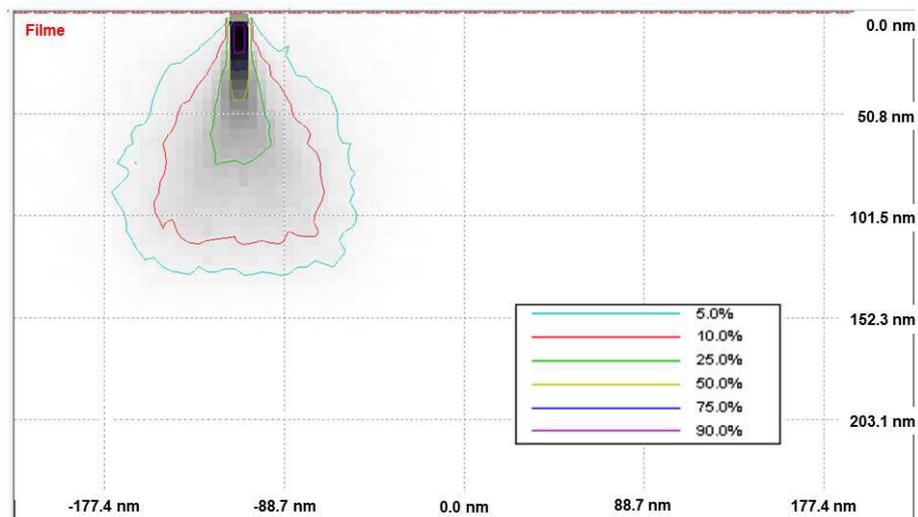
Para as análises, foi utilizado um detector de elétrons secundários e uma energia incidente de 3 kV. Tanto as amostras expostas ao plasma quanto as amostras de celulose como recebidas precisaram primeiramente ser recobertas por uma fina camada de ouro e paládio (Au-Pa), para evitar o carregamento com o feixe de elétrons. O recobrimento das amostras foi realizado em metalizadora da marca Denton Vacuum, modelo Desk V, por 60 segundos, numa corrente de 30 mA e pressão do ambiente de 0,05 Torr.

3.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A composição química apresentada pela superfície das amostras de celulose expostas ao plasma de ablação foi determinada a partir do detector Dry SD Hyper acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (citado anteriormente), numa resolução de 129 a 133 eV (FWHM padrão para o Mn K α a 3000 cps) e energia de 3 kV. Em cada amostra, três regiões diferentes da superfície com área de 90 x 125 μm^2 foram analisadas, sendo que o resultado final de intensidade de fótons detectados para cada elemento corresponde a uma média aritmética dos valores coletados nestas regiões.

Aplicando-se os mesmos parâmetros de análise, foi possível determinar a intensidade de fótons para cada elemento químico presente nos filmes depositados em diferentes tempos sobre lâminas de vidro. A profundidade máxima de penetração do feixe de elétrons em cada um dos filmes foi estimada por meio de simulações computacionais utilizando o programa *Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory in Solids* (CASINO) (HOVINGTON; DROUIN; GAUVIN, 1997), apenas para descartar uma possível influência dos elementos do substrato no resultado final da composição elementar dos filmes analisados. Para a realização das simulações, foram utilizados os seguintes parâmetros: proporção atômica dos elementos presentes no filme, espessura do filme, energia incidente (3 kV), raio do feixe incidente (3,2 nm) e número de elétrons envolvidos na simulação (10.000). A profundidade de penetração dos elétrons pode ser visualizada por meio da Figura 25, obtida diretamente do programa em uma das simulações realizadas.

Figura 25- Representação da penetração do feixe de elétrons em um dos filmes depositados sobre lâmina de vidro, obtido por meio de simulações no programa CASINO.



Fonte: Adaptado do programa CASINO.

3.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura molecular dos filmes produzidos a partir do HMDSO na presença de argônio foi analisada através do método IRRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*). Para isso o processo de deposição a plasma (2ª etapa, na 2ª

investigação, ver Tabela 1) foi repetido sob diferentes condições de tempo e mesmos parâmetros do plasma, utilizando-se como substrato vidro espelhado. Em todas as deposições, os filmes apresentaram a mesma espessura em relação aos filmes depositados anteriormente sobre as amostras de celulose e as lâminas de vidro.

A análise foi realizada em um espectrômetro Jasco FT/IR-410, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), da Unesp Sorocaba. Os espectros foram obtidos no intervalo de número de onda de 4000-600 cm^{-1} , num total de 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras de vidro espelhado utilizadas nesta análise foram obtidas a partir da metalização de alumínio (Al) ultrapuro (Alfa Aesar, 99%) sobre lâminas de vidro limpas, realizada em uma metalizadora por evaporação resistiva, durante 40 segundos, em condição de pressão da ordem de 10^{-6} Torr.

3.4.4 Perfilometria

No presente trabalho, a rugosidade e a espessura do filme depositado sobre as lâminas de vidro foram determinadas por um perfilômetro Veeco Dektak 150, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Unesp Sorocaba.

O comprimento de varredura utilizado em ambas as análises foi de 2000 μm , com aplicação de 3 mg de carga na ponteira. Em cada amostra, foram realizadas varreduras em cinco regiões diferentes da superfície recoberta, sendo que o resultado final da rugosidade do filme corresponde a uma média aritmética do total de medidas. Os parâmetros utilizados na determinação desta propriedade foram de rugosidade média (R_a)- definida a partir da média aritmética dos deslocamentos, considerando a linha média dentro de um comprimento de avaliação- e rugosidade quadrática média (R_q)- que representa a raiz quadrada da média dos quadrados dos valores de deslocamento, considerando a linha média ao longo de um comprimento determinado.

A espessura do filme foi obtida por meio da análise da região na qual se formou um degrau com a retirada da fita Kapton da superfície da amostra, ou seja,

na área onde houve uma diferença de altura entre a região onde o filme foi depositado e a região protegida do plasma de deposição. Para obtenção dos valores de espessura do filme, realizaram-se cinco varreduras ao longo deste degrau, das quais foram obtidos cinco valores de medida cada, totalizando 25 medições. O resultado final de espessura corresponde também a uma média aritmética do total destas medidas.

3.4.5 Medida de ângulo de contato estático

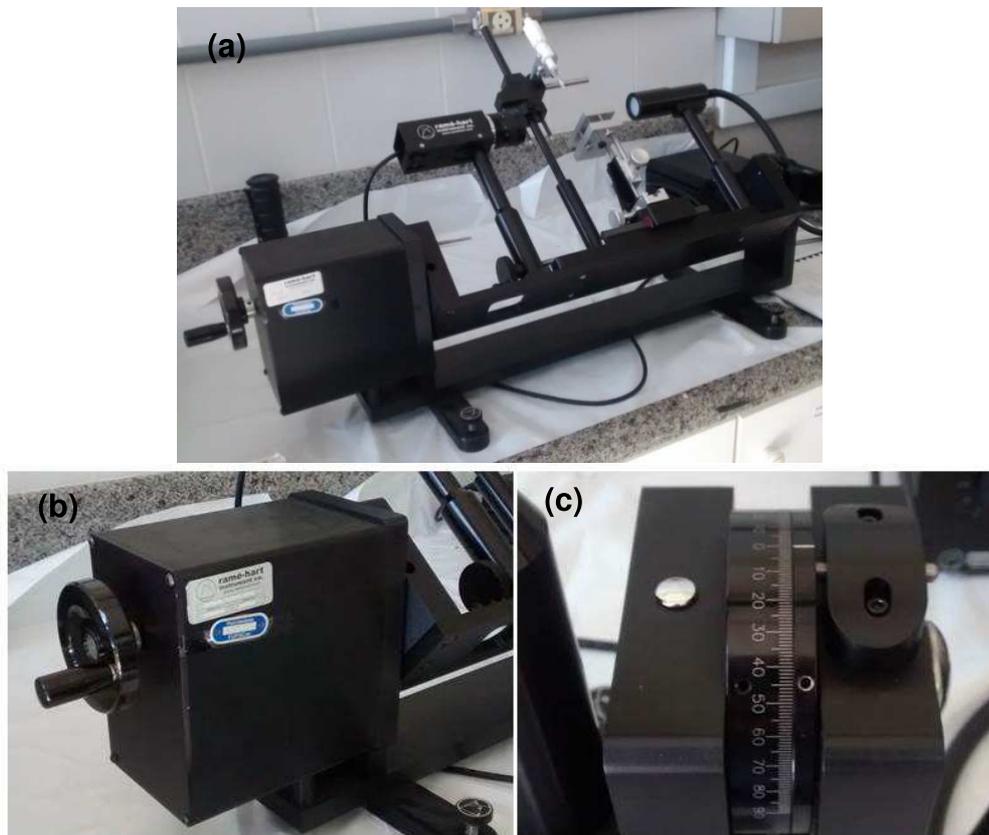
A molhabilidade das amostras de celulose após o processo de deposição do filme foi medida em um goniômetro da marca Ramé Hart, modelo 100-00, localizado no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) da Unesp Sorocaba. As medições foram realizadas imediatamente após a etapa de deposição do filme, a partir de um líquido polar e outro apolar, sendo eles água deionizada e diiodometano, respectivamente. O efeito do tempo de envelhecimento na molhabilidade do filme depositado quando exposto ao ambiente também foi verificado por meio de medições de ângulo de contato realizadas no 15º e 45º dia subsequente à deposição. Em cada amostra analisada, três gotas de líquido foram depositadas sobre a superfície, em diferentes regiões da mesma, com o auxílio de uma seringa dotada de um êmbolo com ajuste micrométrico. Para cada gota depositada, foram obtidos dez valores de ângulo de contato, sendo que o resultado final corresponde a uma média aritmética dos valores obtidos a partir dessas três medidas.

3.4.6 Medida da histerese e ângulo de deslizamento

Neste trabalho, a histerese apresentada pela superfície da amostra, assim como seu ângulo de deslizamento obtido após o processo de deposição do filme foram medidos em um goniômetro da marca Ramé Hart, modelo 250 Standart, localizado no laboratório de Física, da UFSCar Sorocaba (Figura 26a). Para ambos os procedimentos, o líquido utilizado foi a água deionizada, que foi depositada com o

auxílio de uma seringa. Diferentemente do goniômetro utilizado para medições de ângulo de contato, este possui uma base de inclinação manual, que se movimenta pelo acionamento de uma manivela (Figura 26b). A inclinação da base varia em um intervalo de -90° - 0° - 90° , sendo este valor (em graus) verificado pela escala do medidor localizado em uma das extremidades do equipamento (Figura 26c).

Figura 26- Fotografia do (a) goniômetro utilizado na determinação da histerese e ângulo de deslizamento das amostras. A (b) manivela promove a inclinação da base do equipamento e o ângulo desta inclinação é determinado pela (c) escala do medidor.



Fotografia de Janine S. G. de Camargo.

Para a realização das medições, foi necessário primeiramente fixar a amostra na base do equipamento com o auxílio de uma fita adesiva. Em seguida, uma gota de água deionizada foi depositada sobre a superfície da amostra. A partir da rotação contínua da manivela, a base contendo a amostra foi inclinada e os dados dos ângulos de avanço e recuo obtidos durante a inclinação são coletados pelo *software* do equipamento. O processo de acionamento manual da base e de coleta de dados

é finalizado no momento em que a gota desliza pela superfície para fora do substrato. O mesmo procedimento foi realizado mais duas vezes, de modo que um total de três gotas foi depositado na superfície de cada uma das amostras analisadas.

A histerese foi determinada pela diferença entre os dez últimos valores de ângulos de contato de avanço e de recuo adquiridos pelo software imediatamente antes da gota rolar para fora do substrato. Deste modo, para cada uma das três gotas depositadas, dez valores de histerese foram determinados, sendo que o resultado final consiste numa média aritmética dos valores obtidos a partir do total de medidas.

O ângulo de deslizamento foi determinado no instante em que a base para de ser inclinada devido à rolagem da gota para fora da amostra. O valor em graus da inclinação sofrida pela base, que corresponde ao ângulo de deslizamento, é verificado na escala do medidor do equipamento, com precisão de $1,0^\circ$. Para cada uma das gotas depositadas, foi obtido um valor de ângulo de deslizamento, de modo que o resultado final corresponde à média aritmética dos três valores obtidos na análise de cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito do tempo de *etching* (1ª investigação)

Nesta seção são apresentados os resultados das análises realizadas nas amostras de celulose submetidas a diferentes condições do plasma de *etching* com oxigênio e, em seguida, à etapa de deposição do filme à base de HMDSO.

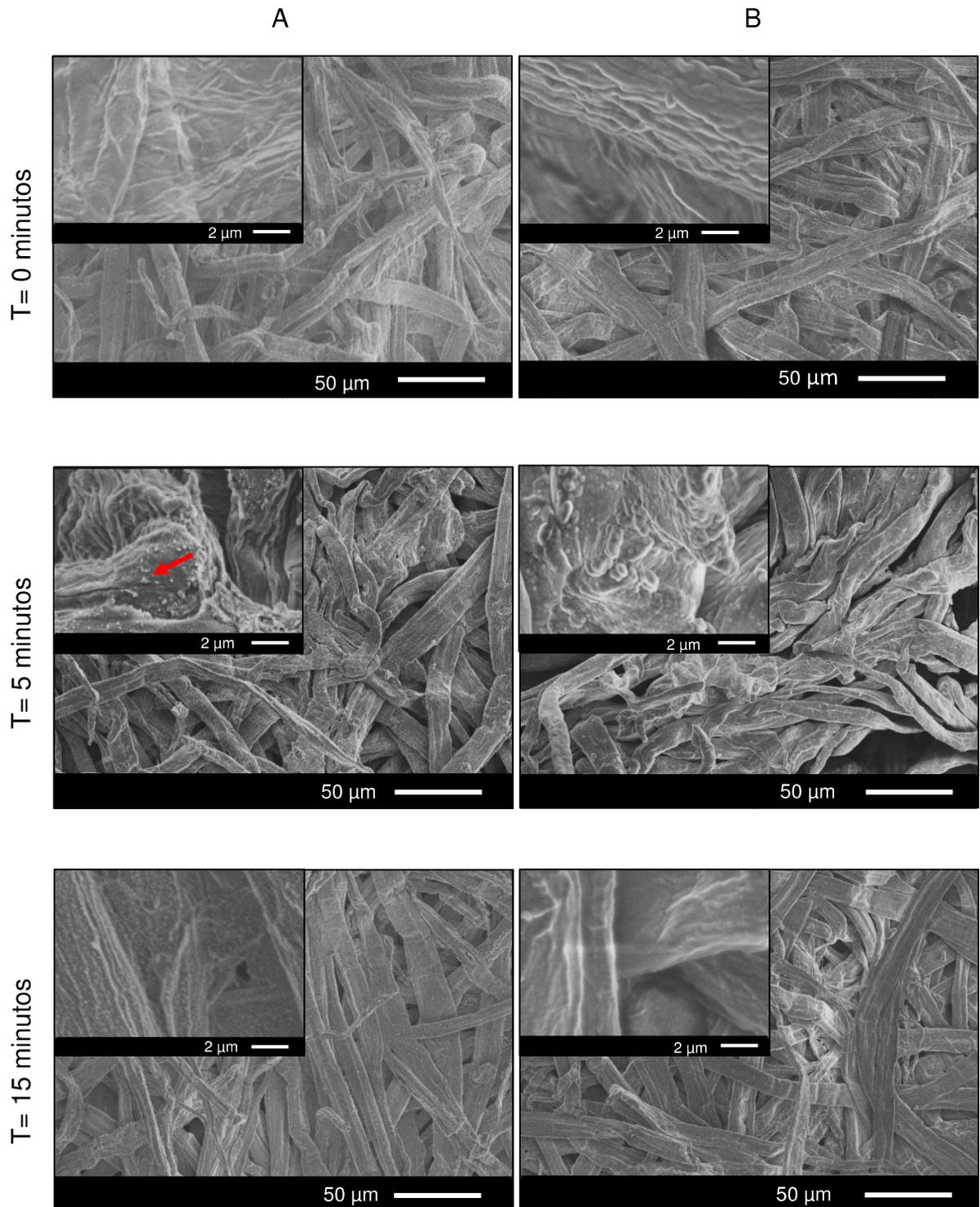
Com o intuito de verificar o efeito da variação do tempo de exposição das amostras ao plasma de ablação na modificação superficial das mesmas e assim determinar a melhor condição para obtenção de uma topografia adequada, foram aplicados tempos de tratamento de 5, 15, 30 e 60 minutos. A etapa de deposição do filme foi conduzida num tempo fixo de 30 minutos. Foram analisadas também as amostras submetidas apenas ao plasma de deposição, isto é, aquelas que não foram previamente expostas ao tratamento com oxigênio. Nas análises, elas foram rotuladas com tempo de ablação de 0 minutos.

