

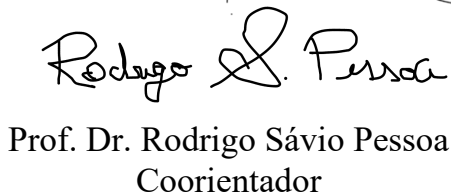
Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

**Vanessa Messias Dias**

**DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA DE ÓXIDOS  
METÁLICOS ( $AL_xO_y$  E  $TiO_x$ ) PARA APRIMORAMENTO EM  
TECIDOS DE FIBRA DE CARBONO: UMA INVESTIGAÇÃO  
DOS EFEITOS DE INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE COR E  
TÉRMICA**

**Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:**

  
Prof. Dr. Homero Santiago Maciel  
Orientador

  
Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa  
Coorientador

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2024

## Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

### Divisão de Informação e Documentação

Dias, Vanessa Messias

Deposição por camada atômica de óxidos metálicos ( $Al_xO_y$  e  $TiO_x$ ) para aprimoramento em tecidos de fibra de carbono: uma investigação dos efeitos de integridade estrutural de cor e térmica / Vanessa Messias Dias.

São José dos Campos, 2024.

101 f.

Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2024. Orientador: Prof. Dr. Homero Santiago Maciel; coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa.

1. Fibras de carbono. 2. Processamento de materiais a plasma. 3. Óxidos de alumínio. 4. Dióxido de titânio. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

DIAS, Vanessa Messias. **Deposição por camada atômica de óxidos metálicos ( $Al_xO_y$  e  $TiO_x$ ) para aprimoramento em tecidos de fibra de carbono**: uma investigação dos efeitos de integridade estrutural de cor e térmica. 2024. 101 f. Tese (Doutorado em Física de Plasmas) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2024.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Vanessa Messias Dias

TÍTULO DO TRABALHO: Deposição por camada atômica de óxidos metálicos ( $Al_xO_y$  e  $TiO_x$ ) para aprimoramento em tecidos de fibra de carbono: uma investigação dos efeitos de integridade estrutural de cor e térmica.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2024

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

---

Nome Vanessa Messias Dias

Endereço do Autor

CEP: 12213-215, São José dos Campos – SP

**DEPOSIÇÃO POR CAMADA ATÔMICA DE ÓXIDOS  
METÁLICOS ( $AL_xO_y$  E  $TiO_x$ ) PARA APRIMORAMENTO EM  
TECIDOS DE FIBRA DE CARBONO: UMA INVESTIGAÇÃO  
DOS EFEITOS DE INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE COR E  
TÉRMICA**

**Vanessa Messias Dias**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	André Luis de Jesus Pereira	Presidente	- ITA
Prof. Dr.	Homero Santiago Maciel	Orientador	- ITA
Prof. Dr.	Rodrigo Sávio Pessoa	Coorientador	- ITA
Prof. Dr.	Vilson Rosa de Almeida	Membro Interno	- ITA
Dr.	Evaldo José Corat	Membro Externo	- INPE
Dr.	William Chiappim Júnior	Membro Externo	- UNESP

**ITA**

### **Dedico este trabalho a minha família**

Primeiro vou dedicar à nossa filha Lianna, nosso tesouro, nossa alegria e amor maior! Encontrei um desafio maior que o doutorado que é o maternar! Meu marido Angelo, por todo carinho, respeito e paciência que se iniciou lá em 2007 e que nesse momento completamos 10 anos de casados e que me permitiu vivenciar o amor em família. Minha mãe Creuza, minha amiga de todos os momentos e minha eterna referência de guerreira a qual sempre usou o amor e o carinho como ensinamento. Ao meu pai Carlos e irmãos Eder e Karla, todo meu carinho e gratidão por estarem ao meu lado e sempre me apoiar em todas as minhas decisões.

## Agradecimentos

Meu agradecimento especial ao meu orientador professor Homero e meu coorientador Rodrigo. Não há palavras que eu possa usar para registrar aqui o quanto vocês são importantes em meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal. Agradeço imensamente pelo convite e a confiança durante esse período no grupo de pesquisa de Física de Plasmas.

Agradeço ao Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) representado pelos professores Dr. Douglas, Dr. Argemiro, Dr. Petraconi e Dr. Gilmar e todos os alunos de graduação, mestrado e doutorado por todo apoio e colaboração. Aqui deixo um agradecimento muito especial ao Homero, Rodrigo, LPP e ao ITA pois realmente o incentivo à mulher na pesquisa existe e eu pude vivenciar todo esse grande apoio e confiança quando Lia nasceu e precisou de cuidados especiais. Vocês nunca duvidaram e me deram um apoio incondicional em um momento tão difícil em nossas vidas.

Ao Felipe Miranda pela amizade, por estar sempre disponível a qualquer momento, quer seja presencial, por telefone e e-mails. Gratidão não só na utilização do equipamento, mas também com suas ideias e conselhos. Ao Willian Chiappim, o qual não tenho palavras para agradecer seu apoio em todos os momentos deste trabalho, sempre me motivando a escrever cada vez mais e melhor. Obrigada por cada conselho, correção e ensino que você me passou.

Meu agradecimento ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e ao professor Dr. João Paulo Barros Machado (JP) do Laboratório Associado de Sensores (LAS) não somente pela utilização dos equipamentos, mas por todo apoio e colaboração.

Agradeço a empresa Golden Technology pela utilização do equipamento espectrofotômetro. Um agradecimento especial a Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), local onde comecei meu crescimento acadêmico por meio da graduação e mestrado. Ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) e ao laboratório Nanotecplasma por ceder o equipamento ALD.

À Mariana Fraga por todo seu apoio e contribuição para que a publicação do paper  $Al_xO_y$  se tornasse uma realidade.

Deixo aqui meu agradecimento especial para todos os participantes do grupo de WhatsApp do Boteco do Garufe, ser a primeira participante feminina deste grupo tão seletivo de pesquisadores e estudiosos.

Agradeço ao ITA e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES pela oportunidade da bolsa de estudos (Finance code 001).

A todos os professores, funcionários do departamento de Física e também todos os bibliotecários do ITA, gratidão por toda ajuda e contribuição. Também a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização desse trabalho, minha sincera gratidão.

*"That person who helps others simply because it should or must be done, and because it is the right think to do, is indeed without a doubt, a real superhero".*  
(Stan Lee)