4.1.1 Morfologia

As micrografias da superfície da celulose como-recebida (0 min) e das submetidas apenas ao processo de ablação por 5 e 15 minutos (coluna A), assim como as micrografias das amostras que receberam o filme após a ablação (coluna B) são apresentadas na Figura 27.

Na micrografia da amostra não submetida ao processo de ablação ($T = 0$ min), notam-se fibras com uma superfície de morfologia homogênea e suave, com rugosidade característica da celulose. Modificações significativas não são observadas mesmo após a exposição à etapa de deposição do filme, como é visto na micrografia na coluna B.

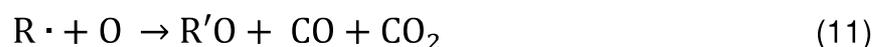
Figura 27- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose submetida ao plasma de ablação (coluna A) durante 0, 5 e 15 minutos e posteriormente ao plasma de deposição (coluna B) por um tempo fixo de 30 minutos.



Após a realização do tratamento com oxigênio, ocorre uma nítida alteração na superfície das fibras na qual se observa a presença sutil de partículas (seta em vermelho na micrografia em detalhe, coluna A, T= 5 minutos), antes inexistentes sobre a amostra não tratada. No entanto, o curto período de tempo empregado nesta etapa (T= 5 min) não foi suficiente para remover uma quantidade significativa de material do substrato e assim ocasionar a topografia desejada sobre a superfície. Deste modo, as modestas estruturas criadas por meio da etapa de ablação foram completamente recobertas pelo filme depositado (coluna B).

Resultado semelhante é observado na amostra exposta ao processo de ablação durante 15 minutos. Neste caso, nota-se que, apesar do aumento da ocorrência das nanopartículas, o filme depositado é suficientemente espesso a ponto de causar o desaparecimento das estruturas criadas. Xie et al. (2015) denominou este comportamento como “efeito de suavização”, no qual a rugosidade gerada é suprimida pelo filme.

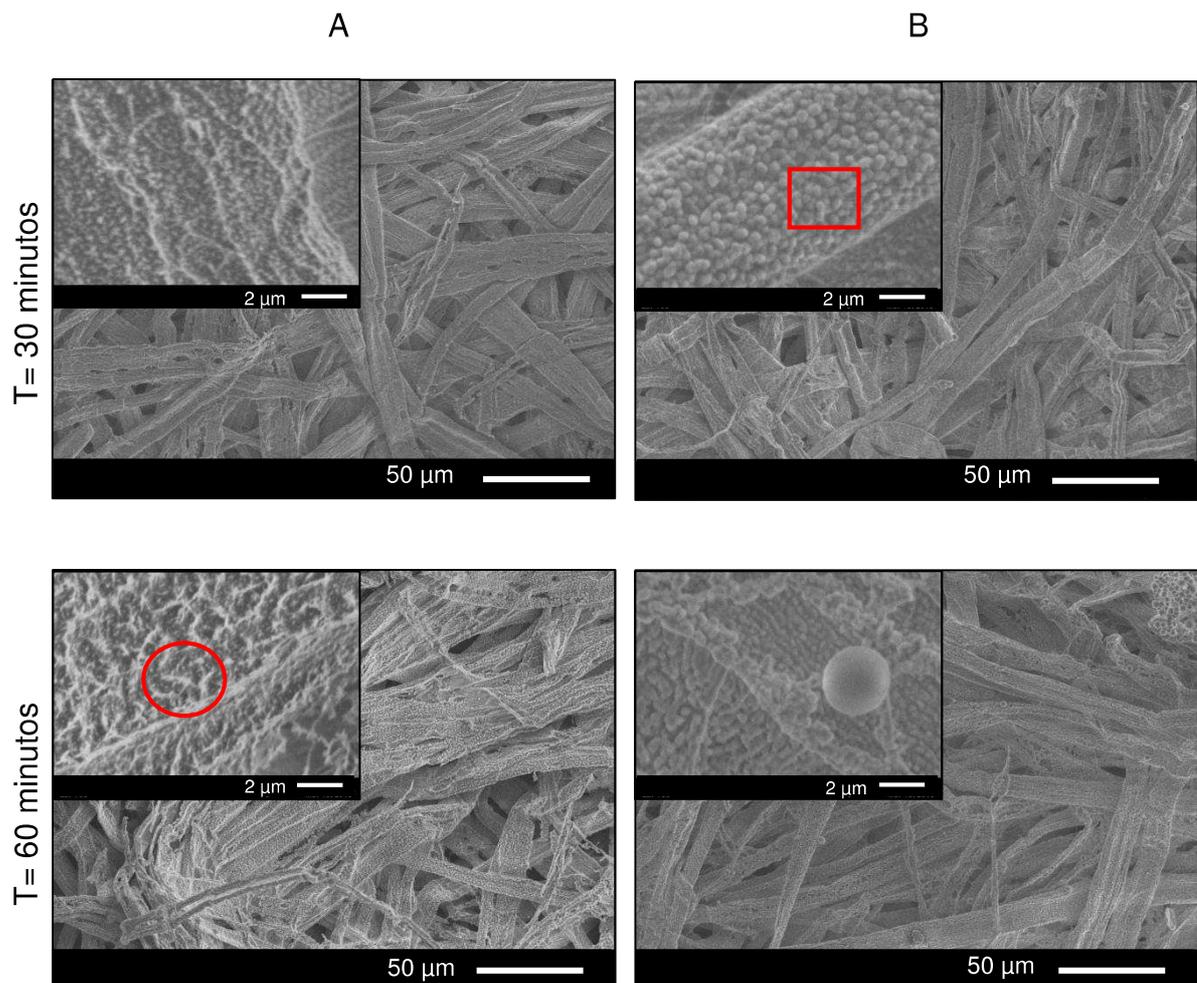
Com o aumento do tempo de exposição das amostras ao processo de ablação, a superfície da celulose tende a se tornar mais rugosa, devido ao processo de remoção heterogênea do material do substrato. Os trabalhos de Balu, Breedveld e Hess (2008) e Sapieha, Wrobel e Wertheimer (1988) atribuem o efeito de criação de nanoestruturas à exposição da fase cristalina após a reação preferencial do oxigênio com a fase amorfa das microfibrilas, uma vez que estas regiões são mais susceptíveis ao ataque químico proporcionado pelo plasma. Este efeito se deve a alta reatividade do plasma de oxigênio, que interage facilmente com as espécies do substrato, removendo-as. Segundo esses trabalhos, o processo de remoção heterogênea de material pelo oxigênio pode ser descrito de acordo com as equações (9), (10) e (11):



onde R representa a cadeia da celulose e O representa oxigênio radicalar ou excitado produzido nos processos a plasma.

Da reação do oxigênio com as espécies contidas na superfície da celulose, subprodutos como vapor d'água, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) são gerados e removidos da câmara pelo sistema de vácuo. Um grau de modificação mais intenso na morfologia da superfície, ocasionado por este mecanismo, pode ser visualizado na Figura 28, onde são apresentadas as micrografias das superfícies das amostras expostas primeiramente à etapa de ablação (coluna A) por 30 e 60 minutos e posteriormente à etapa de deposição do filme (coluna B) por 30 minutos.

Figura 28- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose submetida ao plasma de ablação (coluna A) durante 30 e 60 minutos e posteriormente ao plasma de deposição (coluna B) por um tempo fixo de 30 minutos.



Diferentemente das amostras submetidas ao tratamento com oxigênio por menores tempos, as amostras expostas ao plasma de ablação durante 30 e 60 minutos se mostram bastante modificadas superficialmente. A acentuada remoção de material do substrato promove uma alteração na morfologia característica da celulose, evidenciada pela presença de sulcos na superfície das fibras e adição de estruturas em nanoescala sobre sua superfície (círculo em vermelho na micrografia em detalhe, coluna A, T= 60 minutos).

A partir da observação das micrografias apresentadas na coluna B, que representam a superfície das amostras após a etapa de deposição, verifica-se que o filme depositado segue a topografia gerada pelas nanoestruturas, com leve suavização dos sulcos formados originalmente (quadrado em vermelho na micrografia em detalhe, coluna B, T= 30 minutos).

Além disso, pode-se dizer que, de forma geral, os filmes resultantes de todas as deposições apresentaram uniformidade e boa adesão às fibras, pois não observou-se descolamento ou descontinuidades nos mesmos.

4.1.2 Composição química e estrutura molecular

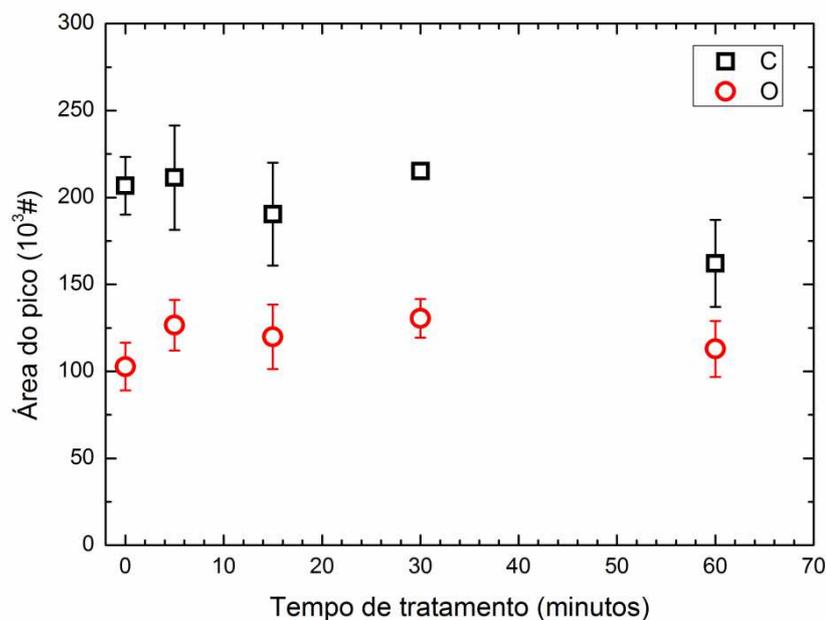
- **Amostras de celulose expostas ao *etching***

A Figura 29 mostra a intensidade dos fótons detectados (por análise de EDS) para os diferentes elementos químicos presentes na superfície das amostras de celulose como-recebida e tratadas, em função do tempo de tratamento com O₂.

Por meio dos dados obtidos é possível perceber que a intensidade dos picos relacionados aos elementos C e O sofre pouca variação com o aumento do tempo de tratamento, apesar da alta reatividade do plasma de oxigênio. Apesar desta alteração pouco pronunciada, as micrografias evidenciam a modificação morfológica na superfície proporcionada pelo tratamento. Como já mencionado anteriormente, o plasma interage com a superfície do substrato, removendo espécies do mesmo. Estas espécies, ao se recombinarem, favorecem principalmente a formação de grupos polares (hidroxilas, carboxilas) e voláteis, que podem ser eliminados pelo sistema ou então, permanecer na descarga e ser reincorporados à amostra

(YASUDA, 1985; PARK; INAGAKI, 2003; VASILJEVIC et al., 2012). Deste modo, o comportamento apresentado pela análise de EDS sugere que ocorre um balanço entre remoção e incorporação de espécies, ou seja, grupos são incorporados à superfície do substrato na mesma proporção em que são removidos, mantendo aproximadamente a mesma composição dos elementos na superfície. Por outro lado, é importante lembrar que a técnica EDS tem um alcance de detecção da ordem de 300 nm, portanto a análise também está detectando fótons de camadas não modificadas pelo plasma, o que pode dificultar a observação de variações na concentração dos átomos elementares que compõe o material.

Figura 29- Intensidade dos fótons detectados para os elementos carbono (C) e oxigênio (O) em função do tempo de exposição das amostras ao plasma de ablação. O ponto zero apresentado no gráfico representa o resultado para a celulose como-recebida.

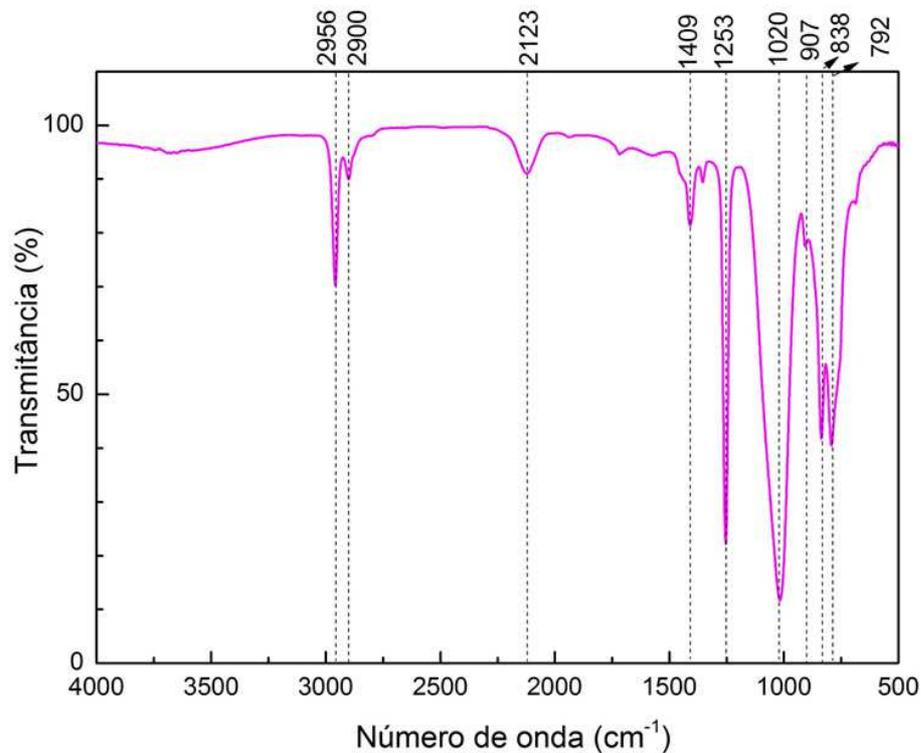


Traços de sódio (Na) e silício (Si) também foram detectados na superfície das amostras pela análise de EDS, principalmente em amostras expostas ao tratamento durante 60 minutos, o que confirma novamente a alta reatividade do plasma de oxigênio, uma vez que estes átomos são provenientes do vidro do reator e são retirados do mesmo durante o tratamento. A intensidade destes elementos, porém, não ultrapassa 10×10^3 #.

- **Filme depositado**

A estrutura molecular do filme depositado por um tempo de 30 minutos sobre vidro espelhado foi obtida pelo método IRRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*) e o respectivo espectro pode ser visualizado na Figura 30. Na Tabela 2 estão relacionadas as principais bandas de absorção referentes ao espectro do filme depositado e suas atribuições.

Figura 30- Espectro de infravermelho do filme depositado sobre vidro espelhado.



No espectro apresentado, é possível visualizar as bandas de absorção relativas ao estiramento simétrico (2900 cm^{-1}) e assimétrico (2956 cm^{-1}) das ligações C-H (GENGENBACH; GRIESSER, 1999; MONTARSOLO et al., 2013). As absorções provenientes de grupos metilsilil encontram-se nas regiões de 1409 cm^{-1} (deformação assimétrica em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$), 1253 cm^{-1} (deformação simétrica em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$), 838 cm^{-1} (estiramento de Si-C e balanço de Si- CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$) e 792 cm^{-1} (balanço $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$) (BENÍTEZ; MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000; KUROSAWA et al., 2006) evidenciando a formação de uma estrutura com caráter organosilicone. Por estar localizada abaixo do número de onda de 1260 cm^{-1} , a intensa banda em 1253 cm^{-1} sugere a presença de grupos monosubstituídos (Si ligado a três grupos metil),

que contribuem com a geração de filmes com cadeias mais curtas (VENDEMIATTI et al., 2015).