## Resumo

Os tecidos de fibras de carbono (carbon fiber fabrics CFFs) são materiais fibrosos à base de carbono com estrutura de grafite cristalina, conhecido por suas propriedades químicas excepcionais, baixo peso e baixa condutividade térmica, tornando-o versátil para aplicações na aeronáutica, engenharia civil, automobilística, esportivos, entre outras áreas. No entanto, as variações na espessura, diâmetro e número de fios podem limitar suas aplicações principalmente em indústrias têxteis para proteção térmica e alterações de coloração, áreas que mostram potencial de crescimento para uso desse tecido. Para superar esses desafios, este estudo emprega a técnica de deposição por camada atômica (ALD) para funcionalizar os CFFs, controlando precisamente as espessuras dos revestimentos na escala sub-nanométrica das superfícies tridimensionais dos CFFs. O trabalho investiga o impacto dos revestimentos de óxido de alumínio não estequiométrico ( $Al_xO_y$ ) e de dióxido de titânio não estequiométrico ( $TiO_x$ ) aplicados por meio da deposição térmica de camada atômica (ALD) nos tecidos de fibra de carbono, destacando o volume por ciclo das reações, a transição de cores e melhoria na proteção contra degradação oxidativa. Os revestimentos foram depositados usando precursores metálicos Tetracloreto de Titânio ( $TiCl_4$ ) para o  $TiO_x$ , trimetialumínio para  $Al_xO_y$  e água a  $100^\circ C$  em faixas que variaram de 500 a 5000 ciclos de ALD, observou-se um aumento significativo no volume de material depositado por ciclo para os CFFs, destacando a capacidade da ALD de revestir estruturas complexas de forma eficaz. As análises de FESEM revelaram a evolução morfológica das superfícies das amostras após o revestimento, mostrando uma transição de grãos individuais para uma camada densa e contínua à medida que os ciclos de ALD aumentavam. Essa transformação morfológica resultou em mudanças significativas de cores variadas atribuídas a efeitos de coloração estrutural decorrentes de variações na espessura do filme e na morfologia da superfície. Análises termogravimétricas (TGA e dTG) indicaram que os revestimentos melhoraram a proteção contra degradação oxidativa dos CFFs, com o adiamento no início da degradação observado em amostras submetidas a ciclos de ALD mais elevados. Em essência, esta pesquisa destaca a relação sutil entre os parâmetros de processamento do ALD e sua influência coletiva tanto nas propriedades estéticas quanto funcionais dos CFFs. O estudo ilustra o potencial do ALD na personalização dos CFFs para aplicações que exigem características específicas de cor e resistência térmica, equilibrando a discussão entre as mudanças morfológicas da superfície e suas implicações para o comportamento de cor e térmico.



## Abstract

Carbon Fiber Fabrics (CFFs) are carbon-based fibrous materials with a crystalline graphite structure, renowned for their exceptional chemical properties, lightweight, and low thermal conductivity, making them versatile for applications in aerospace, civil engineering, automotive, sports, among other areas. However, variations in thickness, diameter and thread count may limit their applications, especially in textile industries for thermal protection and color alterations, areas that show potential for growth in the use of this fabric. To overcome these challenges, this study employs the atomic layer deposition (ALD) technique to functionalize CFFs, precisely controlling the thickness of the coatings on the sub-nanometric range of the three-dimensional CFF surfaces. The work investigates the impact of non-stoichiometric  $\text{TiO}_x$  and non-stoichiometric aluminum oxide ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) coatings applied by thermal atomic layer deposition (ALD) on carbon fiber fabrics, highlighting the volume per reaction cycle, color transition, and improvement in thermal stability. The coatings were deposited using metallic precursors Titanium Tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) for  $\text{TiO}_x$ , trimethylaluminum for  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , and water at  $100^\circ\text{C}$  in ranges varying from 500 to 5000 ALD cycles, resulting in a significant increase in the volume of material deposited per cycle for the CFFs, featuring ALD's ability to effectively coat complex structure. FESEM analyses revealed the morphological evolution of the samples surfaces after coating, transitioning from individual grains to a dense, continuous layer as ALD cycles increased. This morphological transformation led to significant color changes attributed to structural coloration effects arising from variations in film thickness and surface morphology. Thermogravimetric analyses (TGA and dTG) indicated that the coatings improved the thermal stability of the CFFs, with a delayed onset of degradation observed in samples subjected to higher ALD cycles. In essence, this research highlights the subtle relationship between ALD processing parameters and their collective influence on both the aesthetic and functional properties of CFFs. The study illustrates ALD's potential in fitting CFFs for applications requiring specific color characteristics and thermal resistance, balancing the discussion between surfaces morphological changes and their implications for color and thermal behavior.

## Lista de Figuras

- Figura 1: Imagens da obtenção do tecido de Fibra de Carbono Rayon, sendo a) preparo do precursor até a obtenção dos fios de fibra de carbono, b) produção do tecido de fibra de carbono na indústria, c) o tecido pronto para venda e obtenção e diversos produtos e d) ampliação da imagem do tecido da fibra de carbono e visualização de suas tramas e fibras. Imagens retiradas da internet nos sites em :<https://carbonstore.com.br/produtos/tecido-de-fibra-de-carbono/>; [https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-759491792-fibra-de-carbono-tecidomanta-3k-200gm2-050cm-x-130m-\\_JM](https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-759491792-fibra-de-carbono-tecidomanta-3k-200gm2-050cm-x-130m-_JM)..... 22
- Figura 2: Visualização de como ocorre um processo dentro de um reator e ao lado a ampliação para exemplificar como a técnica é capaz de recobrir as superfícies, sendo: a) Deposição física a vapor, b) Deposição química a vapor e c) deposição por camada atômica. .... 24
- Figura 3: a) Diferentes processos de CVD: LPCVD (*Low pressure chemical vapor deposition*); PECVD (*Plasma enhanced chemical vapor deposition*); MOCVD (*Metal organic chemical vapor deposition*); APCVD (*Atmospheric pressure chemical vapor deposition*); Thermal ALD (*Thermal atomic layer deposition*) e PEALD (*Plasma enhanced atomic layer deposition*). b) comparação entre CVD e ALD como analógico e digital. .... 25
- Figura 4: Exemplo de um reator de deposição por camada atômica com operação em modo térmico. Fonte (adaptado):<https://www.mdpi.com/2072-666x/12/6/588>. .... 29
- Figura 5: Exemplos visuais de: a) reação superficial auto-limitada, b) uniformidade, conformidade e regularidade de superfície e c) fibras de CFF antes a após o recobrimento com filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. .... 30
- Figura 6: Imagens: a) Janela ALD, b) CVD parasita e ALD ideal, c) crescimento linear e d) exemplo de filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com crescimento controlado e uniforme. .... 32
- Figura 7: Mecanismo de crescimento dentro do reator de ALD para: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e b) TiO<sub>2</sub>, sendo: (1) Exposição ao precursor (TMA ou TiCl<sub>4</sub>), (2) Purga, (3) Exposição à água e (4) Purga. Imagens: a) Parsons, et al., 2011 e b) Hu, et al., 2016. .... 32
- Figura 8: Amostras do tecido de fibra de carbono cortadas de forma circular (Foto do Autor). .... 38
- Figura 9: Equipamento da Beneq TFS-200, sendo: a) Vista frontal do reator, b) vista de dentro do reator com as amostras de CFF e Si(100) antes do processo de deposição e c) Resultado das amostras de CFF e Si(100) após o processo de deposição via ALD. Fotos: do auto ..... 39
- Figura 10: Imagem da tocha de plasma no momento em operação durante o teste oxidativo (Harsh environment). Fonte: (MIRANDA et al., 2017). .... 40
- Figura 11: Imagem do equipamento DataColor 650 localizado na empresa Golden Technology (Foto do Autor). .... 42
- Figura 12: Análise do crescimento dos filmes de Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>: a) espessura do filme em função do número de ciclos da reação em um substrato de silício Si(100), e b) a massa do filme de Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> após o processo de ALD. Em função dos ciclos de reação em um substrato de CFF. .... 44