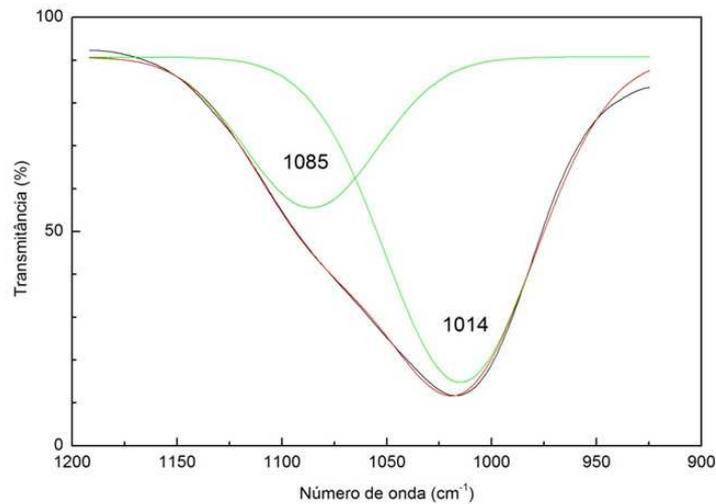
Tabela 2- Principais bandas de absorção referentes ao espectro de infravermelho do filme depositado, com suas respectivas atribuições. Os símbolos ν , δ e ω representam, respectivamente modo de estiramento, deformação e balanço. A abreviação (ass) significa assimétrico e (s) simétrico.

| Número de onda (cm^{-1}) | Atribuição |
|-------------------------------------|--|
| 2956 | ν_{ass} C-H em CH_3 |
| 2900 | ν_{s} C-H em CH_3 |
| 2123 | ν Si-H |
| 1409 | δ_{ass} CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ |
| 1253 | δ_{s} CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ |
| 1020 | ν_{ass} Si-O em Si-O-Si |
| 907 | δ Si-H |
| 838 | ν Si-C e ω Si- CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ |
| 792 | ω Si- $(\text{CH}_3)_2$ ou δ Si-O-Si |

Pode-se observar também bandas de estiramento e deformação de ligações Si-H localizadas em torno de 2123 cm^{-1} e 907 cm^{-1} , respectivamente (BENÍTEZ; MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000; CLERGEREAUX et al., 2007; KUPTSOV; ZHIZHIN, 1998). Uma vez que estas bandas não são características da molécula do precursor utilizado, sua formação provavelmente se deve a processos de múltiplas reações na fase plasma (MASCAGNI et al., 2014).

Por fim, na região entre $1100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$), encontra-se uma intensa banda que pode ser deconvoluída em duas componentes (SOCRATES, 1980), como mostra a Figura 31.

Figura 31- Componentes do ajuste da banda de estiramento assimétrico Si-O para o filme depositado.



Esta banda é proveniente de filmes formados a partir de HMDSO e é atribuída à ligação de estiramento assimétrico de Si-O em Si-O-Si (VAUTRIN-UL et al., 2000). Segundo Grill e Neumayer (2003), a posição de cada componente está relacionada a ligeiras variações no ângulo de ligação entre os átomos de O e Si na estrutura do material.

4.1.3 Espessura e rugosidade dos filmes

Na Tabela 3, são apresentados os valores de espessura e rugosidade dos filmes depositados sobre amostras de lâmina de vidro por um tempo fixo de 30 minutos, posicionadas junto às amostras de celulose previamente tratadas em diferentes tempos por *etching*.

A presença do filme depositado é confirmada pelo aumento do valor da rugosidade, sendo que, para a lâmina de vidro limpa, os valores de Ra e Rq são, respectivamente, de 9 nm e 12 nm, enquanto que para os filmes depositados, estes valores são de aproximadamente 20 nm e 25 nm. Uma vez que o tempo de deposição foi fixado em 30 minutos para todos os casos apresentados, pouca variação é observada de um filme pra outro em termos de rugosidade tanto de Ra quanto de Rq. No entanto, a espessura não segue esta mesma tendência.

Tabela 3- Espessura e rugosidade dos filmes depositados durante 30 minutos sobre lâmina de vidro. Os parâmetros Ra e Rq correspondem, respectivamente, à rugosidade média e rugosidade quadrática média. A resolução do equipamento é de 5 nm.

| Deposições | Espessura do filme (nm) | Rugosidade (nm) | |
|----------------|-------------------------|-----------------|----|
| | | Ra | Rq |
| 1 ^a | 780 | 19 | 27 |
| 2 ^a | 1510 | 20 | 25 |
| 3 ^a | 990 | 22 | 28 |
| 4 ^a | 920 | 22 | 26 |
| 5 ^a | 910 | 19 | 23 |

Nas duas primeiras deposições, nota-se uma nítida diferença entre os filmes, de modo que o segundo filme apresenta quase o dobro da espessura do primeiro. Para as demais deposições (3^a, 4^a e 5^a), a espessura dos filmes depositados é praticamente a mesma (em torno de 900 nm). O comportamento mostrado pelas duas primeiras deposições não corresponde ao esperado, uma vez que ao utilizar os mesmos parâmetros do plasma, deveria-se obter os mesmos valores de espessura dentro da incerteza experimental. Uma hipótese que poderia justificar essa variação na espessura dos filmes depositados é a composição do ar injetado no reator para atingir a pressão de fundo desejada. Uma vez que não houve o controle da umidade do ar, espécies geradas a partir do vapor d' água poderiam comprometer o processo de formação do filme e, conseqüentemente, modificar as características finais do mesmo. Apesar desta alteração, medições de ângulo de contato da água deionizada e do diiodometano com o filme depositado sobre vidro (que serão apresentados na seção a seguir) indicam que a molhabilidade não foi influenciada pela espessura do filme.

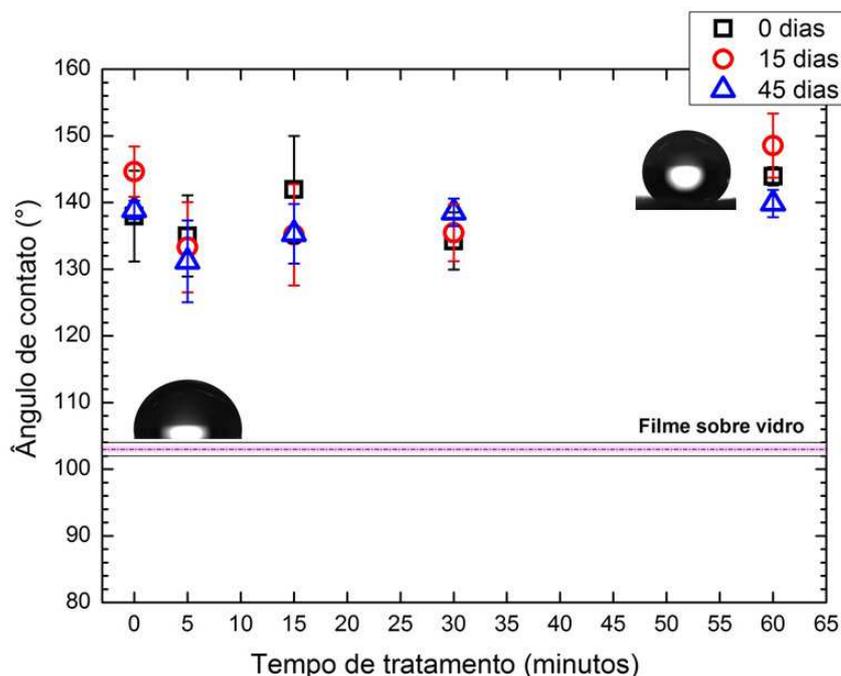
De modo geral, a espessura dos filmes encontra-se numa ordem micrométrica, o que conforme discutido anteriormente na seção 4.1.1, pode estar suprimindo a topografia criada pelo processo de ablação.

4.1.4 Molhabilidade

A Figura 32 apresenta os resultados de ângulo de contato de água deionizada com a celulose recoberta com filme à base de HMDSO, em função do tempo de pré-tratamento por *etching*. São apresentadas medidas realizadas logo após a deposição e após envelhecimento durante 15 e 45 dias.

Filmes organossilicones depositados utilizando HMDSO como precursor são naturalmente hidrofóbicos, o que pode ser confirmado pelos valores dos ângulos de contato obtidos ($\theta \sim 103^\circ$) para os filmes depositados sobre lâmina de vidro, sendo que tal amostra apresenta originalmente um ângulo de contato de aproximadamente 45° . Esta propriedade de baixa receptividade ao líquido se deve à presença de uma quantidade significativa de grupos metil (CH_3) na superfície do filme formado, conforme resultados obtidos pela análise de FTIR (seção 4.1.2). Estes grupos geram uma espécie de barreira, dificultando interações entre os grupos siloxanos (Si-O-Si) do filme e a molécula de água (RANGEL et al. 2012; VENDEMIATTI et al., 2015).

Figura 32- Ângulo de contato da água deionizada com celulose recoberta com filme à base de HMDSO, em função do tempo de pré-tratamento por *etching*, para medidas realizadas imediatamente após o processo de deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A faixa sombreada na horizontal representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro.



Já para as amostras de celulose como-recebidas não é possível determinar o ângulo de contato, uma vez que o líquido depositado sobre sua superfície é imediatamente absorvido. O mesmo ocorre para a celulose exposta ao plasma de oxigênio, pois apesar da topografia criada no processo de *etching*, o balanço entre as espécies removidas do substrato pela ação do plasma e as espécies incorporadas à superfície mantem o caráter hidrofílico do material, ocasionando a absorção da gota depositada (PARK; INAGAKI, 2003; VASILJEVIC et al., 2012).

No entanto, a morfologia adequada combinada a um filme de baixa energia superficial como é o caso do filme produzido a partir de HMDSO, pode contribuir com o efeito de hidrofobicidade. Em amostras de celulose como-recebidas submetidas diretamente ao plasma de deposição, são observados ângulos de contato superiores à 130°. Isto se deve à combinação do filme e da rugosidade micrométrica característica da celulose, que produziu uma superfície hidrofóbica. Este resultado é corroborado pelo estudo anterior realizado por Denes et al. (1999), que obtiveram a hidrofobicidade da madeira ($\theta \sim 130^\circ$) apenas pela deposição de filme à base de HMDSO sobre sua superfície.

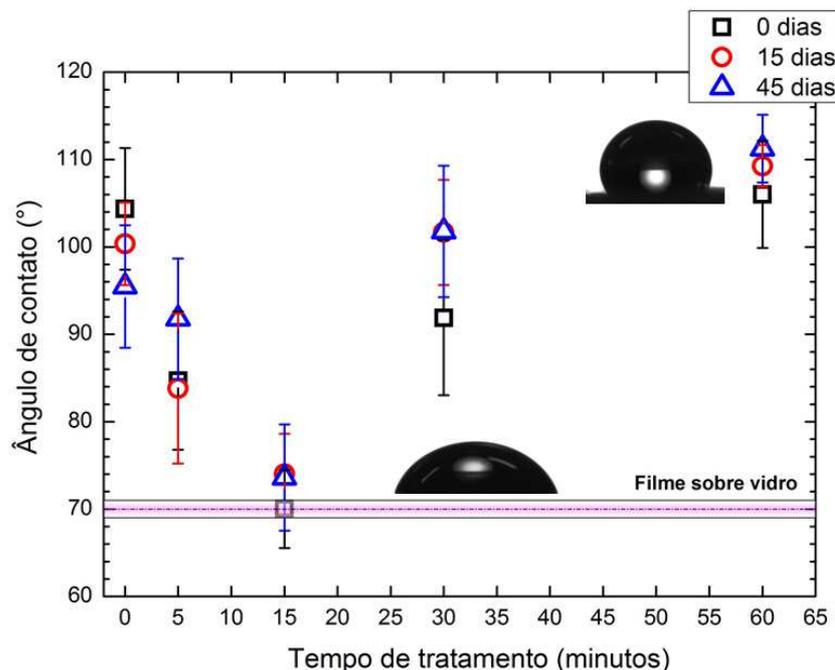
A partir da exposição das amostras ao *etching*, novas estruturas vão sendo criadas na superfície das fibras. Esta alteração, no entanto, não parece ser suficiente para proporcionar um aumento nos valores de ângulo de contato nas condições de tempo de tratamento de 5, 15 e 30 minutos. Isto fica claro pela ligeira redução nos valores de ângulo de contato em relação à amostra não exposta ao *etching* com oxigênio. Neste caso, o filme pode estar recobrando a topografia gerada (conforme apresentado na seção 4.1.1), mantendo os valores de ângulo de contato em torno de 135°. Para condição de 60 minutos de ablação, os valores de ângulo de contato sofrem leve aumento, se assemelhando muito aos resultados para o substrato contendo apenas o filme. Este comportamento sugere que as nanoestruturas criadas nesta condição se mostram mais aparentes, de modo a não serem totalmente suprimidas pelo filme. Observa-se ainda que a hidrofobicidade adquirida após os processo se mantém mesmo após o período de envelhecimento investigado.

A Figura 33 apresenta os resultados de ângulo de contato do diiodometano com a celulose recoberta com filme à base de HMDSO em função do tempo de pré-

tratamento por *etching*. As medidas foram realizadas logo após a deposição e após envelhecimento durante 15 e 45 dias.

Inicialmente, é possível observar que filmes diretamente depositados sobre lâminas de vidro apresentaram ângulos de contato em torno de 70°. Amostras de celulose como-recebidas ou apenas submetidas ao processo de *etching*, assim como em medições realizadas com água deionizada, também não apresentaram um valor de ângulo de contato determinado, devido à imediata absorção do diiodometano pela superfície. Já quando as amostras são submetidas ao processo de deposição, nota-se uma mudança nos valores de ângulo de contato.

Figura 33- Ângulo de contato do diiodometano com a celulose recoberta com filme à base de HMDSO, em função do tempo de pré-tratamento por *etching*, para medidas realizadas imediatamente após o processo de deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A faixa sombreada na horizontal representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro.



Para a celulose não submetida à etapa de *etching* (0 minutos), por exemplo, os valores de ângulo de contato com diiodometano são superiores a 90°. Isto pode estar relacionado à combinação da morfologia característica da celulose (fibras com rugosidade em escala micrométrica) e do filme de baixa energia superficial depositado. No entanto, com o aumento do tempo de *etching*, especialmente na

condição de 15 minutos de tratamento, observa-se uma afinidade maior da superfície ao líquido, de modo que o valor de ângulo de contato praticamente retorna ao valor obtido para filmes depositados diretamente sobre vidro. Segundo Li, Breedveld e Hess (2013), a criação de uma superfície de baixa receptividade a líquidos apolares (oleofóbica) ou até mesmo a líquidos de ambas as polaridades (anfifóbica) depende fortemente das condições da topografia da superfície. Pela observação das micrografias apresentadas na Figura 27 (seção 4.1.1), verifica-se que para as amostras expostas a 5 e 15 minutos de *etching*, o filme depositado suavizou tanto as nanoestruturas criadas quanto parte da própria estrutura em microescala original das fibras de celulose. Portanto, esse efeito pode ser o responsável pelo comportamento observado. No caso da amostra não exposta ao *etching*, verificou-se que o filme depositado teve espessura ligeiramente menor que os demais (780 nm, ver Tabela 2, seção 4.1.3). Uma hipótese provável é que esta menor espessura do filme, não suavizou tão fortemente a estrutura das fibras e proporcionou os valores observados de ângulo de contato.

Para a condição de 30 minutos de *etching*, o efeito de baixa receptividade ao líquido é novamente observado e os valores assemelham-se aos obtidos para celulose não tratada previamente por plasma de oxigênio. Para 60 minutos, os valores de ângulo de contato ultrapassam os 108° e se mantém estáveis mesmo após o tempo de envelhecimento investigado. Esta observação reforça a hipótese da necessidade da criação das nanoestruturas na superfície das fibras.

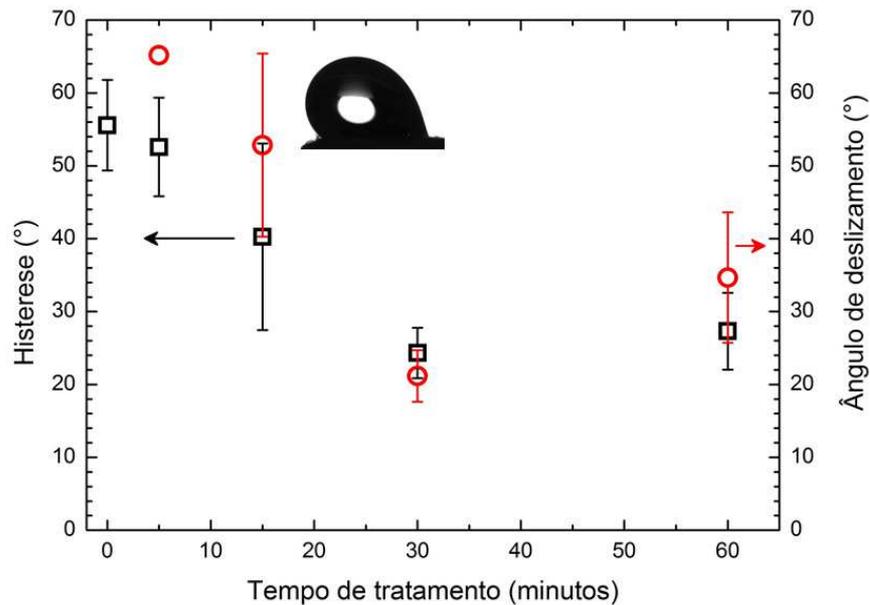
4.1.5 Histerese e ângulo de deslizamento

Na Figura 34 apresentam-se os valores referentes à histerese e ao ângulo de rolagem de gotas de água sobre celulose recoberta com filme, em função do tempo de *etching* da celulose. A influência da etapa de pré-tratamento na aderência das gotas é bastante visível pelos resultados apresentados.

A histerese, assim como o ângulo de deslizamento de um material está fortemente relacionada à morfologia da superfície. Primeiramente, é possível notar que um alto valor de histerese ($\theta \sim 56^\circ$) foi obtido para a amostra não submetida à etapa prévia de *etching*. Nesta mesma condição, o ângulo de deslizamento não

pôde ser determinado, pois mesmo após rotacionar a base do equipamento no qual a amostra está fixada até o ângulo de 90°, a gota permaneceu aderida à superfície.

Figura 34- Histerese e ângulo de deslizamento da água no filme depositado sobre celulose em função do tempo de *etching*.



No entanto, quando as amostras são expostas ao processo de *etching*, observa-se uma redução gradual nos valores de histerese e de ângulo de deslizamento com o aumento do tempo do tratamento. Isto pode ser confirmado pelos resultados obtidos para amostras submetidas ao tempo de tratamento de 30 minutos. Neste caso, a histerese atinge aproximadamente 25° e o ângulo de deslizamento se mostra bastante inferior ($\theta \sim 20^\circ$) ao obtido em amostras expostas por apenas 5 minutos ao plasma de oxigênio (cerca de 66°). Este comportamento provavelmente se deve à manutenção das estruturas em nanoescala na superfície das fibras de celulose, que foram criadas no processo *etching*. As nanoestruturas permitem que bolhas de ar sejam mais facilmente aprisionadas entre a amostra e a gota depositada, que tende então a deslizar para fora do substrato. Resultados semelhantes foram relatados por Xie et al. (2015), no qual foi observado que quanto maior o tempo de exposição de amostras de madeira ao processo de *etching* (associado a um filme de espessura fixa) menor a adesão das gotas à superfície do substrato, o que proporciona baixa histerese e baixos valores de ângulo de deslizamento.

Entre os tratamentos de 30 e 60 minutos, o valor de histerese permanece praticamente constante. No entanto, para 60 minutos de ablação, o ângulo de deslizamento se mostra ligeiramente maior. Esta variação pode estar relacionada ao local da superfície da amostra na qual a gota foi depositada, isto é, regiões com maior irregularidade (característica própria do substrato), que podem dificultar o deslizamento da gota.

De modo geral, a partir dos dados apresentados, fica evidente a necessidade da criação de uma morfologia adequada no material para obtenção de superfícies de baixa adesão a líquidos.

4.1.6 Considerações sobre a 1ª investigação

Amostras de celulose foram primeiramente submetidas ao plasma de oxigênio com diferentes tempos de tratamento e, em seguida, à etapa de deposição de um filme à base de HMDSO, por um tempo fixo de 30 minutos. Verificou-se que a etapa prévia de ablação tem forte influência sobre a superfície da celulose. As estruturas em nanoescala criadas pelo processo de *etching* que foram posteriormente recobertas pelo filme favoreceram a geração de uma superfície de baixa receptividade a ambos os líquidos analisados. Constatou-se também uma baixa aderência do líquido à superfície do material, principalmente em substratos previamente tratados durante 30 e 60 minutos. Os filmes formados apresentaram espessuras variando entre 700 e 1500 nm e rugosidade em torno de 20 nm (Ra) e 25 nm (Rq). A análise da estrutura molecular do filme por FTIR confirmou seu caráter organossilicone.

Resultados mais satisfatórios no quesito molhabilidade foram obtidos para amostras expostas durante 60 minutos ao processo de ablação, uma vez que este tempo proporcionou os valores mais elevados de ângulo de contato para água deionizada e principalmente para diiodometano, o que mostra a baixa receptividade da superfície modificada tanto a líquidos polares quanto apolares. Com base nos resultados dessa investigação, definiu-se os parâmetros para realização da próxima etapa, na qual se procurou diminuir a espessura dos filmes depositados, de forma a alcançar resultados ainda melhores para molhabilidade e histerese da superfície.

4.2 Efeito da espessura dos filmes depositados (2ª investigação)

Nesta seção são apresentados os resultados das análises realizadas nas amostras de celulose submetidas primeiramente ao plasma de ablação com oxigênio durante 60 minutos e, em seguida, a etapa de deposição do filme à base de HMDSO, no qual diferentes tempos foram aplicados com o intuito de obter filmes de diferentes espessuras. A partir disso, pretende-se determinar a melhor condição na qual o filme não recubra a rugosidade em nanoescala adquirida durante a etapa de ablação.

4.2.1 Espessura e rugosidade dos filmes

Na Tabela 4, são apresentados os valores de espessura e rugosidade dos filmes depositados em diferentes tempos sobre amostras de lâmina de vidro, posicionadas junto às amostras de celulose previamente tratadas por *etching* durante 60 minutos.

Tabela 4- Espessura e rugosidade dos filmes depositados em diferentes tempos sobre lâmina de vidro. Os parâmetros Ra e Rq correspondem, respectivamente, à rugosidade média e rugosidade quadrática média. A resolução do equipamento é de 5 nm.

| Tempo de deposição (min) | Espessura do filme (nm) | Rugosidade (nm) | |
|--------------------------|-------------------------|-----------------|----|
| | | Ra | Rq |
| 5 | 160 | 13 | 16 |
| 10 | 340 | 16 | 20 |
| 15 | 403 | 19 | 23 |
| 30 | 910 | 19 | 23 |

É possível dizer, em relação à rugosidade dos filmes, que há pouca alteração nos valores obtidos, tanto em termos de rugosidade média (Ra) quanto de rugosidade quadrática média (Rq). Os valores apresentam ligeiro aumento com o

tempo de deposição até a condição de 15 minutos, indicando que este tempo é necessário (nesta condição de taxa de deposição) para que acomodação de espécies sobre a superfície comece a ocorrer em regime uniforme.

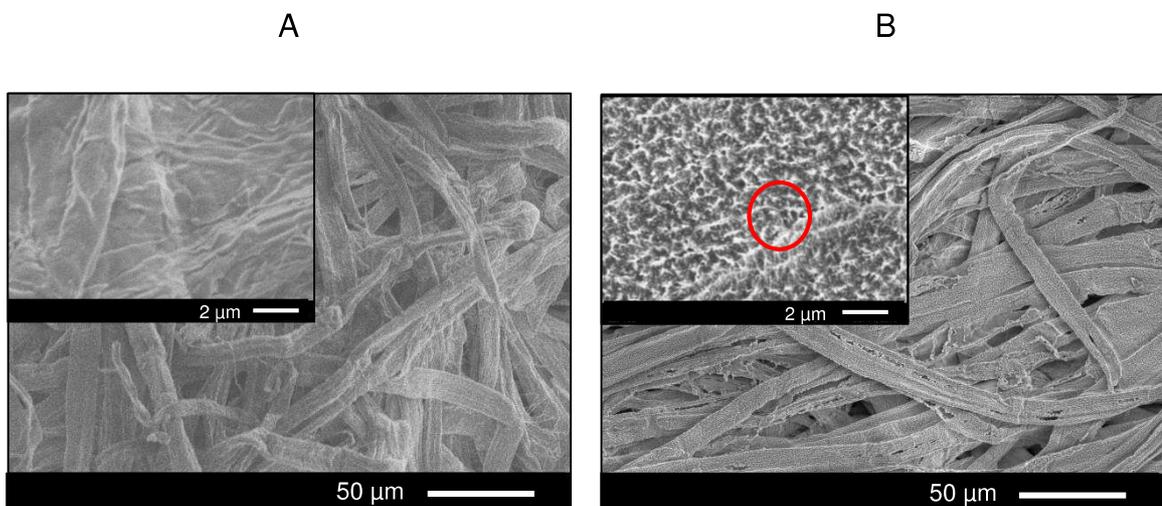
Já em relação à espessura dos filmes, observa-se uma grande alteração entre uma condição e outra de deposição.

Os resultados obtidos demonstram que diferentes tempos de deposição proporcionam uma mudança significativa na espessura dos filmes, isto é, conforme aumenta-se o tempo de exposição das amostras ao plasma de deposição, nota-se um aumento gradual na espessura dos filmes. Este comportamento também foi mencionado no trabalho de Xie et al. (2015), no qual tanto para filmes à base de flúor quanto para filmes DLC, foi observado que a espessura está diretamente relacionada ao tempo de deposição.

4.2.2 Morfologia

As micrografias da superfície da celulose como-recebida (coluna A), assim como da amostra submetida ao processo de ablação por 60 minutos (coluna B), são apresentadas na Figura 35.

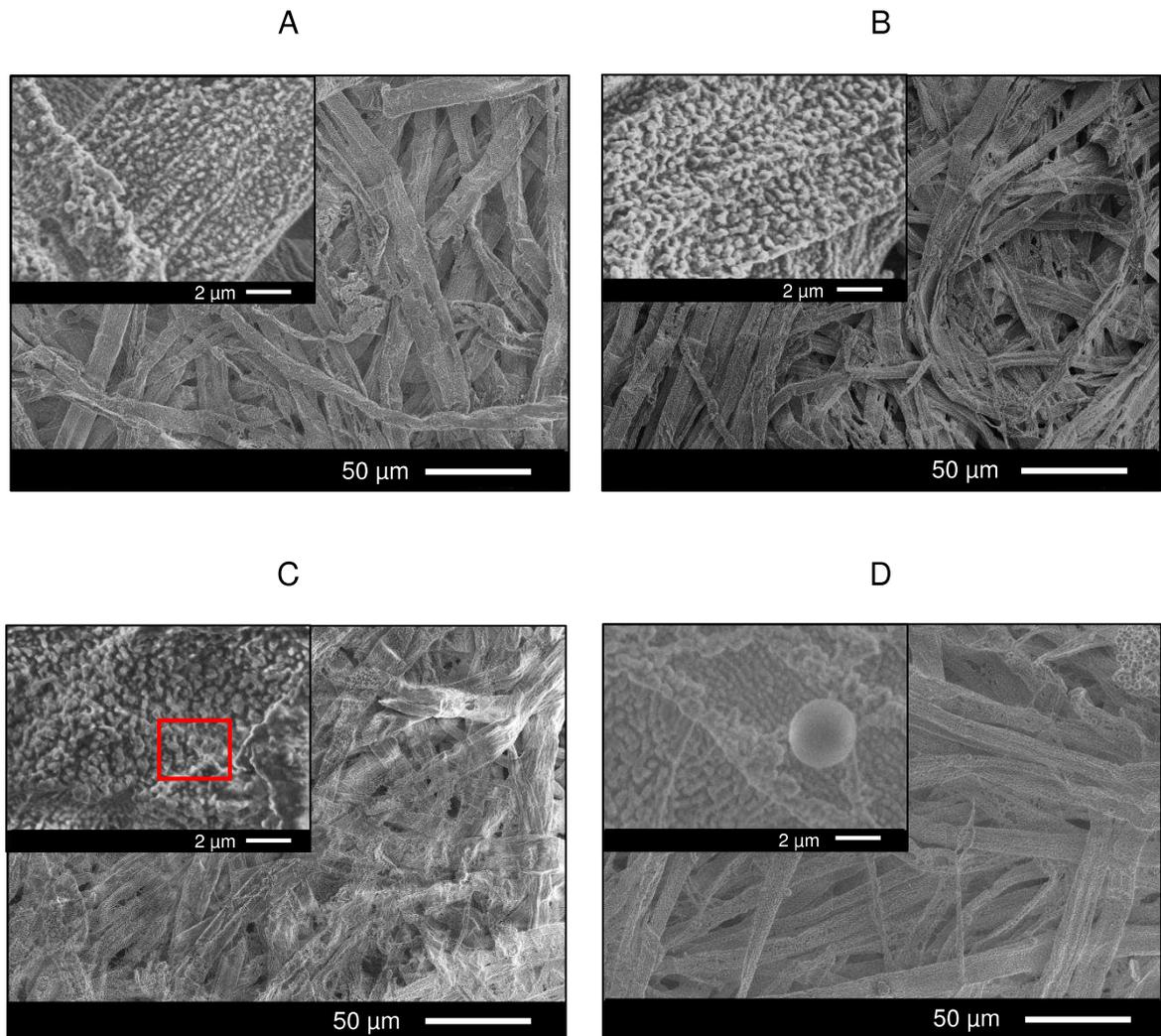
Figura 35- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose (A) como-recebida e da amostra submetida ao plasma de ablação (B) durante 60 minutos.



Assim como mostrado na seção 4.1.1, nota-se que o tempo prolongado de exposição das amostras ao plasma de ablação proporciona uma acentuada modificação na morfologia da superfície. Esta modificação é proveniente da remoção de material pela alta reatividade do plasma de oxigênio, que produz sulcos profundos na superfície das fibras (círculo em vermelho na micrografia em detalhe em B) e causa uma ligeira redução da espessura das mesmas, que se apresentavam homogêneas e intactas na superfície da celulose como-recebida. Observa-se ainda a criação de estruturas em nanoescala na superfície das fibras.

Na Figura 36, é possível observar o efeito da espessura dos filmes depositados sobre a topografia criada previamente pelo processo de ablação.

Figura 36- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose recoberta com filme à base de HMDSO com espessuras de (A) 160 nm e (B) 340 nm, (C) 403 nm e (D) 910 nm após realização da etapa prévia de ablação por 60 minutos.



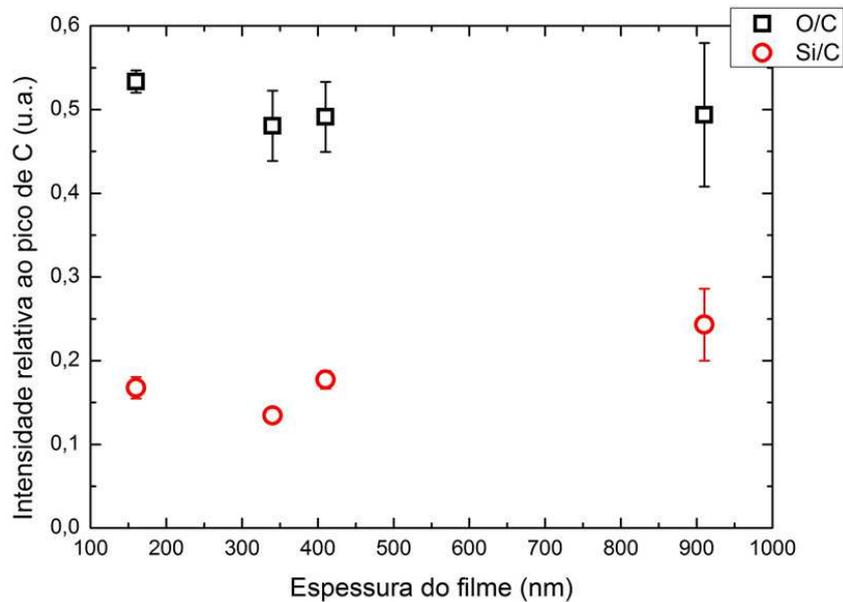
A variação de espessura dos filmes depositados gera mudanças na maneira como o mesmo recobre as estruturas presentes na superfície da celulose. É possível observar uma diferença nítida entre as amostras recobertas com filme de 160 nm de espessura (Figura 36A) e as que receberam um filme mais espesso, de 340 nm (Figura 36B). Para a primeira condição, observa-se que o filme formado não suprime a nanoescala criada, porém a topografia apresenta estruturas sutilmente mais largas, devido à presença do filme. Já para o filme de 340 nm, o alargamento se torna ainda maior, causando maior proximidade entre as bordas das nanoestruturas. Efeito similar é visto no filme de 403 nm de espessura (quadrado em vermelho na micrografia em detalhe C), enquanto que para o filme de 910 nm, no qual a espessura ultrapassa o dobro da espessura do filme anterior, nota-se a evidente proximidade das bordas, acompanhada da suavização dos sulcos. Essa tendência de suavização das estruturas com o aumento do tempo de deposição corrobora os resultados apresentados por Xie et al. (2015).