- Figura 13: Imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) da amostra de CFF sem aplicação do filme a) 100x, b) 10kx c) 50kx e d) 100kx. .... 46
- Figura 14: Imagens de FESEM dos filmes de AlxOy depositados por ALD ao longo de 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 ciclos. As imagens estão organizadas pelos níveis de ampliação pela seguinte forma: (a,e,i,m,,q) a 100x, (b,f,j,n,r) a 10kx, (c,g,k,o,s) a 50kx e (d,h,l,p,t) a 100kx, correspondendo ao número de ciclos, respectivamente: (a-d) 1000 ciclos, (e-h) 2000 ciclos, (i-l) 3000 ciclos, (n-p) 4000 ciclos e (q-t) 5000 ciclos..... 47
- Figura 15: Mapeamento EDS das amostras de CFF revestidas com AlxOy para as condições: a) 1000 ciclos e b) 3000 ciclos. .... 51
- Figura 16: Espectros de FTIR das amostras de CFF sem revestimento e das revestidas com AlxOy para as faixas de número de ciclos de reação de 1000 a 5000 ciclos. .... 52
- Figura 17: Espectros Raman do CFF não revestido e dos CFFs revestidos com filmes de AlxOy por ALD, para a faixa de número de ciclos de reação de 1000 a 5000 ciclos..... 53
- Figura 18: Valores de cromaticidade dos CFFs revestidos com filmes de AlxOy após diferentes números de ciclos de ALD, plotados no espaço de cor CIE LAb\*. .... 55
- Figura 19: a) Curvas de TGA dos CFFs sem e com diferentes espessuras de filmes de AlxOy revestidos por ALD, conforme indicado nos ciclos de deposição. b) Variação da temperatura de início da oxidação em relação ao número de ciclos de ALD..... 57
- Figura 20: Curvas de primeira derivada (dTG) das amostras de CFFs sem e com diferentes espessuras de filmes de AlxOy revestidos por ALD, conforme indicado nos ciclos de deposição. .... 59
- Figura 21: Espectro Raman do tecido de fibra de carbono e tecidos de fibra de carbono com filmes de TiOx em diferentes ciclos deposições pela técnica ALD, a) antes da exposição ao jato de plasma, b) após a exposição ao jato de plasma (região entre 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) e c) área da parte superior exposta ao jato de plasma "Lado A" a parte inferior da amostra "Lado B" - lado do avesso (região entre 115 a 175  $\text{cm}^{-1}$ ). .... 62
- Figura 22: Espectro Raman dos filmes de TiOx com suas respectivas convoluções para estudo das razões de densidade e de área..... 62
- Figura 23: Análise do comportamento dos filmes de TiOx , sendo a) Razão ID/IG versus ID'/IG para avaliação da estrutura do carbono e b) intensidade dos picos da estrutura amorfa. .... 63
- Figura 24: Espectro Raman dos filmes de TiOx após exposição ao jato de plasma (Lado A - lado com contato direto ao plasma) com suas respectivas deconvoluções para estudo das razões de densidade e de área. .... 64
- Figura 25: Análise do comportamento dos filmes de TiOx após exposição ao jato de plasma, sendo: a) Razão ID/IG versus ID'/IG para avaliação da estrutura do carbono e b) intensidade dos picos da estrutura amorfa. .... 65
- Figura 26: Espectro Raman dos filmes de TiOx após exposição ao jato de plasma (Lado B - lado que não teve contato direto com o plasma) com suas respectivas deconvoluções para estudo das razões de densidade e de área..... 66

- Figura 27: Análise do comportamento dos filmes de TiOx analisados pelo lado do avesso após exposição ao jato de plasma, sendo: a) Razão ID/IG versus ID'/IG para avaliação da estrutura do carbono e b) intensidade dos picos da estrutura amorfa..... 67
- Figura 28: Difratoograma de Raios-X das amostras de filme de TiOx antes e depois da exposição ao jato plasma. .... 68
- Figura 29: Difratoograma de Raios-X das amostras de filme de TiOx com 1500 e 3000 ciclos. 69
- Figura 30: Imagens de FESEM dos filmes de TiOx depositados por ALD ao longo de 500, 1000, 1500, 2000 e 3000 ciclos. As imagens estão organizadas pelos níveis de ampliação pela seguinte forma: (a,e,i,m,q) a 100x, (b,f,j,n,r) a 10kx, (c,g,k,o,s) a 50kx e (d,h,l,p,t) a 100kx. .... 71
- Figura 31: Mapeamentos da amostra de fibra de carbono com filme de TiOx com: 500, 1500 e 3000 ciclos. As imagens estão organizadas por seus elementos químicos da seguinte forma: Carbono (a,d,g), Oxigênio (b,e,h) e Titânio (c,f,i). .... 73
- Figura 32: Imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) da amostra de tecido de fibra de carbono (CFF) após exposição ao jato de plasma: a) 100x, b) 10kx c) 50kx e d) 100kx. .... 74
- Figura 33: Imagens de FESEM dos filmes de TiOx depositados por ALD após a exposição ao jato de plasma ao longo de 500, 1500 e 3000 ciclos. As imagens estão organizadas pelos níveis de ampliação pela seguinte forma: (a,e,i) a 100x, (b,f,j) a 10kx, (c,g,k) a 50kx e (d,h,l) a 100kx. .... 75
- Figura 34: Mapeamentos da amostra de fibra de carbono com filme de TiOx após exposição ao jato de plasma: CFF, 500, 1500 e 3000 ciclos. As imagens estão organizadas por seus elementos químicos da seguinte forma: Carbono (a,c,f,i), Oxigênio (b,d,g,j) e Titânio (e,h) ..... 78
- Figura 35: Coordenadas de cor que representam as características de cromaticidade dos CFFs revestidos com filmes de TiOx com diferentes ciclos de ALD (de 500 a 3000 ciclos – os ciclos com asterisco (\*) são a avaliação do lado inferior da amostra e em Triângulo as amostras submetidas à exposição ao jato de plasma..... 79
- Figura 36: Curvas de TGA dos CFFs sem e com diferentes espessuras de filmes de TiOx sendo: a) em diferentes ciclos deposições pela técnica ALD, b) após a exposição ao jato de plasma, c) variação da temperatura de início da oxidação em relação ao número de ciclos de ALD e d) variação da temperatura de início da oxidação após exposição ao jato de plasma. .... 83
- Figura 37: Curvas de primeira derivada (dTG) das amostras de tecido de fibra de carbono e tecidos de fibra de carbono com filmes de TiOx, sendo comparativos entre amostras antes e depois da exposição ao jato de plasma (PJ): a) CFF e 500 ciclos, b) CFF, 100 e 2000 ciclos, c) CFF e 1500 ciclos e d) CFF e 3000 ciclos..... 85
- Figura 38: Relação entre Angulo de contato (em graus) e o número de ciclos dos filmes depositado pela técnica ALD: a) TiOx, b) TiOx após a exposição ao jato de plasma e c) AlxOy. .... 87

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Modificações realizadas em variados materiais pela técnica ALD.....	26
Tabela 2: Trabalhos publicados sobre TiO <sub>2</sub> e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com a técnica ALD.....	35
Tabela 3: Parâmetros utilizados para a produção de filmes finos de TiO <sub>x</sub> e de Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	39
Tabela 4: Composição elementar obtida por EDS do CFF sem revestimento e dos CFFs revestidos com Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> . Os números de 1000 a 5000 são relativos ao número de ciclos de ALD.....	50
Tabela 5: Propriedades ópticas ( $\Delta L^*$ , $\Delta a^*$ , $\Delta b^*$ , $\Delta c^*$ e $\Delta H^*$ ) das amostras de CFF revestidas com filmes de Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> para diferentes números de ciclos de reação.....	55
Tabela 6: Valores do peso em massa (%) dos elementos químicos que compõem a fibra de carbono e o filme de TiO <sub>x</sub> e da razão Ti/O.....	70
Tabela 7: Valores do peso em massa (%) dos elementos químicos que compõem a fibra de carbono e o filme de TiO <sub>x</sub> em diferentes ciclos após aplicação de jato de plasma.....	77
Tabela 8: Propriedades ópticas ( $\Delta L^*$ , $\Delta a^*$ , $\Delta b^*$ , $\Delta c^*$ e $\Delta H^*$ ) das amostras de CFF revestidas com filmes de Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> para diferentes números de ciclos de reação.....	81