4.2.3 Composição química e estrutura molecular

Na Figura 37 é apresentada a intensidade relativa dos fótons detectados (por análise de EDS) dos elementos oxigênio (O) e silício (Si) presentes na superfície de lâminas de vidro recobertas pelo filme à base de HMDSO, em relação ao pico de carbono (C), para os filmes de diferentes espessuras.

A intensidade detectada para o elemento químico silício confirma a presença do filme na superfície da amostra. Simulações computacionais foram realizadas a partir do programa CASINO (HOVINGTON; DROUIN; GAUVIN, 1997) para determinação da profundidade máxima do feixe de elétrons no filme durante a análise de EDS. Uma vez que o filme mais fino apresenta uma espessura de 160 nm e o maior percentual de penetração ocorre em profundidades inferiores a 100 nm (conforme apresentado na seção 3.4.2), é possível garantir que o silício detectado provém exclusivamente do filme.

Figura 37- Intensidade dos fótons detectados dos elementos oxigênio (O) e silício (Si) na superfície de lâminas de vidro recobertas pelo filme à base de HMDSO em relação ao pico de carbono (C), para os filmes de diferentes espessuras.



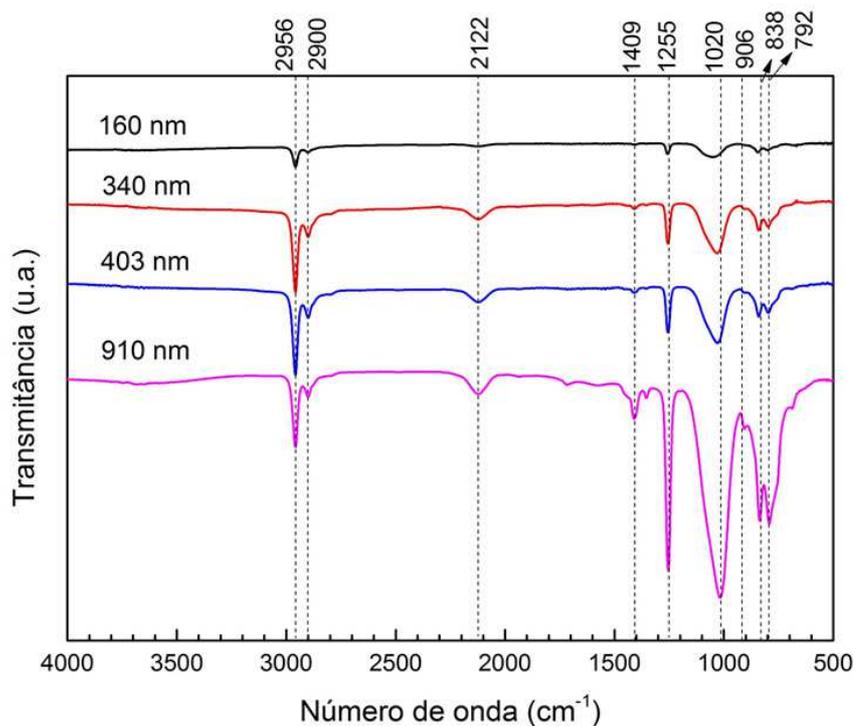
É interessante notar que para o elemento químico oxigênio (O), a intensidade dos fótons detectados em relação ao pico de carbono (C) não sofre alterações significativas, mantendo-se praticamente constante, independente da espessura do filme depositado. Já para o elemento silício (Si), observa-se uma constância em sua intensidade em relação ao pico de C para os filmes de até 403 nm de espessura. Para o filme de 910 nm de espessura, há um nítido aumento da intensidade dos fótons detectados para o Si em relação ao C, se comparado aos demais filmes. O comportamento observado pode ser melhor compreendido na discussão a seguir.

A estrutura molecular dos filmes de diferentes espessuras depositados sobre vidro espelhado foi obtida pelo método IRRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*) e os respectivos espectros podem ser visualizados na Figura 38.

Nos espectros apresentados, é possível visualizar as mesmas bandas de absorção anteriormente apresentadas na Figura 30, cujas atribuições encontram-se na Tabela 2 (seção 4.1.2). Localizadas em torno de 2900 cm^{-1} e 2956 cm^{-1} , encontram-se as bandas referentes, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H (GENGENBACH; GRIESSER, 1999; MONTARSOLO et al., 2013). Nota-se que para o filme de menor espessura (160 nm), essa banda

apresenta menor intensidade quando comparada as demais condições. O mesmo é observado para as bandas de estiramento e deformação de ligações Si-H localizadas em torno de 2122 cm^{-1} e 906 cm^{-1} , respectivamente (BENÍTEZ; MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000; CLERGEREAUX et al., 2007; KUPTSOV; ZHIZHIN, 1998), que são evidentes somente para os filmes mais espessos ($> 160\text{ nm}$ de espessura). Isso ocorre por que a absorbância do filme é proporcional a sua espessura. Logo, quanto mais fino o filme, menor será a intensidade da absorção observada no espectro FTIR.

Figura 38- Espectros de infravermelho dos filmes de diferentes espessuras depositados sobre vidro espelhado.



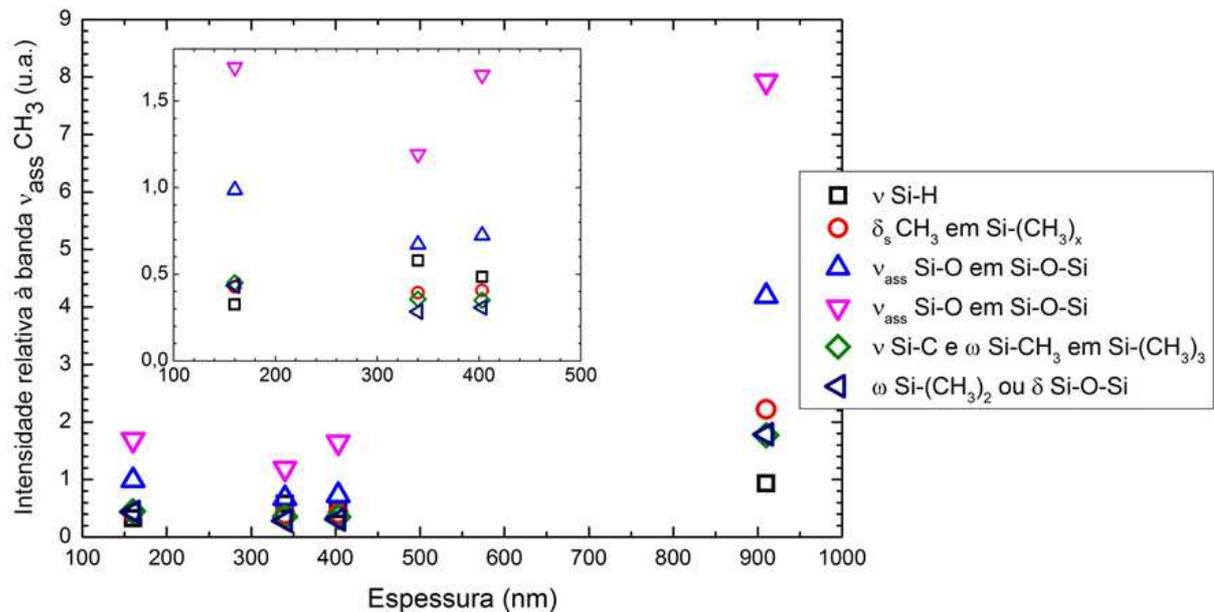
Nas regiões de 1409 cm^{-1} (deformação assimétrica em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$), 1255 cm^{-1} (deformação simétrica em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$), 838 cm^{-1} (estiramento de Si-C e balanço de Si- CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$) e 792 cm^{-1} (balanço $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$) (BENÍTEZ; MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000; KUROSAWA et al., 2006) encontram-se as absorções provenientes de grupos metilsilil. É interessante observar que para o filme de 910 nm, a intensidade das bandas em 1255, 838 e 792 cm^{-1} é nitidamente maior que as demais. Além disso,

observa-se também que, enquanto a banda na região de 838 cm^{-1} é mais intensa do que a banda em 792 cm^{-1} para os filmes de 160, 340 e 403 nm de espessura, no filme de 910 nm, nota-se uma mudança sutil na relação de intensidade destas bandas, ou seja, a banda em 792 cm^{-1} passa a se apresentar mais intensa que a banda em 838 cm^{-1} . Como a banda em 792 cm^{-1} também pode ser atribuída à deformação de Si-O-Si, duas hipóteses poderiam explicar a inversão de intensidades entre as bandas: maior contribuição de grupos inorgânicos no filme de 910 nm de espessura ou aumento na proporção de grupos dimetilsilil ($\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$) no filme.

A presença do grupo Si-O-Si é ainda mais evidente na região entre $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 1020\text{ cm}^{-1}$), na qual o pico formado é referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O (VAUTRIN-UL et al., 2000). Para o filme mais espesso (910 nm), a intensidade deste pico também é maior em relação aos demais, o que era esperado, devido a sua maior espessura. Esta banda pode ainda ser deconvoluída em duas componentes (SOCRATES, 1980), conforme apresentado na Figura 31 (seção 4.1.2). Nota-se que, com o aumento da espessura dos filmes ocorre o deslocamento destas componentes para menores números de onda, mais evidente para o filme de 910 nm. Esse deslocamento pode indicar variações no ângulo de ligação entre os átomos de O e Si na estrutura do material (GRILL; NEUMAYER, 2003) ou aumento na densidade dos filmes (ZAJÍCKOVÁ et al., 1999). Enquanto a primeira possibilidade está associada à alteração no caráter orgânico/inorgânico do filme, a segunda pode estar relacionada a variações no grau de substituição do radical metil, uma vez que os radicais di-substituídos favorecem a polimerização de cadeias mais longas, alterando o arranjo das mesmas na superfície do material (VENDEMIATTI et al., 2015).

Uma análise mais detalhada sobre o caráter dos filmes depositados pode ser visualizada na Figura 39, no qual é apresentada a razão entre as intensidades das principais bandas observadas nos espectros da Figura 38 em relação à banda de estiramento assimétrico de CH_3 , para os filmes de diferentes espessuras.

Figura 39- Razão entre as intensidade das principais bandas de absorção do filme à base de HMDSO depositado sobre vidro espelhado em relação à banda de estiramento assimétrico de CH_3 , para filmes de diferentes espessuras. Os símbolos ν , δ e ω representam, respectivamente modo de estiramento, deformação e balanço. A abreviação (ass) significa assimétrico e (s) simétrico.



Inicialmente, nota-se que, com exceção do filme de 910 nm de espessura, os demais apresentam razão entre as intensidades de cada uma das bandas em relação à banda de estiramento assimétrico de CH_3 com valores abaixo de 2. Uma ampliação (detalhe no gráfico) da região no qual se encontram os valores para os filmes com espessura de 160, 340 e 403 nm evidencia uma tendência similar ao que foi apresentado na Figura 37, em relação à intensidade de fótons detectados (na análise EDS) para o Si proveniente dos filmes depositados, sendo que a maior contribuição dos grupos Si-O-Si no filme se encontra na banda em torno de 1020 cm^{-1} . Outro fato observado é que o aumento na razão da intensidade da banda de estiramento de Si-H (2122 cm^{-1}) proporciona a diminuição das bandas de estiramento assimétrico de Si-O.

Para a condição de filme com maior espessura, observa-se, em relação aos demais filmes, o aumento nas razões principalmente para as bandas 1255 cm^{-1} (deformação simétrica em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$) e 1020 cm^{-1} (estiramento assimétrico da ligação Si-O em Si-O-Si), a qual conta com duas componentes. Ao observar

cuidadosamente o gráfico, é possível perceber que o aumento na intensidade destas bandas é proporcional, ou seja, a intensidade do pico relacionado ao grupo metilsilil aumenta na mesma taxa que a intensidade dos picos referentes aos grupos siloxanos. Este comportamento confirma a geração de filmes com estrutura organossilicone, independente da espessura dos mesmos. Como não foi evidenciado o aumento da proporção de grupos inorgânicos, este resultado confirma a hipótese de que o aumento na intensidade relativa da banda em 792 cm^{-1} está associado ao aumento na proporção de grupos metil di-substituídos. Este aumento, aliado à maior presença de Si no filme (conforme detectado pela análise de EDS) pode gerar um maior grau de entrelaçamento das cadeias, o que torna o filme mais denso, assim como observado também pelo deslocamento da banda em 1020 cm^{-1} para menor número de onda.

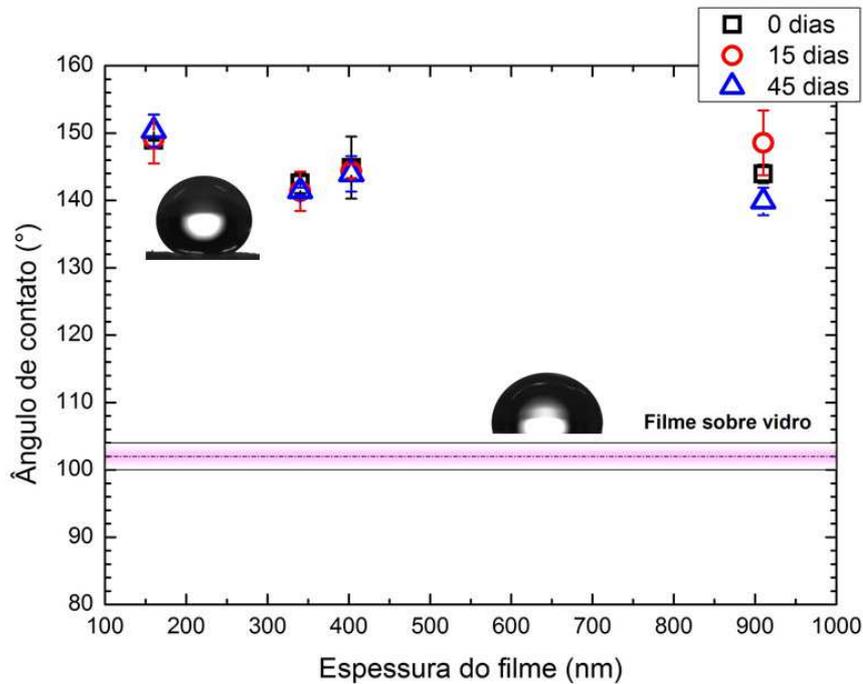
4.2.4 Molhabilidade

Na Figura 40 são apresentados os resultados de ângulo de contato da água deionizada com a celulose recoberta com filme à base de HMDSO (previamente submetida ao tratamento por *etching*), em função da espessura dos filmes depositados. São apresentadas medidas realizadas logo após a deposição e após envelhecimento durante 15 e 45 dias.

Assim como relatado anteriormente (seção 4.1.4), os filmes depositados à base de HMDSO possuem baixa receptividade a líquidos, o que é confirmado pelos valores de ângulos de contato obtidos em filmes depositados diretamente sobre lâminas de vidro ($\theta \sim 102^\circ$).

Logo após a deposição sobre amostras de celulose, independente da espessura do filme depositado, os valores de ângulo de contato foram extremamente elevados ($\theta > 140^\circ$). Para a amostra recoberta pelo filme com 160 nm de espessura foi possível alcançar 150° , dentro do erro experimental, imediatamente após a deposição (0 dias), como também após envelhecimento da deposição (15 e 45 dias). Este resultado permite classificar essa superfície como superhidrofóbica.