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>1.1</b>	<b>Problemática .....</b>	<b>18</b>
<b>1.2</b>	<b>Motivação .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO PRINCIPAL .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>O Tecido: Fibra de Carbono (CFF).....</b>	<b>22</b>
<b>3.2</b>	<b>As Técnicas de Recobrimento Existentes .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3</b>	<b>O Tecido de Fibra de Carbono e a Técnica ALD .....</b>	<b>25</b>
<b>3.4</b>	<b>ALD e sua História .....</b>	<b>27</b>
<b>3.5</b>	<b>A Técnica <i>Atomic Layer Deposition</i> (ALD).....</b>	<b>28</b>
<b>3.6</b>	<b>Os Precursores e o Mecanismo de Crescimento .....</b>	<b>29</b>
3.5.1	Filmes Finos de ALD $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	33
3.5.2	Filmes Finos de ALD $\text{TiO}_2$ .....	34
<b>3.7</b>	<b>Recobrimento de Barreira Ambiental - Proteção Térmica .....</b>	<b>36</b>
<b>3.8</b>	<b>Plasma spray: Tochas e Jatos de Plasma .....</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Obtenção e Preparo das Amostras.....</b>	<b>38</b>
<b>4.2</b>	<b>Deposição dos Filmes Finos de <math>\text{TiO}_x</math> e <math>\text{Al}_x\text{O}_y</math>.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3</b>	<b>Aplicação de Tocha de Plasma Térmico.....</b>	<b>39</b>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização das Amostras .....</b>	<b>40</b>
4.4.1	Espessura dos Filmes.....	40
4.4.2	Ganho Médio das Massas das Amostras de $\text{Al}_x\text{O}_y$ .....	40
4.4.3	Morfologia e Composição Elementar.....	41
4.4.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada - ATR-FTIR .....	41
4.4.5	Espectroscopia Raman.....	41
4.4.6	Distribuição de Índice de Cromaticidade .....	41
4.4.7	Análise de Proteção contra Degradação Oxidativa: TGA e dTG.....	42
4.4.8	Difratometria de Raios-X .....	42
4.4.9	Ângulo de Contato.....	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>

5.1	Investigação do Aprimoramento do Tecido de Fibra de Carbono após a Aplicação dos Filmes de $Al_xO_y$ por ALD. ....	44
5.1.1	Crescimento por Ciclo: Crescimento de Filmes de $Al_xO_y$ por ALD: Análise Comparativa em Substratos de Silício e CFFs .....	44
5.1.2	Análise Morfológica (FESEM) e Composição Elementar (EDS) de CFF com Filmes de $Al_xO_y$ .....	45
5.1.3	Espectros FTIR.....	51
5.1.4	Espectros Raman .....	52
5.1.5	Transformações Cromáticas e Caracterização Óptica dos CFFs Revestidos com $Al_xO_y$ .....	53
5.1.6	Avaliação da Proteção contra Degradação Térmica dos CFFs Revestidos com $Al_xO_y$ .....	56
<b>5.2</b>	<b>Investigação do Aprimoramento do Tecido de Fibra de Carbono após a Aplicação dos Filmes de <math>TiO_x</math> por ALD e com a Aplicação de Jato de Plasma.....</b>	<b>60</b>
5.2.1	Espectros Raman – Estudo do Comportamento dos CFFs sem e com Revestimentos de $ZiO_x$ .....	60
5.2.1 a)	Estudo do Comportamento das Amostras CFF após a Deposição dos Filmes de $TiO_x$ em Diferentes Ciclos .....	61
5.2.1 b)	Estudo do Comportamento das Amostras CFF - Estrutura Cristalina - Lado A.....	63
5.2.1 c)	Estudo do Comportamento das Amostras CFF - Estrutura Cristalina - Lado B.....	65
5.2.2	Raio X.....	68
5.2.3	Análise Morfológica (FESEM) e Composição Elementar (EDS) de CFF com Filmes de $TiO_x$ .....	69
5.2.4	Análise do Mapeamento de CFF sem e com Filmes de $TiO_x$ .....	72
5.2.5	Análise Morfológica (FESEM), Composição Elementar (EDS) e Mapeamento de CFF com Filmes de $TiO_x$ após Exposição ao Jato de Plasma.....	74
5.2.6	Transformações Cromáticas e Caracterização Óptica dos CFFs Revestidos com $TiO_x$ .....	78
5.2.7	Análise de Barreira Térmica: TGA .....	82
5.2.8	Ângulo de Contato.....	85
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>90</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>99</b>

# 1 Introdução

Os tecidos de fibras de carbono (do inglês: *Carbon Fiber fabrics CFFs*) são fabricados a partir de precursores a base de celulose, poliacrilonitrila (PAN) e piche (Chen *et al.*, 2017; Xiaojun *et al.*, 2014) e são muito utilizados pelas indústrias de vestuários, móveis, construção civil, reforços de compósitos de matrizes cerâmicos e materiais para a saúde, adicionando novas funcionalidades a diversificados produtos (Brozena *et al.*, 2016; Du *et al.*, 2019).

Porém, para muitos outros seguimentos, que buscam modificar e melhorar as propriedades colorimétricas, a coloração preta do CFF se torna uma grande barreira e uma das técnicas que podem ser utilizadas para a incorporação destas funcionalidades é a aplicação de revestimentos que minimizem e atuem na alteração de coloração, na proteção contra degradação oxidativa e de molhabilidade (Miranda *et al.*, 2017; Pang *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2019a).

A busca pelo aperfeiçoamento, impulsiona as indústrias modernas ao desenvolvimento tecnológico para criar e produzir materiais e revestimentos com superfícies dinâmicas. A técnica de deposição por camada atômica (ALD) é versátil para revestir e funcionalizar diversas superfícies e destaca-se por sua capacidade de produzir filmes finos com controle de espessura (faixa sub-nanométrica), permitindo alcançar pontos isolados ou em profundidade do material a ser recoberto (materiais 3D), proporcionando revestimentos com alta uniformidade, com conformabilidade dentro de seu volume e com ligações quimicamente estáveis pelo uso de reações superficiais autolimitantes, sequenciais e em baixa temperatura. (Borylo *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2017; Militzer *et al.*, 2018).

Focada inicialmente nas áreas de semicondutores, pilhas, transistores, capacitores e energia fotovoltaica (Poodyt *et al.*, 2012), a utilização da técnica ALD vem mostrando novas aplicações totalmente diferenciadas nesses últimos anos, em diversas novas áreas, incluindo materiais fibrosos e têxteis feitos de fibras poliméricas como algodão, celulose, poliéster, poliamida, polipropileno e seda. Este novo foco de pesquisa e desenvolvimento para as indústrias tem se mostrado uma excelente alternativa para revestir as fibras têxteis e alterar sua coloração (Brozena *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2017; Sibanda *et al.*, 2022; Kham *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2019).

Trabalhos recentes têm demonstrado que a técnica ALD utilizando óxidos metálicos permite a obtenção de filmes com diversas aplicações e funcionalidades, incluindo resistência térmica e alterações de cor em produtos por meio da transmitância óptica, discutidas neste



trabalho (Lee *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2023; Dill *et al.*, 2021; Sibanda *et al.*, 2022; Kham *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2019). ALD também é aplicada na produção revestimentos de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para aplicação na área de desenvolvimento de materiais ópticos, resultando em características de anti-reflexo, alta reflexão e filtros de banda (Kim *et al.*, 2017). Isso possibilita a modificação de cor dos CFFs de cor preta para uma variedade de cores radiantes, intensidades de brilho e solidez na cor, abrangendo todo o espectro visível, apenas alterando a espessura da camada de filme, ou seja, ao número de ciclos de ALD, sem necessidade de corantes e sem processos úmidos, o que reduz evitando contaminação e desperdício de água (Chen *et al.*, 2017; Luo *et al.*, 2023; Dill, *et al.*, 2021; Sibanda *et al.*, 2022; Kham *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2019).