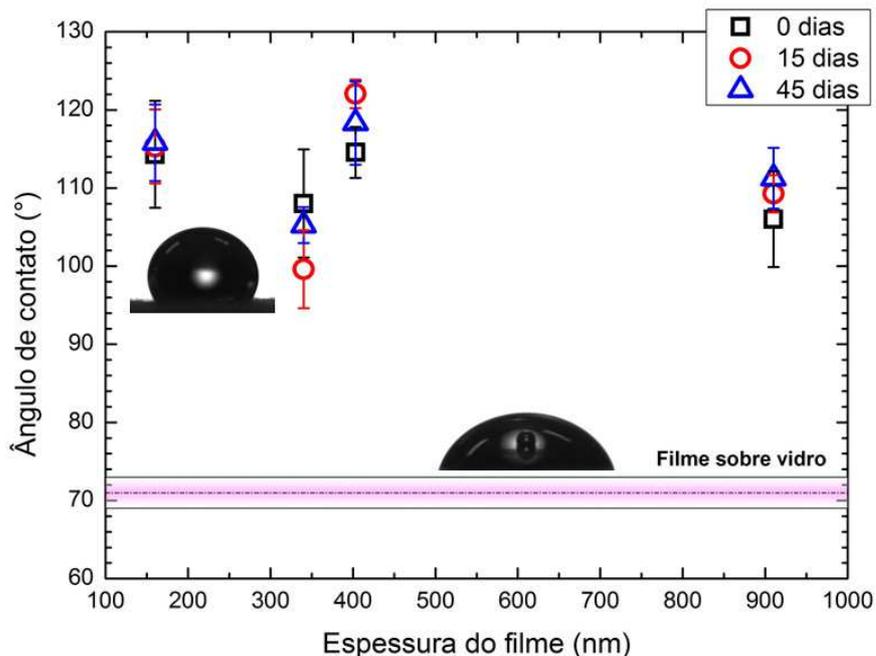
Figura 40- Ângulo de contato da água deionizada com celulose recoberta com filme à base de HMDSO (após pré-tratamento por *etching*), em função da espessura dos filmes depositados, para medidas realizadas imediatamente após o processo de deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A faixa sombreada na horizontal representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro.



O comportamento apresentado nesta condição está diretamente relacionado à espessura do filme depositado. Como o tempo de deposição foi bastante baixo (5 minutos), o filme formado é menos espesso (160 nm) que os demais. Deste modo, não ocorre o chamado “efeito de suavização” mencionado por Xie et al. (2015), no qual as nanoestruturas são totalmente encobertas pelo filme, fazendo com que a topografia criada previamente pelo processo de ablação (T= 60 minutos) seja “apagada”.

A Figura 41 apresenta os resultados de ângulo de contato do diiodometano com a celulose recoberta com filme à base de HMDSO (previamente submetida ao tratamento por *etching*), em função da espessura dos filmes depositados. As medidas foram realizadas logo após a deposição e após envelhecimento durante 15 e 45 dias.

Figura 41- Ângulo de contato do diiodometano com celulose recoberta com filme à base de HMDSO (após pré-tratamento por *etching*), em função da espessura dos filmes depositados, para medidas realizadas imediatamente após o processo de deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A faixa sombreada na horizontal representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro.



Inicialmente, assim como comentado anteriormente (seção 4.1.4) nota-se que filmes depositados diretamente sobre lâminas de vidro apresentaram valores de ângulo de contato em torno de 70°.

Na superfície da celulose, a influência da espessura do filme depositado nos valores de ângulo de contato é visível também para medições realizadas com um líquido apolar. Fica evidente que, independente da espessura do filme depositado, a superfície de todas as amostras mostrou-se menos receptiva ao diiodometano, sendo os valores apresentados superiores a 90°.

De forma geral, os valores obtidos para o ângulo de contato do diiodometano variaram entre 100° e 120°, independentemente do tempo de envelhecimento. No entanto, a maior estabilidade temporal foi apresentada aparentemente pelo filme com 160 nm de espessura (deposição de 5 minutos), para o qual observa-se a menor variação nos valores de ângulo de contato, dentro das barras de erro. Este resultado demonstra que a baixa receptividade da superfície a um líquido apolar também pôde ser obtida, com a metodologia proposta.

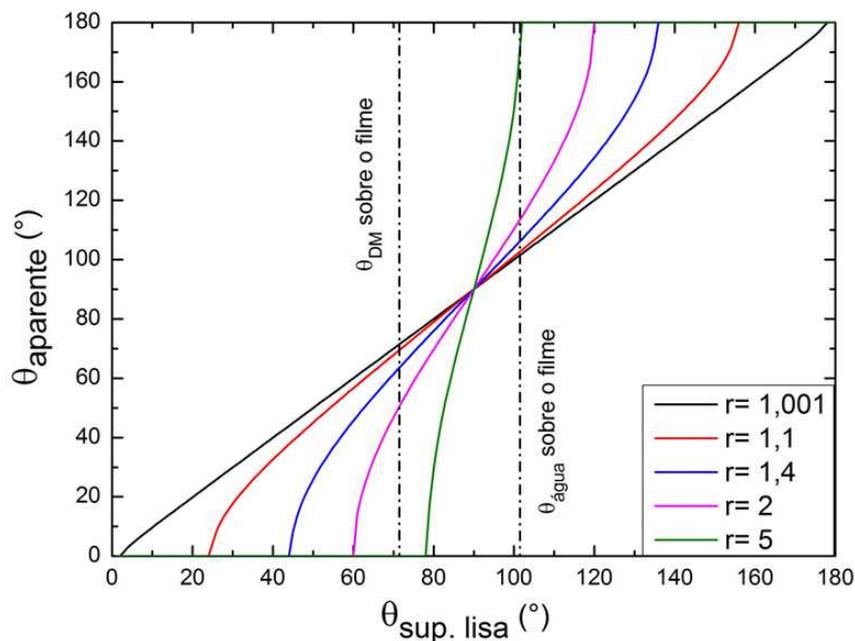
Pelo modelo de Wenzel (WENZEL, 1936), apresentado na seção 2.3.1, a rugosidade de uma superfície pode acentuar o caráter da receptividade que essa superfície apresenta a determinado líquido. Invertendo a equação (2), da seção 2.3.1, tem-se:

$$\theta' = \arccos(r \cos \theta) \quad (12)$$

onde θ' é chamado ângulo de contato aparente, ou seja, o ângulo de contato de uma superfície rugosa e r é o fator de rugosidade, que é a razão entre a área total da superfície rugosa e a área aparente ($r = 1$ para superfícies lisas ou $r > 1$ para superfícies rugosas).

A Figura 42 apresenta uma simulação do modelo de Wenzel para diferentes valores do fator de rugosidade r , calculada a partir da função na equação (12). Na figura também são apresentadas as linhas pontilhadas verticais, correspondentes aos valores de ângulo de contato da água e do diiodometano com o filme à base de HMDSO, depositado sobre vidro (superfície lisa).

Figura 42- Cálculos do modelo de Wenzel para o ângulo de contato aparente de uma superfície, considerando diferentes fatores de rugosidade r . As linhas verticais pontilhadas correspondem aos valores de ângulo de contato da água e do diiodometano sobre o filme a base de HMDSO depositado sobre vidro.

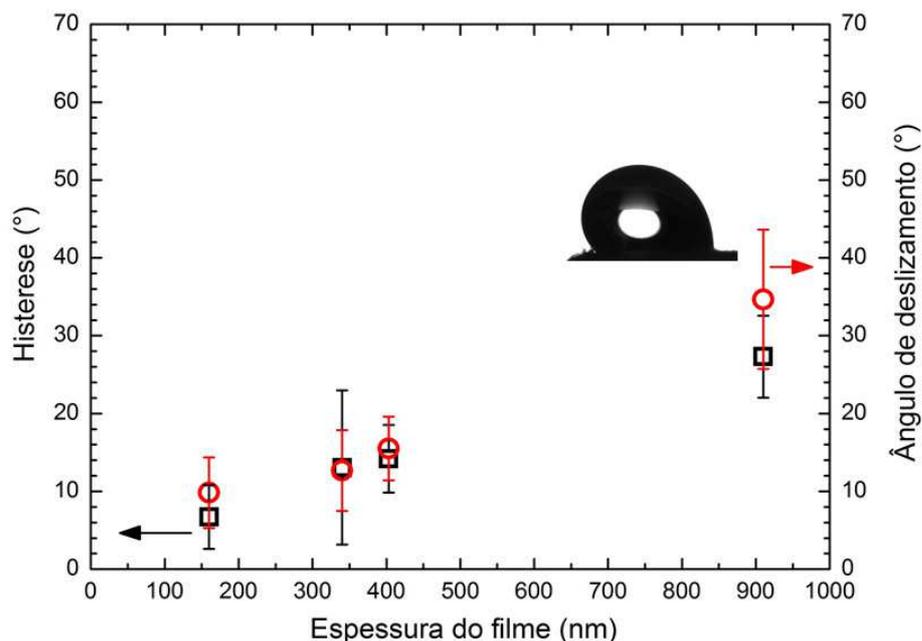


Na figura, os possíveis valores de ângulo de contato aparente para o filme de HMDSO sobre celulose (superfície rugosa) correspondem aos pontos de intersecção entre as linhas pontilhadas verticais e a função calculada (linhas coloridas). Pela análise da figura, verifica-se que independente do valor do fator de rugosidade (sempre maior ou igual a 1, por definição), o ângulo de contato aparente em relação ao diiodometano deveria ser menor do que o ângulo de contato com a superfície lisa. Esse comportamento evidencia que o modelo de Wenzel não contempla a inversão de receptividade do filme ao diiodometano, observada nos resultados de molhabilidade (Figura 41), sugerindo que baixa receptividade da superfície ao diiodometano está associada ao estado de Cassie-Baxter (CASSIE; BAXTER, 1944).

4.2.5 Histerese e ângulo de deslizamento

Na Figura 43 são apresentados os valores referentes à histerese e ao ângulo de rolagem de gotas de água sobre celulose recoberta com filme (previamente submetida à ablação), em função da espessura do filme depositado.

Figura 43- Histerese e ângulo de deslizamento da água no filme depositado sobre celulose em função da espessura do filme depositado.



Mais uma vez é possível confirmar o quanto a espessura do filme depositado pode alterar as propriedades de uma superfície. Um aumento linear da histerese é observado conforme o tempo da etapa de deposição se torna mais prolongado, sendo que os valores passam de aproximadamente 7° (para filmes de 160 nm de espessura) para cerca de 27° (filme de 910 nm de espessura). O mesmo comportamento é visto em relação ao ângulo de deslizamento.

Conforme explicado anteriormente, as estruturas em nanoescala criadas pela etapa de ablação durante 60 minutos foram suficientes para promover a morfologia adequada à celulose, na qual o aprisionamento das bolhas de ar que ficam entre o substrato e a gota é mais facilitado. Se o filme depositado posteriormente sobre a superfície apresentar espessura adequada, de modo a não encobrir as nanoestruturas, a tendência é de que a gota se mostre menos aderente ao material, ou seja, com baixa histerese e baixo ângulo de deslizamento, conforme relatado por Xie et al. (2015). A condição de tempo de deposição que melhor atende este caso é o de 5 minutos de deposição, referente ao filme de 160 nm de espessura.

Além da estabilidade temporal nos valores de ângulo de contato tanto da água quanto do diiodometano, o filme de 160 nm de espessura promoveu a criação de uma superfície de histerese inferior a 10° , o que, conforme demonstrado por Balu, Breedveld e Hess (2008), possibilita o fácil deslizamento da gota pela superfície para fora do substrato. Deste modo, ainda segundo eles, a baixa aderência apresentada pela gota caracteriza esta superfície como *“roll-off”*.

4.2.6 Considerações sobre a 2ª investigação

Amostras de celulose foram primeiramente submetidas ao plasma de oxigênio durante 60 minutos e, em seguida, à etapa de deposição de um filme à base de HMDSO, com espessuras de 160, 340, 403 e 910 nm. Conforme já demonstrado na seção 4.1, a etapa prévia de ablação proporcionou a criação de estruturas em nanoescala na superfície das fibras de celulose que, depois de recobertas pelo filme com espessuras variadas, apresentaram alterações significativas em todas as propriedades analisadas. Constatou-se que os filmes menos espessos

apresentaram o efeito de baixa receptividade da superfície tanto a líquidos polares quanto apolares e a redução da histerese e do ângulo de deslizamento mostrado pela superfície. Independente da espessura, foram obtidos filmes com estrutura característica de organosilicones.

Diante do apresentado, foi considerado que a condição ótima de deposição corresponde ao tempo de 5 minutos, no qual o filme produzido apresenta uma espessura de 160 nm, que não suprime a topografia gerada pelo processo de *etching*. Nesta, obteve-se uma superfície superhidrofóbica e de baixa receptividade a líquidos apolares ($\theta = 150^\circ$ para água deionizada e $\theta \sim 116^\circ$ para diiodometano) e de histerese inferior a 10° , no qual a gota depositada desliza facilmente para fora do substrato, caracterizando uma superfície do tipo “*roll-off*”.

A investigação conduzida demonstrou a possibilidade da produção de uma superfície superhidrofóbica e de baixa adesão, por meio do controle dos parâmetros do processo aplicados. A partir destes resultados, foram definidos os parâmetros para a realização de uma nova investigação, no qual o objetivo é minimizar os custos do processo por meio da redução do tempo de ambas as etapas envolvidas na modificação superficial da celulose.

4.3 Efeito da otimização do procedimento (3ª investigação)

Nesta seção são apresentados os resultados das análises realizadas nas amostras submetidas ao processo de otimização, no qual o tempo de ambas as etapas empregadas (ablação e deposição) foram reduzidos com o intuito de minimizar os custos do procedimento. Para isso, o tempo de exposição das amostras ao *etching* foi de 30 minutos e o tempo de deposição foi de apenas 1 minuto.

4.3.1 Espessura e rugosidade

Tabela 5- Espessura e rugosidade do filme depositado por um tempo de 1 minuto sobre lâmina de vidro. Os parâmetros Ra e Rq correspondem, respectivamente, à rugosidade média e rugosidade quadrática média. A resolução do equipamento é de 5 nm.

| Espessura (nm) | Rugosidade (nm) | |
|----------------|-----------------|----|
| | Ra | Rq |
| 144 | 15 | 18 |

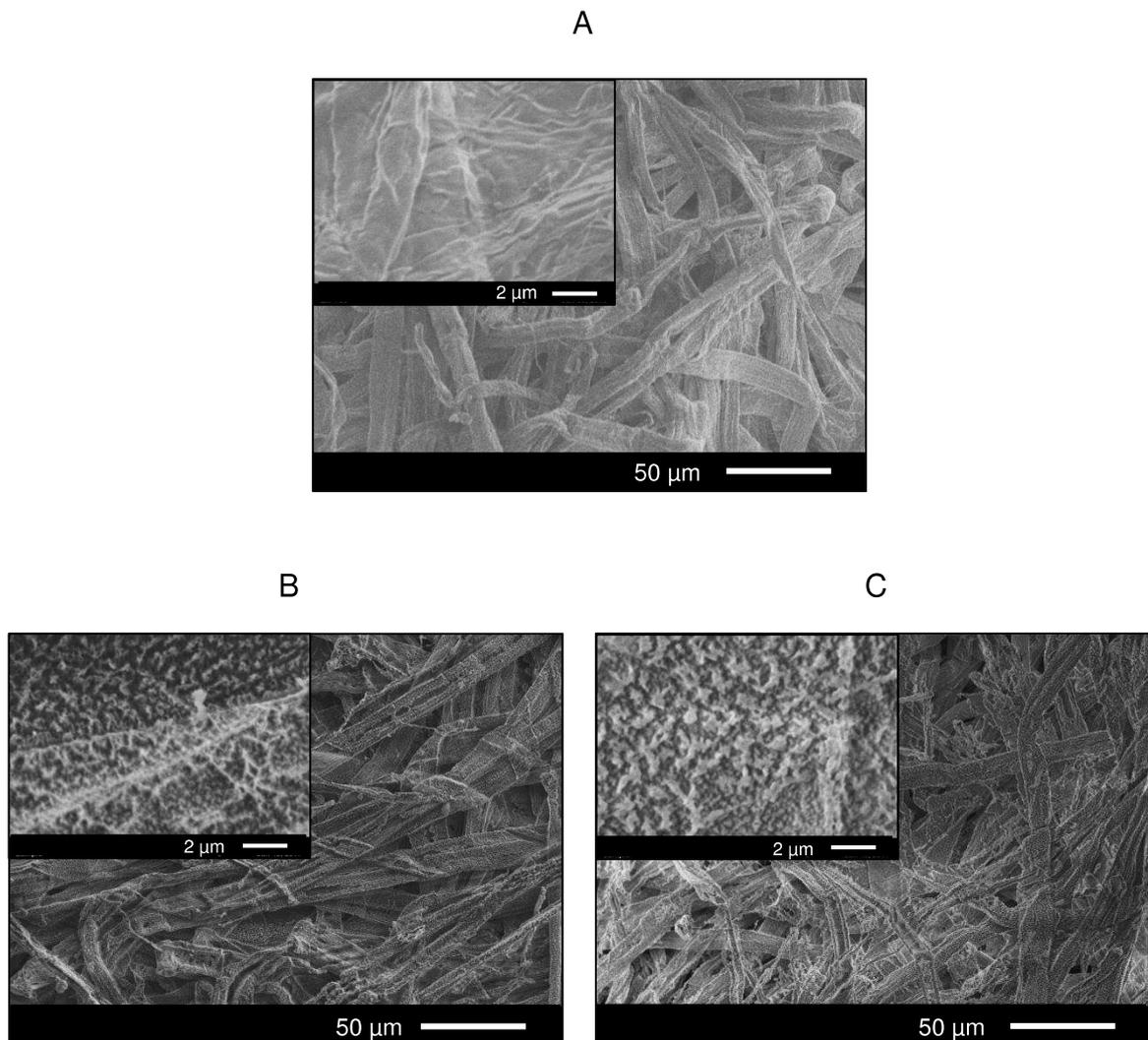
Os valores apresentados na tabela evidenciam que, apesar do menor tempo de deposição utilizado, o filme obtido tem uma espessura bastante semelhante ao alcançado para a condição de deposição de 5 minutos (seção 4.2.1), no qual a espessura foi de 160 nm. O mesmo comportamento é observado para o quesito rugosidade, no qual os valores obtidos tanto para rugosidade média (Ra) quanto para rugosidade quadrática média (Rq) também foram similares ao filme de menor espessura analisado na seção 4.2.1.