Esta pesquisa investigou o efeito das diferentes espessuras dos filmes não estequiométricos de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Al}_x\text{O}_y$  depositados por ALD nas propriedades dos tecidos de fibra de carbono (CFFs), com ênfase no volume por ciclos, morfologia de superfície, transições de coloração e melhorias na proteção contra degradação oxidativa. Utilizando os precursores metálicos Trimetilaluminio (TMA,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Al}_2$ ), Tetracloreto de Titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) e água deionizada como precursor ligante/oxidante, foram depositados ao longo de uma faixa de espessura de 500 a 5000 ciclos. O aumento do volume de material depositado por ciclo nos CFFs 3D demonstrou a capacidade do ALD em revestir estruturas complexas de forma eficaz. As análises de FESEM mostraram a evolução morfológica das superfícies de CFFs após a aplicação do revestimento, mostrando uma transição de grãos individuais para uma camada densa e contínua à medida que os ciclos de ALD aumentavam. Essa modificação morfológica da superfície, que os filmes trouxeram ao CFF, também levou a mudanças significativas de variações na coloração, que são atribuídas aos efeitos de cor estrutural decorrentes dessa variação na espessura advinda dos ciclos de ALD.

A espectroscopia de raio X por dispersão de energia (EDS) mostrou uma mudança discernível na composição elementar das amostras e a relação Al/O e Ti/O em cada estágio de ciclos ALD foi um indicador crítico da eficiência da técnica ALD e da estequiometria da camada resultante dos filmes de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Al}_x\text{O}_y$ . As análises termogravimétricas (TGA e dTG), realizadas em um ambiente de ar sintético, indicaram que os revestimentos aumentaram a proteção contra degradação oxidativa dos CFFs, com um adiantamento do início da degradação que foi observado nas amostras submetidas a um número maior de ciclos de ALD demonstrando a eficácia dos filmes como barreira térmica de proteção.

## 1.1 Problemática

Apesar das diversas aplicações potenciais já existentes do CFF e embora possua uma resistência significativa à degradação térmica, sua exposição em condições ambientais adversas, como ambientes oxidativos ou temperaturas elevadas, demonstra aqui uma preocupação importante sobre sua estabilidade e desempenho, representando um desafio significativo na sua ampla utilização.

Além disso, a natureza monocromática de sua cor preta limita as possibilidades de aplicação dos CFFs em setores como têxteis, onde a diversidade de cores é essencial para atender as demandas estéticas e funcionais do mercado cada vez mais exigente. Adicionalmente, os resíduos que poderiam ser gerados provenientes das tentativas de tingimento dos CFFs, ao serem descartados inadequadamente poderiam contribuir para a poluição fluvial, apresentando um novo desafio a ser enfrentado. Portanto, explorar soluções inovadoras para melhorar a resistência térmica e superar a monocromaticidade da cor preta são cruciais para expandir o potencial de uso dos CFFs em diversas indústrias e promover práticas sustentáveis.

## 1.2 Motivação

A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais, incluindo filmes finos, está em constante evolução em diversas áreas do conhecimento, como engenharias, ciências físicas, ciências químicas e biomedicina. Recentemente, esses filmes estão sendo usados na indústria têxtil para funcionalização e proteção de tecidos, além do desenvolvimento de tecidos eletrônicos (e-têxteis).

Portanto, a motivação desse trabalho, cerne na aplicação da tecnologia de filmes finos, mais precisamente a tecnologia de deposição por camada atômica (ALD) para superar as deficiências dos tecidos de fibra de carbono (CFF). Os CFFs apresentam algumas propriedades a serem aprimoradas: i) baixa energia de ligação superficial, resultando em coloração monocromática preta do tecido, e ii) instabilidade térmica que limita sua utilidade em sistemas de proteção térmica.

Ao revestir CFFs-PAN com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  via ALD, Luo *et al.*, (2023) obteve CFFs de cores brilhantes e de excelente durabilidade ambiental em ambientes extremos como irradiação ultravioleta intensa e lavagem acelerada. Dill *et al.*, (2021), utilizou a deposição por camada atômica para obter multicamadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ -FFA e  $\text{Ti}_x\text{PO}_y$  sobre tecidos de fibra de

carbono para obter tecidos resistentes a altas temperaturas para aplicação em compósitos de matriz cerâmico. Kan e seus colaboradores (2020) fabricaram E-têxtil colorido a partir de multicamadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  via ALD obtendo cores como violeta, verde e rosa apenas variando a espessura das camadas com excelente estabilidade química. Yang *et al.*, (2019) aplicou a técnica ALD para obtenção de filmes de alumina e óxido de titânio (de 200 e 800 ciclos) sobre a superfície de tecidos de seda e verificou a melhora na fotoestabilidade, a estabilidade química e térmica, além de resistência aos raios UV e a tenacidade da fibra. Sabendo que a coloração da fibra de carbono tem sido um grande desafio por décadas devido ao seu alto grau de cristalização e afinidade química insuficiente aos corantes. Por meio do controle da espessura dos revestimentos de  $\text{TiO}_2$  pela técnica ALD, Chen e colaboradores (2017) conseguiram obter cores vibrantes e uniformes sobre a superfície de CFF com durabilidade após lavagens.

Como visto, a aplicação de filmes finos de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas fibras de tecido, especificamente nos tecidos de fibra de carbono, pode melhorar as propriedades físicas, químicas e a estabilidade térmica e oxidativa deste material (Roy *et al.*, 2010; Gonullu, *et al.*, 2020)

Assim, o estudo e a aplicação de filmes finos estão ganhando cada vez mais destaque e interesse devido à capacidade de proporcionar revestimentos com diferentes cores, com proteção contra degradação oxidativa e amplas aplicações nas indústrias têxteis, ótica, eletrônica e solar (Kim *et al.*, 2017).

Nesse contexto, é fundamental estudar e inquirir a funcionalização dos CFFs revestidos com filme finos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pela técnica ALD. Essa abordagem propõem a destacar-se em relação às demais técnicas de deposição convencionais, não apenas por suas notáveis qualidades tecnológicas, mas também devido ao aumento significativo de trabalhos focados no desenvolvimento de estratégias para futuras aplicações industriais, tornando-se necessário pesquisas e trabalhos de base consolidadas que sirvam como referência prévia e que acelerarão a implementação e produção em larga escala desses materiais.

## 2 Objetivo Principal

Este estudo de doutorado estabelece as bases para explorar as relações entre a espessura do filme, propriedades ópticas e funcionalidade do material CFF e se concentra na aplicação de filmes finos de óxidos metálicos na superfície de têxteis de fibra de carbono, com o objetivo de funcionalizá-los para o processo de mudança de coloração via seco e investiga os efeitos de proteção contra degradação oxidativa e de composição microestrutural para futura aplicação em indústrias nas mais variadas áreas.

### 2.1 Objetivos Específicos

Este estudo tem como objetivo a obtenção e caracterização de filmes finos de dióxido de carbono ( $\text{TiO}_x$ ) e óxido de alumina ( $\text{Al}_x\text{O}_y$ ) depositados sobre tecidos de fibra de carbono (CFF) utilizando a técnica por camada atômica (ALD). A pesquisa visa:

A deposição e crescimento dos filmes: revestir os filmes de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Al}_x\text{O}_y$  sobre CFF, variando a espessura dos filmes por meio do aumento do número de ciclos de deposição e quantificar o crescimento destes filmes por ciclo e o volume resultante do filme obtido para as amostras de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ .

A análise estrutural e composição elementar: utilizar microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) para investigar as características morfológicas dos filmes em micro e nanoescala e realizar mapeamento por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) para obter a composição elementar dos revestimentos de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , analisando as mudanças percentuais em peso (Wt%) e a eficiência estequiométrica das camadas depositadas.

Identificação funcional e caracterização física: aplicar a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para identificar grupos funcionais, compostos químicos e características físicas dos filmes obtidos e utilizar a espectroscopia Raman para analisar o comportamento do CFF, dos filmes  $\text{TiO}_x$  e avaliar a natureza amorfa do filme de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ .

Análise óptica cromática: avaliar as variações de coloração dos filmes através da espectrofotometria de refletância e índice de cromaticidade.

Proteção contra degradação oxidativa: empregar a análise termogravimétrica (TGA) para compreender a proteção contra degradação dos filmes e complementar com a análise de taxa de composição térmica (dTG) para uma compreensão detalhada dos processos térmicos.

Propriedades de molhabilidade: avaliar o ângulo de contato das amostras para determinar a molhabilidade e a interação da superfície dos filmes depositados.

Avaliação após tratamento com plasma: expor as amostras de  $\text{TiO}_x$  a um tratamento com tocha de plasma térmico para avaliar a proteção contra degradação oxidativa e as alterações induzidas pelo plasma, e por fim, realizar uma análise abrangente destas amostras tratadas, incluindo espectroscopia Raman, difratometria de raio X, FESEM, EDS, TGA/dTG e ângulo de contato, para identificar e caracterizar as modificações físicas, químicas e morfológicas resultantes do tratamento.

Este objetivo específico abrange desde a síntese e crescimento controlado dos filmes de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Al}_x\text{O}_y$  sobre a superfície de CFF até a caracterização detalhada de suas propriedades estruturais, de composição e térmicas, proporcionando um entendimento completo das interações e comportamentos dos materiais estudados.

## 3 Revisão Bibliográfica

### 3.1 O tecido: Fibra de Carbono (CFF)

O tecido ou fibra de carbono (Figura 1) possui uma ampla gama de aplicações, desempenhando um papel muito importante devido à sua versatilidade, em diversos campos de alta tecnologia como aeroespacial, automotivas, dispositivos digitais e portáteis, de saúde e higiene, também para filtros, suporte de cabos, em móveis, revestimentos na área civil ou infraestruturas básicas e também em vestuários (Hassan *et al.*, 2020; Brozena *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2017; Kayaci *et al.*, 2012).

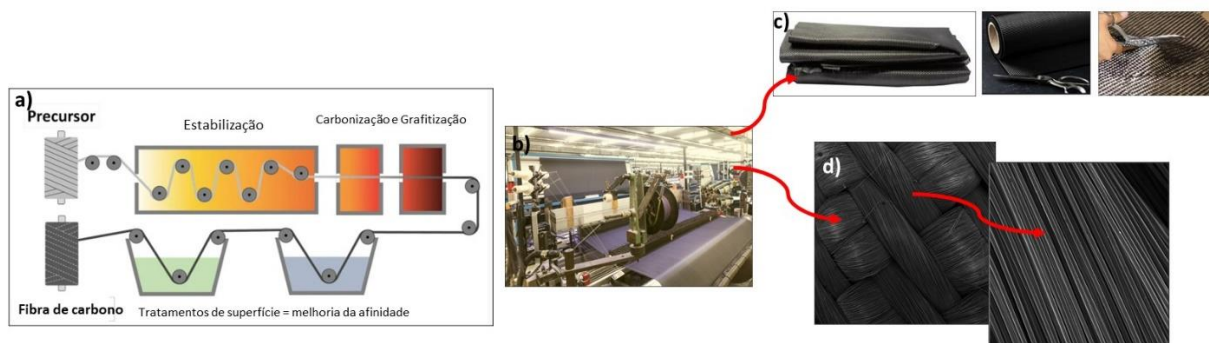


Figura 1: Imagens da obtenção do tecido de Fibra de Carbono Rayon, sendo a) preparo do precursor até a obtenção dos fios de fibra de carbono, b) produção do tecido de fibra de carbono na indústria, c) o tecido pronto para venda e obtenção e diversos produtos e d) ampliação da imagem do tecido da fibra de carbono e visualização de suas tramas e fibras (Carbostore, 2023).

Os CFFs são compostos principalmente por mais de 92% de carbono em forma não grafítica (Frank *et al.*, 2014) e podem ser fabricados a partir de processos que envolvem estabilização, carbonização e grafitação resultando em materiais como celulose (Rayon), poliacrilonitrila (PAN) ou piche (alcatrão) com textura fibrosa, de baixo custo, leves (textura macia) e flexíveis (Finšgar *et al.*, 2018). Também são conhecidos por sua excelente resistência química, resistência à tração superior, peso mínimo, baixa condutividade térmica e alta tolerância à temperatura (Frank, *et al.*, 2014, Hassan *et al.*, 2020). Sua mistura de força, leveza e durabilidade tornam-no indispensável em aplicações de alto desempenho (Kim *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 1995).

Embora seja menos resistente e com menor rendimento, o tecido viscose Rayon, possui fibras curtas e macias que são amplamente utilizadas na indústria têxtil (Xiaojun *et al.*, 2014).

Desde os anos 60, houve um aumento significativo nas pesquisas e aplicações desse material, impulsionado pelo desenvolvimento de novas tecnologias que ampliaram suas possibilidades de uso em variadas áreas (Sharma *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2019; Hassan *et al.*, 2020).

Apesar das inúmeras vantagens, os CFFs enfrentam limitações significativas devido à sua coloração profundamente escura, resultante de sua notável absorção de luz em todo o espectro visível. Essa característica, decorrente de sua alta cristalinidade e superfície quimicamente inertes, torna os CFFs resistentes aos métodos convencionais de coloração, como corantes e pigmentos, restringindo assim sua utilidade na indústria têxtil que não alteram sua cor original (Wang *et al.*, 1995; Luo *et al.*, 2023). Essa desvantagem representa um obstáculo significativo na expansão das aplicações para a fibra de carbono em diversas indústrias, dificultando sua adoção em produtos que requerem opções de cores variadas (Chen *et al.*, 2017).

A área aeroespacial visa a obtenção de materiais com proteção térmica com foco em resistência a várias reentradas atmosféricas e ambientes extremamente oxidativos (Zhang *et al.*, 2019b) fato esse que prejudica o CFF que tende a se deteriorar (Chen *et al.*, 2017), tornando-se necessário que a superfície receba revestimentos que garantam resistência ao impacto, capacidade de radiação térmica e baixa condutividade (Du *et al.*, 2018).

Atualmente, as pesquisas focam no desenvolvimento de tratamentos que incorporem funcionalidades ao CFF, como retardadores de fogo, agentes antimicrobianos, bloqueadores de raios ultravioletas (U.V.), e propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas, além de facilidade de limpeza, repelir insetos ou manchas, entre outros (Cortese *et al.*, 2013; Xiao *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2019).