Uma vez que a 3ª investigação foi realizada longo tempo após as duas primeiras e durante este período foram realizadas modificações no arranjo experimental utilizado, podem ter ocorrido variações nas condições de geração do plasma, de modo que a taxa de deposição dos filmes nessa investigação foi maior, mesmo aplicando os mesmos parâmetros do processo.

4.3.2 Morfologia

Na Figura 44 são apresentadas as micrografias da superfície da celulose (A) como-recebida e da amostra submetida ao processo de ablação (B) por 30 minutos e posteriormente recoberta com um filme à base de HMDSO (C) de 144 nm de espessura.

Figura 44- Micrografias de elétrons secundários da superfície da celulose (A) como-recebida e da amostra submetida ao plasma de ablação (B) durante 30 minutos e posteriormente recoberta com um filme à base de HMDSO (C) de 144 nm de espessura.



Assim como relatado na seção 4.1.1 (Figura 28), o processo de *etching* realizado durante 30 minutos causa modificações significativas na superfície da celulose. Estas modificações são evidentes devido à presença de sulcos na superfície das fibras, antes inexistentes na celulose como-recebida (Figura 44 A) e que são geradas pela intensa remoção de espécies do substrato. Nota-se ainda que, devido à reduzida espessura, o filme depositado sobre a superfície tratada não encobre as estruturas em nanoescala criadas pelo tratamento com oxigênio.

4.3.3 Composição química e estrutura molecular

Na Tabela 6 são apresentados os valores de intensidade dos fótons detectados dos elementos oxigênio (O) e silício (Si) na superfície da lâmina de vidro recoberta pelo filme à base de HMDSO com 144 nm de espessura, em relação ao pico de carbono (C).

Tabela 6- Intensidade dos fótons detectados dos elementos oxigênio (O) e silício (Si) na superfície de lâmina de vidro recoberta pelo filme à base de HMDSO com 144 nm de espessura, em relação ao pico de carbono (C).

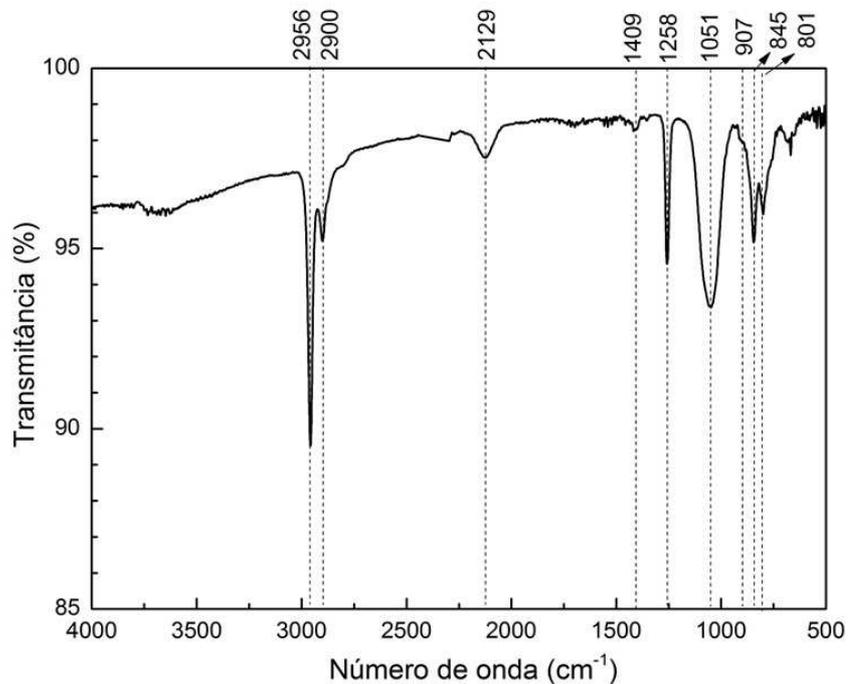
| Elementos | Intensidade relativa ao pico de C |
|------------------|--|
| O | 0,53 |
| Si | 0,24 |

Conforme discutido anteriormente (seção 4.2.3), as simulações realizadas a partir do programa CASINO para determinação da profundidade máxima do feixe de elétrons no filme durante a análise de EDS garantem que a intensidade de silício detectada provém exclusivamente do filme.

É possível perceber que a intensidade dos fótons detectados para o elemento O é o mesmo encontrado no filme de 160 nm de espessura (seção 4.2.3), enquanto que a intensidade do elemento Si é coerente com o valor obtido para o filme de 910 nm de espessura (seção 4.2.3). A estrutura do filme formado é melhor compreendida na discussão a seguir.

A estrutura molecular do filme de 144 nm de espessura depositado sobre vidro espelhado foi obtida pelo método IRRAS (*Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*) e o respectivo espectro pode ser visualizado na Figura 45. No espectro apresentado, é possível visualizar as mesmas bandas de absorção anteriormente apresentadas na Figura 30, cujas atribuições são mostradas na Tabela 2 (seção 4.1.2).

Figura 45- Espectro de infravermelho do filme de 144 nm de espessura depositado sobre vidro espelhado.



Em 2900 cm^{-1} e 2956 cm^{-1} , encontram-se as bandas referentes, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H (GENGENBACH; GRIESSER, 1999; MONTARSOLO et al., 2013). A presença de grupos metilsilil nos filmes depositados é evidente devido às bandas de absorção em 1409 cm^{-1} (deformação assimétrica em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$), 1258 cm^{-1} (deformação simétrica em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$), 845 cm^{-1} (estiramento de Si-C e balanço de Si- CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$) e 801 cm^{-1} (balanço $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$) (BENÍTEZ; MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000; KUROSAWA et al., 2006).

Os picos referentes ao estiramento e deformação de ligações Si-H estão localizadas em torno de 2129 cm^{-1} e 907 cm^{-1} , respectivamente (BENÍTEZ;

MARTÍNEZ; ESTEVE, 2000; CLERGEREAUX et al., 2007; KUPTSOV; ZHIZHIN, 1998). Por fim, o pico na região entre 1100-1000 cm^{-1} ($\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$), referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O confirma a presença de grupos Si-O-Si nos filmes.

De modo geral, pode-se dizer que o filme depositado nesta condição apresenta uma estrutura bastante similar ao filme depositado durante 5 minutos sobre o vidro espelhado (seção 4.2.3) e portanto, também apresenta caráter de um organossilicone.

Tabela 7- Razão entre as intensidade das principais bandas de absorção do filme à base de HMDSO depositado sobre vidro espelhado em relação à banda de estiramento assimétrico de CH_3 , para o filme de 144 nm. Os símbolos ν , δ e ω representam, respectivamente modo de estiramento, deformação e balanço. A abreviação (ass) significa assimétrico e (s) simétrico.

| Bandas de absorção | Intensidade relativa à banda $\nu_{\text{ass}} \text{CH}_3$ |
|--|---|
| ν Si-H | 0,33 |
| $\delta_s \text{CH}_3$ em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ | 0,43 |
| $\nu_{\text{ass}} \text{Si-O}$ em Si-O-Si | 0,99 |
| $\nu_{\text{ass}} \text{Si-O}$ em Si-O-Si | 1,69 |
| ν Si-C e ω Si- CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ | 0,45 |
| ω Si- $(\text{CH}_3)_2$ ou δ Si-O-Si | 0,43 |

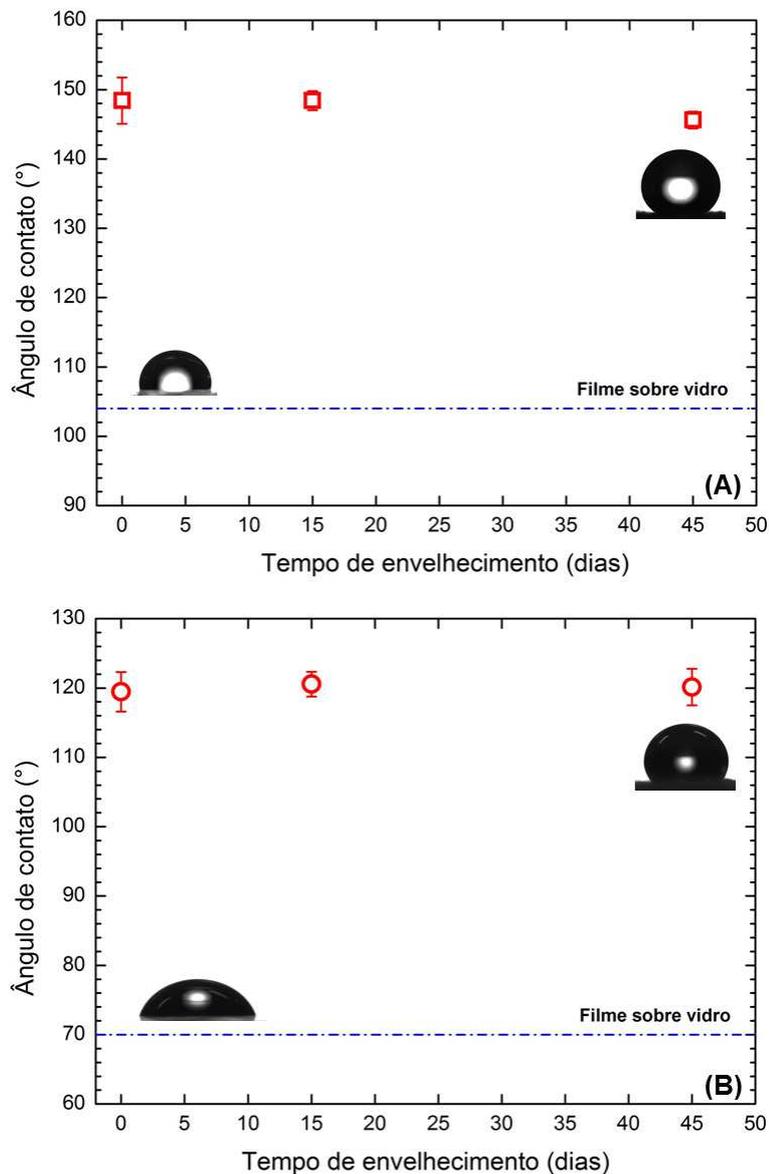
A intensidade das bandas de estiramento assimétrico de Si-O em Si-O-Si são definitivamente maiores que a intensidade das demais bandas em relação à banda de estiramento assimétrico de C-H em CH_3 . No entanto, a pronunciada contribuição de grupos metilsilil no filme depositado, no qual as bandas se apresentam em 1258 cm^{-1} (deformação simétrica em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$), 845 cm^{-1} (estiramento de Si-C e balanço de Si- CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$) e 801 cm^{-1} (balanço Si- $(\text{CH}_3)_2$) definitivamente comprovam a deposição de um filme organossilicone na superfície do vidro espelhado.

4.3.4 Molhabilidade

A Figura 46 apresenta os resultados de ângulo de contato de (A) água deionizada e (B) diiodometano com a celulose recoberta com filme à base de

HMDSO depositado durante 1 minuto (previamente submetida a *etching* por 30 minutos, em função do tempo de envelhecimento da deposição, no qual foram realizadas medidas logo após a deposição e após envelhecimento durante 15 e 45 dias.

Figura 46- Ângulo de contato da (A) água deionizada e do (B) diiodometano com celulose recoberta com filme à base de HMDSO de 144 nm de espessura (após pré-tratamento por *etching* durante 30 minutos), em função do tempo de envelhecimento da deposição, para medidas realizadas imediatamente após o processo de deposição (0 dias), e após envelhecimento durante 15 e 45 dias. A linha tracejada representa a média dos valores de ângulo de contato obtidos para os filmes depositados diretamente sobre lâmina de vidro.



O filme depositado diretamente sobre lâminas de vidro apresenta, como já mostrado nas seções anteriores, ângulos de contato de aproximadamente 104° para água deionizada e de cerca de 70° para diiodometano. Quando depositado sobre a superfície da celulose previamente tratada por *etching*, a elevação nos valores de ângulo de contato é evidente. Em medições com água, os valores de ângulo de contato são compatíveis com 150° , mantendo-se temporalmente estáveis mesmo após 45 dias do processo de deposição. Em medições com diiodometano, a estabilidade temporal também é observada, com valores de ângulo de contato de aproximadamente 120° . Estes resultados demonstram que foi possível criar uma superfície superhidrofóbica e de baixa receptividade a líquidos apolares, utilizando menores tempos nas etapas envolvidas.

4.3.5 Histerese e ângulo de deslizamento

Na Tabela 8 são apresentados os valores referentes à histerese e ao ângulo de deslizamento de gotas água sobre celulose recoberta com filme de 144 nm de espessura, pré-tratada por *etching* durante 30 minutos.

Tabela 8- Histerese e ângulo de deslizamento da água no filme de 144 nm de espessura depositado sobre celulose (previamente tratada por *etching* durante 30 minutos).

| Histerese ($^\circ$) | Ângulo de deslizamento ($^\circ$) |
|------------------------|-------------------------------------|
| 9 ± 7 | 7 ± 3 |

Os valores obtidos são bastante semelhantes com a condição relatada na seção 4.2.5 (filme de 160 nm previamente tratado por plasma de oxigênio durante 60 minutos), evidenciando a criação de uma superfície “*roll-off*”, no qual as gotas depositadas estão fracamente aderidas e por isso, tendem a deslizar facilmente para fora do substrato. Este comportamento confirma que o filme depositado não recobriu as estruturas em nanoescala criadas na superfície das fibras de celulose pelo *etching*.

4.3.6 Considerações sobre a 3ª investigação

Amostras de celulose foram primeiramente expostas ao plasma de ablação por 30 minutos e em seguida ao plasma de deposição por 1 minuto, com o intuito de reduzir os custos da metodologia e o tempo necessário para gerar a modificação desejada na superfície da celulose.

O filme organossilicone depositado sobre a superfície da celulose, (144 nm de espessura) não recobriu as nanoestruturas previamente criadas pelo *etching*, o que consequentemente contribuiu para produção de uma superfície superhidrofóbica ($\theta = 150^\circ$) e de baixa receptividade ao diiodometano ($\theta \sim 120^\circ$), com baixa histerese e ângulo de deslizamento (9° e 7° , respectivamente), propriedade característica das chamadas superfícies “*roll-off*”.

A investigação demonstrou, mesmo com a redução do tempo empregado em ambas as etapas envolvidas, a possibilidade da geração de uma superfície superhidrofóbica, no qual fica evidenciado que o tempo de *etching* de 30 minutos é suficiente para a geração da topografia adequada na superfície da celulose.

5 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram a possibilidade da modificação da característica de molhabilidade da celulose, com o intuito de reduzir sua receptividade a líquidos polares e apolares por meio da aplicação de processos subsequentes de ablação e deposição de filmes a plasma. O controle da molhabilidade favorece sua aplicação em áreas específicas como, por exemplo, produção de sensores, de superfícies auto-limpantes e de embalagens mais resistentes.