### **3.2 As técnicas de Recobrimento Existentes**

A deposição de filmes finos é uma técnica importante para obtenção de materiais avançados para diversas aplicações industriais e científicas. Entre as principais técnicas utilizadas, destacam-se a Deposição Física de Vapor (*Physical Vapor Deposition* - PVD), a Deposição Química de Vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) e a Deposição por Camada Atômica (*Atomic Layer Deposition* - ALD) e, cada uma dessas técnicas, possui características específicas que as tornam adequadas para diferentes aplicações. Suas diferenças são citadas abaixo e apresentadas na Figura 2.

Deposição física a vapor (Figura 2a) é a técnica que envolve a vaporização física de um material sólido ou líquido e sua posterior condensação na superfície de um substrato para formar

o filme fino. Ocorre em condições de vácuo ou baixa pressão permitindo minimização de contaminações. Porém, torna-se desafiador cobrir superfícies complexas de maneira uniforme e também exige temperaturas elevadas.

A Deposição química a vapor (Figura 2b) é um processo de deposição em que um precursor gasoso ou uma mistura de gases é decomposta quimicamente sobre um substrato aquecido e, formando assim, um filme fino capaz de recobrir de forma rápida e uniforme superfícies complexas. Porém, pequenas variações de temperatura, pressão ou composição do gás precursor podem resultar em filmes não uniformes ou indesejados. Essa técnica requer temperaturas elevadas para decompor os precursores químicos e pode ser inadequada para substratos sensíveis ao calor. Esse processo pode ocorrer em baixa pressão, pressão atmosférica, com gás contínuo ou gás pulsado e a escolha desses parâmetros proporciona a escolha de um processo/reator conforme apresentado na Figura 3a.

A deposição por camada atômica (Figura 2c) é uma técnica especializada de CVD que deposita filmes ultrafinos a nível atômico de maneira extremamente controlada (através de ciclos), utilizando reações químicas sequenciais e auto-limitantes (em etapas separadas), onde cada ciclo de deposição é composto por duas semi-reações distintas, assegurando o controle exato da espessura do filme, e assim, uma deposição de camadas precisas, uniformes e com alta conformidade em superfícies complexas e tridimensionais. Essa técnica é geralmente mais lenta comparada ao PVD e CVD devido ao caráter cíclico do processo e requer controle preciso dos parâmetros do processo e dos precursores.

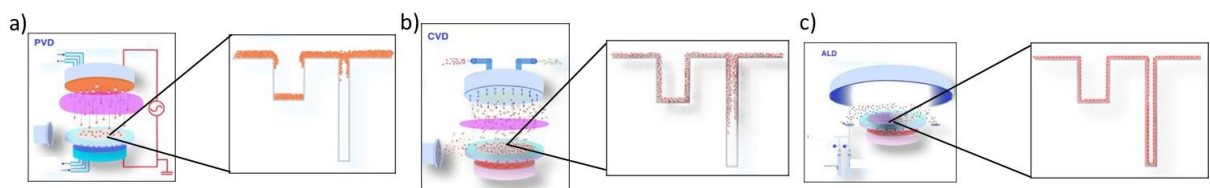


Figura 2: Visualização de como ocorre um processo dentro de um reator e ao lado a ampliação para exemplificar como a técnica é capaz de recobrir as superfícies, sendo: a) Deposição física a vapor, b) Deposição química a vapor e c) deposição por camada atômica.

Uma forma de comparar e destacar as diferenças entre os processos de CVD e ALD é descrever o CVD como analógico e ALD como digital (Figura 3b). No CVD, o fluxo dos precursores é contínuo, ou seja, a introdução de gases ocorre de maneira ininterrupta, podendo resultar em variações na uniformidade do filme depositado. Por outro lado, no processo ALD os precursores são aplicados em pulsos sequenciais, com etapas controladas, permitindo uma



deposição única de camada atômica por ciclo e assegurando o controle extremamente preciso sobre a espessura e a uniformidade do filme, mesmo em superfícies complexas. Desta forma, essa analogia ressalta como o CVD permite um crescimento mais rápido e volumoso, mas com menor controle de precisão em comparação ao ALD, que se destaca pela sua capacidade de produzir filmes ultrafinos e uniformes, camada por camada.

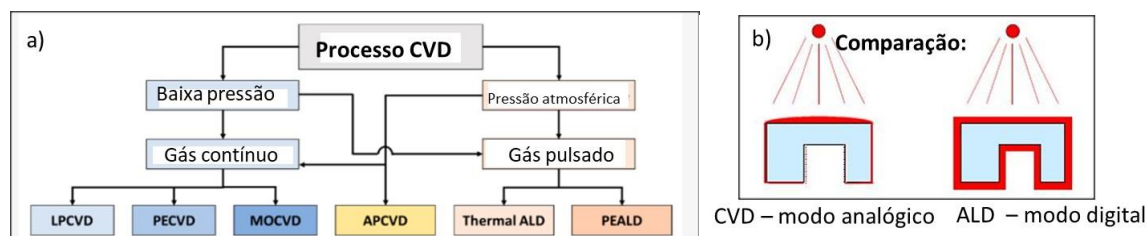


Figura 3: a) Diferentes processos de CVD: LPCVD (*Low pressure chemical vapor deposition*); PECVD (*Plasma enhanced chemical vapor deposition*); MOCVD (*Metal organic chemical vapor deposition*); APCVD (*Atmospheric pressure chemical vapor deposition*); Thermal ALD (*Thermal atomic layer deposition*) e PEALD (*Plasma enhanced atomic layer deposition*). b) comparação entre CVD e ALD como analógico e digital.

### 3.3 O tecido de Fibra de Carbono e a Técnica ALD

O tecido de fibra de carbono possui uma geometria de superfície complexa de frações das fibras (feixe) entrelaçadas dentro de um outro feixe de fibras. A técnica de deposição de vapor químico (CVD) já foi utilizada com o intuito de funcionalizar os locais do plano basal gráfitico cristalino na superfície do CFF e aumentar a energia superficial, (Sharma *et al.*, 2014), porém, como esta técnica de deposição ocorre somente na área superficial do tecido, o recobrimento tornou-se ineficiente. A técnica ALD permite a utilização de compostos mais reativos e temperaturas menores (Borylo *et al.*, 2016) e as reações dos precursores são limitadas permitindo que sejam consumidos os grupos reativos disponíveis para a reação e a deposição seja finalizada, isso ocorre devido a quantidade de precursor e o tempo de reação de processo serem suficientes para permitir que os precursores metálicos e ligante alcancem todas as partes do substrato, inclusive as áreas mais difíceis e geometricamente complexas (Miltzer *et al.*, 2018).

Historicamente, a aplicação da Deposição por Camada Atômica (ALD) em têxteis, especialmente em CFFs, tem se mostrado um método promissor para enfrentar os desafios citados. A técnica ALD permite a deposição de revestimentos precisos e conformais, facilitando a funcionalização dos CFFs em escala nanométrica (Khan *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2018;

Rodrigues *et al.*, 2019; Ballesterero *et al.*, 2023; Pessoa *et al.*, 2017; Testoni *et al.*, 2016). Essa técnica permite a aplicação de camadas ultrafinas de materiais como óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), que conferem novas propriedades aos CFFs, incluindo características ópticas e resistência térmica aprimorada (Luo *et al.*, 2023, Khan *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2018). Tais modificações transformam a tonalidade escura natural das fibras, resultando em um espectro de cores vibrantes e visualmente marcantes. Crucialmente, essa transformação de cor está diretamente ligada à espessura dos filmes de óxido metálico aplicados. Variações na espessura do filme levam a mudanças na intensidade e no espectro de comprimento de onda da luz refletida, produzindo uma paleta diversificada de cores. Esse controle preciso inerente ao ALD não apenas aumenta o apelo estético dos CFFs, mas também amplia o potencial para novas aplicações onde tanto a cor quanto as propriedades do material são essenciais.