Quando submetida à ablação por *etching*, a superfície das amostras de celulose apresentou uma intensa alteração em sua morfologia, especialmente quando exposta por tempos mais longos ao tratamento, como 30 e 60 minutos. Esta alteração ocorre devido à acentuada remoção de material do substrato, proporcionando a criação de estruturas em nanoescala na superfície das fibras. Durante o plasma de tratamento, pode ocorrer ainda a recombinação entre as espécies removidas do substrato e que permanecem na descarga. Estas espécies tendem então a ser reincorporadas pela superfície do material, ocasionando um balanço entre os mecanismos de remoção e incorporação de espécies, o que é evidenciado pela proporção aproximadamente constante da quantidade de átomos de C e O na superfície do material, independente do tempo de tratamento.

O processo de deposição realizado a partir do precursor HMDSO na presença de argônio possibilitou a geração de filmes de caráter organossilicone na superfície da celulose. Quando tempos de deposição entre 1 e 30 minutos foram empregados, filmes de espessuras variando de 144 a 910 nm puderam ser obtidos, sendo que para os filmes mais espessos, observou-se variação no grau de substituição dos grupos metil. Quando estes filmes são depositados sobre a superfície pré-tratada por *etching*, ocorre um “efeito de suavização” da morfologia, no qual as nanoestruturas são recobertas pelo filme. No entanto, para filmes menos espessos, a topografia previamente criada pela ablação não é suprimida, o que reflete em elevados valores de ângulo de contato para líquidos de ambas as polaridades e também numa baixa histerese e baixo ângulo de deslizamento.

A combinação entre a topografia criada por tempos mais longos de ablação e o filme de menor espessura resultante do menor tempo de deposição aplicado, permitiram a criação de uma superfície superhidrofóbica ($\theta = 150^\circ$) e de baixa receptividade a um líquido apolar ($\theta \sim 120^\circ$), cuja propriedade de molhabilidade se manteve temporalmente estável. Os baixos valores de histerese e ângulo de deslizamento (9 e 7° , respectivamente) se devem a presença de nanoestruturas na superfície das fibras, nas quais bolhas de ar são facilmente aprisionadas entre a superfície e a gota, fazendo com que a mesma deslize facilmente para fora do substrato. O efeito de baixa receptividade apresentado a ambos os líquidos e a baixa aderência do líquido a superfície, classificando-a como “*roll-off*”, estão diretamente relacionados ao estado Cassie-Baxter.

A partir de tais resultados, obteve-se como condição ótima do processo e de menor custo envolvido a realização da etapa de ablação durante 30 minutos seguida da etapa de deposição por 1 minuto. A variação de parâmetros como composição do plasma, proporção dos gases e potência aplicada constitui um ponto interessante para investigação em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- AHUJA, A. et al. Nanonails: A simple geometrical approach to electrically tunable superlyophobic surfaces. **Langmuir**, v. 24, p. 9-14, 2007.
- BALU, B.; BREEDVELD, V.; HESS, D. H. Fabrication of “roll-off” and “sticky” superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing. **Langmuir**, v. 24, n. 9, p. 4785-4790, 2008.
- BALU, B. et al. Design of superhydrophobic paper/cellulose surfaces via plasma enhanced etching and deposition. In: MITTAL, K. L. **Contact Angle, wettability and adhesion**, v. 6. Leiden: Koninklijke Brill NV, 2009. p. 235-249.
- BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, p. 1-8, 1997.
- BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Surface modification of cellulose fibres. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 2, p. 114-121, 2005.
- BENÍTEZ, F.; MARTÍNEZ, E.; ESTEVE, J. Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification. **Thin Solid Films**, v. 377-378, p. 109-114, 2000.
- BLANCHARD, N. E. et al. Densification and hydration of HMDSO plasma polymers. **Plasma Process Polym**, v. 12, p. 32-41, 2015.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Prog Polym Sci**, v. 24, p. 221-274, 1999.
- BURKARTER, E. **Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**. 2010. 138 f. Tese (Doutorado em Física)- Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- CAMARGO, J. S. G. **Modificação da molhabilidade superficial da celulose por tratamento a plasma**. 2014. 22 f. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Polímeros). Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, 2014.
- CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **T Faraday Soc**, v. 40, p. 546-551, 1944.
- CHO, S. C. et al. Surface modification of polyimide films, filter papers, and cotton clothes by HMDSO/toluene plasma at low pressure and its wettability. **Curr Appl Phys**, v. 9, p. 1223-1226, 2009.
- CLERGEREAUX, R. et al. Comparison between continuous and microwave oxygen plasma post-treatment on organosilicon plasma deposited layers: effects on structure and properties. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 3452-3460, 2007.

CREDOU, J.; BERTHELOT, T. Cellulose: from biocompatible to bioactive material. **J Mat Chem B**, v. 2, p. 4767-4788, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DENES, A.R. et al. Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics. **Holzforschung**, v. 53, p. 318-326, 1999.

ERLAT, A. G. et al. SiO_x gas barrier coatings on polymer substrates: morphology and gas transport considerations. **J Phys Chem B**, v. 103, p. 6047-6055, 1999.

FAVIA, P.; d'AGOSTINO, R. Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications. **Surf Coat Tech**, v. 108, p. 1102-1106, 1998.

FELDMANN, M. BLEZKI, A. K. Bio-based polyamides reinforced with cellulosic fibres- Processing and properties. **Composites Science and Technology**, v. 100, p. 113-120, 2014.

FOWKES, F. M. Attractive forces and interfaces. **Ind Eng Chem**, v. 56, n. 2, p. 40-52, 1964.

FRACASSI, F. et al. Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals. **Surf Coat Tech**, v. 174-175, p. 107-111, 2003.

FÜRSTNER, R. et al. Wetting and self- cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, v. 21, p. 956-961, 2005.

GARDNER, D. J. et al. Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. **J Adhes Sci Technol**, v. 22, p. 545-567, 2008.

GENGENBACH, T. R.; GRIESSER, H. J. Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers. **Polymer**, v. 40, p. 5079-5094, 1999.

GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3 ed. New York: Springer, 2003. 689 p.

GREEN, D. W.; REEDY, G. T. Matrix-isolation studies with Fourier Transform Infrared. In: FERRARO, J. R.; BASILE, L. J. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy: applications to chemical systems**, v. 1, New York: Academic Press, 1978. p. 1-59.

GRILL, A. **Cold plasma materials fabrication: from fundamentals to application**. Wiley-IEEE Press, 1994. 272 p.

GRILL, A.; NEUMAYER, D. A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. **J Appl Phys**, v. 94, p. 6697-6707, 2003.

GUO, Z.; LIU, W.; SU, B. -L. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. **J Colloid Interface Sci**, v. 353, p. 335-355, 2011.

HEGEMANN, D.; BRUNNER, H.; OEHR, C. Plasma treatment of polymers to generate stable, hydrophobic surfaces. **Plasma Polym**, v. 6, n. 4, p. 221-235, 2001.

HODAK, S. K. et al. Enhancement of the hydrophobicity of silk fabrics by SF₆ plasma. **Appl Surf Sci**, v. 254, p. 4744-4749, 2008.

HOVINGTON, P.; DROUIN, D.; GAUVIN, R. CASINO: a new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction - part I: description of the program. **Scanning**, v. 19, p. 1-14, 1997.

HUANG, X. et al. Sticky superhydrophobic filter paper developed by dip-coating of fluorinated waterborne epoxy emulsion. **Appl Surf Sci**, v. 258, p. 8739-8746, 2012.

JEOL. **Scanning Electron Microscope A to Z: Basic knowledge for using the SEM**. United States of America, 2009. 32 p.

JINKARN, T. et al. Effects of Treatment Time by Sulphur Hexafluoride (SF₆) Plasma on Barrier and Mechanical Properties of Paperboard. **Packag Technol Sci**, v. 25, p. 19-30, 2012.

KAMLANGKLA, K. et al. Mechanical strength and hydrophobicity of cotton fabric after SF₆ plasma treatment. **Appl Surf Sci**, v. 256, p. 5888-5897, 2010.

KIM, J. et al. Characteristics and high water-repellency of a-C:H films deposited by r.f. PECVD. **Surf Coat Tech**, v. 162, p. 135-139, 2003.

KLEMM, D. et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angew Chem Int Ed**, v. 44, p.3358-3393, 2005.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3 ed. Curitiba: UFPR, 2005. 81 p.

KOCH, K.; BARTHLOTT, W. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. **Phil Trans R Soc A**, v. 367, p. 1487-1509, 2009.

KUPTSOV, A. H.; ZHIZHIN, G. N. **Handbook of Fourier Transform Raman and infrared spectra of polymers**. Amsterdam: Elsevier, 1998. 535 p.

KUROSAWA, S. et al. Synthesis and characterization of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films. **Thin Solid Films**, v. 506-507, p. 176-179, 2006.

LAWRENCE, C. S. K. ; TAN, S. N.; FLORESCA; C. Z. A "green" cellulose paper based glucose amperometric biosensor. **Sensor Actuat B- Chem**, v. 193, p. 536-541, 2014.

LI, L.; BREEDVELD, V.; HESS, D. W. Design and Fabrication of Superamphiphobic Paper Surfaces. **Appl Mat Interfaces**, v. 5, p. 5381-5386, 2013.

LI, L.; BREEDVELD, V.; HESS, D. W. Hysteresis controlled water droplet splitting on superhydrophobic paper. **Colloid Polym Sci**, v. 291, p. 417-426, 2013.

LI, L. et al. Creation of low hysteresis superhydrophobic paper by deposition of hydrophilic diamond-like carbon films. **Cellulose**, v. 20, p. 3219-3226, 2013.

LI, X.; TIAN, J.; SHEI, W. Progress in patterned paper sizing for fabrication of paper-based microfluidic sensors. **Cellulose**, v. 17, p. 649-659, 2010.

LU, X.; HU, Y. Layer-by-layer deposition of TiO₂ nanoparticles in the wood surface and its superhydrophobic performance. **Bioresour**, v. 11, n. 2, p. 4605-4620, 2016.

MAHLTIG, B.; HAUFE, H.; BÖTTCHER, H. Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings. **J Mater Chem**, v. 15, p. 4385-4398, 2005.

MARTINU, L.; POITRAS, D. Plasma deposition of optical films and coatings: A review. **J Vac Sci Technol A**, v. 18, n. 6, p. 2619-2645, 2000.

MASCAGNI, D. B. T. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024**. 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais)- Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2009.

MASCAGNI, D. B. T. et al. Corrosion resistance of 2024 aluminum alloy coated with plasma deposited a-C:H:Si:O films. **Mat Res**, v. 17, n. 6, p. 1449-1465, 2014.

MENEZES, A. J. **Preparação e caracterização de sistema bifásico mono-componente (SBM) a partir da reação de oxipropilação de fibras celulósicas e Amido**. 2007. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências/ Físico-Química)- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

MONTARSOLO, A. et al. A study on washing resistance of pp-HMDSO films deposited on wool fabrics for anti-pilling purposes. **Surf Coat Tech**, v. 224, p. 109-113, 2013.

MORITA, S.; HATTORI, S. Applications of plasma polymers. In: d'AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers**. New York: Academic Press, 1990. p. 423-461.

MOROSOFF, N. An introduction to plasma polymerization. In: d'AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment, and etching of polymers**. New York: Academic Press, 1990. p. 1-93.

MÜLLER, F. et al. Self-cleaning surfaces using the lotus effect. In: JOHANSSON, I.; SOMASUNDARAN, P. **Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces**. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. cap. 5, p. 791-811.

NASIRIZADEH, N.; DEGHANI, M.; YAZDANSHENAS, M. E. Preparation of hydrophobic and conductive cotton fabrics using multi-wall carbon nanotubes by the sol-gel method. **J Sol-Gel Sci Technol**, v. 73, p.14-21, 2015.

- NAVARRO, F. et al, Highly hydrophobic sisal chemithermomechanical pulp (CTMP) paper by fluorotrimethylsilane plasma treatment. **Cellulose**, v. 10, p. 411-423, 2003.
- NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. **Annals of Botany**, v. 79, p.667-677, 1997.
- ONDA, T. et al. Super-water-repellent fractal surfaces. **Langmuir**, v. 12, n. 9, p. 2125-2127, 1996.
- PARK, Y.W.; INAGAKI, N. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) film by remote Ar, H₂, and O₂ plasmas. **Polymer**, v. 44, p. 1569–1575, 2003.
- PÉREZ, S.; SAMAIN, D. Structure and engineering of celluloses. **Adv Carbohydr Chem Biochem**, v. 64, p. 25-116, 2010.
- PLOG, S. et al. Investigations of plasma polymerized SiO_x barrier films for polymer food packaging. **Surf Coat Tech**, v. 205, p. S165-S170, 2011.
- RANGEL, E.C. **Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD**. 1999. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências)- Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- RANGEL, R. C. C. **Aplicação de eletrocapilaridade na manipulação de microgotas**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais)- Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2008.
- RANGEL, R. C. C. et al. Improvement of the corrosion resistance of carbon steel by plasma deposited thin films. In: RAZAVI, R. S. **Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection**. 1^a. ed. Rijeka: InTech, 2012. Cap. 5, p. 91-116.
- SAMYN, P. Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper applications. **J Mater Sci**, v. 48, p. 6455-6498, 2013.
- SAPIEHA, S.; WROBEL, A. M.; WERTHMEIER, M. R. Plasma-assisted etching of paper. **Plasma Chem Plasma Process**, v. 8, p. 331-346, 1988.
- SILIPRANDI, R. A. **Atmospheric pressure plasmas for surface modifications**. 2007. 157 f. Tese (Doutorado em Ciências)- Università Degli Studi di Milano-Bicocca, 2007.
- SILVA, D.J.; D’ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel**, v. 70, n. 7, p. 34-52, 2009.
- SIRVIÖ, J. A. et al. Sustainable packaging materials based on wood cellulose. **RSC Adv**, v. 3, p. 16590-16596, 2013.
- SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SOCRATES, G. Infrared characteristic group frequencies- Tables and charts. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994. 264 p.

SONG, J.; ROJAS, O. J. Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A Review. **Nord Pulp Paper Res**, v. 28, n. 2, p. 216-238, 2013.

SPINACÉ, M. A. S. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydr Polym**, v. 77, p. 47-53, 2009.

VALADARES, E. C. Introdução aos microscópios eletrônicos de varredura e tunelamento. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 14, n. 2, p. 63-71, 1992.

VAUTRIN-UL, C. et al. Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection. **Prog Org Coat**, v. 38, n. 1, p. 9–15, 2000.

VASILJEVIC, J. et al. The surface modification of cellulose fibres to create super-hydrophobic, oleophobic and self-cleaning properties. **Cellulose**, v. 20, p. 277-289, 2012.

VASWANI, S.; KOSKINEN, J.; HESS, D. W. Surface modification of paper and cellulose by plasma-assisted deposition of fluorocarbon films. *Surf Coat Tech*, v. 195, p. 121-129, 2005.

VEECO. **Dektak 150 surface profiler user's manual**. Arizona, 2007. 349 p.

VENDEMIATTI, C. et al. Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ films. **Surf Coat Tech**, v. 275, p. 32-40, 2015.

WAGNER, T.; NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures. **Acta Zoologica**, v. 77, p. 213-255, 1996.

WEBER, C. J. et al. Productions and applications of biobased packaging materials for the food industry. **Food Addit Contam**, v. 19, p. 172-177, 2002.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Ind Eng Chem**, v. 28, n. 8, p. 988-994, 1936.

XIE, L. et al. Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition. **Surf Coat Tech**, v. 281, p. 125-132, 2015.

YAN, Y.Y.; GAO, N.; BARTHLOTT, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. **Adv Colloid Interfac**, v. 169, p. 80-105, 2011.

YANG, H.; DENG, Y. Preparation and physical properties of superhydrophobic papers. **J Colloid Interface Sci**, v. 325, p. 588–593, 2008.

YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. Orlando: Academic Press, 1985. 432 p.

YOSHIDA, S. et al. Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release. **Surf Coat Tech**, v. 233, p. 99-107, 2013.

YOUNG, T. An essay on the cohesion of fluids. **Phil Trans R Soc London**, v. 95, p. 65-87, 1805.

ZAJÍCKOVÁ, L.; JANCA, J.; PERINA, V. Characterization of silicon oxide thin films deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition from octamethylcyclotetrasiloxane/oxygen feeds. **Thin Solid Films**, v. 338, p. 49-59, 1999.

ZANINI, S. et al. Wood coated with plasma-polymer for water repellence. **Wood Sci Technol**, v. 42, p. 149–160, 2008.