Alguns trabalhos realizados para melhor compreensão das modificações e funcionalidades do ALD conforme são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1: Modificações realizadas em variados materiais pela técnica ALD.

Tipo de material tratado com ALD	Autor
Funcionalidades	(Brozena <i>et al.</i> , 2016; Chen <i>et al.</i> , 2012; Gui <i>et al.</i> , 2013; Kayaci <i>et al.</i> , 2012)
Fibra de carbono	(Chen <i>et al.</i> , 2017; Lee 2011; Militzer <i>et al.</i> , 2018; Militzer <i>et al.</i> , 2017; Roy <i>et al.</i> , 2011, 2012)
Adição de filmes em polímeros de $\text{Al}_2\text{O}_3$	(Wilson <i>et al.</i> , 2005)
Material fibroso	(Gregorczyk <i>et al.</i> , 2016) (Pasanen <i>et al.</i> , 2018)
Material fibroso com filme de $\text{Al}_2\text{O}_3$	(Roy <i>et al.</i> , 2010)
Cotton com $\text{Al}_2\text{O}_3$	(Xiao <i>et al.</i> , 2015)
Seda	(Chen <i>et al.</i> , 2016)
Seda com filme de $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2$	(Yang <i>et al.</i> , 2019)
Celulose	(Lidor-Shalev <i>et al.</i> , 2018)
Poliéster	(Musschoot <i>et al.</i> , 2012)
Poliamida e polipropileno	(Sweet <i>et al.</i> , 2014)
Lã com $\text{Al}_2\text{O}_3$	(Xiao <i>et al.</i> , 2015)

### 3.4 ALD e sua história

O Projeto Virtual sobre a história do ALD (do inglês) Virtual Project on the History of ALD (VPHA) teve início em 2013 e consistiu em um esforço voluntário de pesquisadores da Finlândia, Alemanha e Estados Unidos com o intuito de tornar disponível todas as informações necessárias sobre a história e todas as pesquisas existentes sobre o ALD, que inicialmente, foi chamado de molecular layer technique (ML) e de Atomic Layer Epitaxi (ALE). Ref SITE [www.vph-ald.com](http://www.vph-ald.com) (Ahvenniemi *et al.*, 2017; Puurunen, 2014 e 2018; Van bui *et al.*, 2017).

As primeiras publicações mencionam a técnica como "molecular layer (ML)" em 1960 a qual era uma modificação da técnica de deposição química a vapor (CVD), porém, o pouco alcance das informações e publicações obtidas em nível acadêmico de química na Leningrad Technological Institute (LTI), não permitiu que a tese de doutorado do Prof. Valentin Borisovich Aleskovskii e a orientação do Prof. S. I. Kol'tsov sobre a concepção e compreensão, o qual já citava nesta época a obtenção de camadas, levando ao entendimento que o processo ocorria em ciclos (Ahvenniemi *et al.*, 2017; Van bui *et al.*, 2017).

No período de 1952 a 1977 não houve informações sobre a evolução dos trabalhos, somente um o artigo completo publicado em 1965 (Malygin *et al.*, 2015). Assim, muitos dos trabalhos realizados foram publicados em edições como resumo de livros e conferências científicas focando exclusivamente de forma acadêmica, que consistiu no estudo das reações de transformações químicas e também de modificações dos grupos funcionais de superfície do sólido utilizando-se de reagentes de fase gasosa. (Malygin *et al.*, 2015; Van bui *et al.*, 2017)

Posteriormente Suntola fez a primeira publicação e patente na Finlândia em 1974, o processo também era uma modificação a técnica CVD, porém, o foco era em física de semicondutores e foi inicialmente chamado de Atomic Layer Epitaxi (ALE) (Malygin *et al.*, 2015) por acreditar que o crescimento era de natureza epitaxial (ordenada). Diferente do trabalho acadêmico já citado, o ALE foi concebido para a indústria, através do desenvolvimento e aplicação como películas isolantes para tela plana "displays eletroluminescentes" (EL) e posteriormente para as mais variadas tecnologias como semicondutores, microeletrônica para circuitos integrados, armazenamento de energia, saúde e também para sínteses de materiais nanoestruturados (Puurunen *et al.*, 2014; Ritala *et al.*, 2013; Van bui *etal.*, 2017). Com o passar do tempo, muitos equipamentos com a técnica de ALD foram desenvolvidos, diversas aplicações foram estudadas e implementadas nas mais variadas áreas e em meio acadêmico,

diversos estudos foram realizados no intuito de compreender o sistema físico e químico de diversos precursores, variações de temperaturas, entre outros processos e aplicações.

### **3.5 A Técnica *Atomic Layer Deposition* (ALD)**

A técnica de deposição por camada atômica destaca-se em relação a outras tecnologias, como a pulverização reativa (reactive sputtering), deposição eletroquímica e a deposição de vapor químico (CVD) (Hausmann *et al.*, 2003) e embora tanto o CVD (que possui uma capacidade limitada em revestir estruturas com altas proporções) quanto o ALD usem precursores de vapor para obtenção das reações de deposição e também energia térmica para impulsionar a reação química entre os precursores (Chalker, 2016), o método ALD permite o controle sobre a quantidade de material depositado obtendo coberturas uniformes e conformais mesmo em substratos 3D complexos e assim, o composto a ser depositado é sintetizado diretamente sobre a superfície do substrato formando um filme ultrafino inorgânico de diferentes espessuras (Dias *et al.*, 2020; George, 2010; Mirhashemihaghighi *et al.*, 2016; Ritala *et al.*, 2013; Van bui *et al.*, 2017).

A deposição por camada atômica envolve um processo de crescimento (em nível atômico) controlado, permitindo a obtenção de filmes finos com espessuras nanométricas, que é obtido pela repetição de uma série de reações autolimitantes, o qual facilita a afinidade da superfície dos substratos (que podem ser altamente complexos ou de diferentes geometrias) e os átomos depositados, resultando em filmes com diferentes características morfológicas como amorfos, cristalinos ou nanopartículas (Ritala *et al.*, 1993; Wilson *et al.*, 2005).

Uma das formas de obtenção de filmes finos para aplicações tecnológicas é a deposição por camada atômica operando em modo térmico que consiste em uma câmara aquecida (de 100 a 600°C dependendo do equipamento), onde é colocado o substrato e inicia-se o processo de entrada dos gases precursores (metálico e ligante) e o gás inerte de purga de maneira cruzada (crossflow) e todo esse sistema é ligado em uma bomba de vácuo conforme imagem apresentada na Figura 4 (Chiappim *et al.*, 2020).

Um problema recorrente para as indústrias têxteis é que para o tingimento de tecidos utiliza-se de grande quantidade de água e estas são descartadas como águas residuais contaminadas (Abate *et al.*, 2020), sendo necessário seguir regulamentações governamentais rigorosas para a proteção do meio ambiente (Dong *et al.*, 2020). No processo de deposição por ALD são utilizados pequenos volumes de produtos químicos e pouca água e esta característica

se apresenta positiva tanto para a proteção ao meio ambiente quanto na parte econômica (Chen *et al.*, 2017), tornando esta técnica uma alternativa promissora para a coloração. Outro fator importante é que a deposição via ALD é eficiente para modificar as superfícies dos CFFs enquanto mantêm as propriedades estruturais e adiciona funcionalidades e, essa característica permite obter tecidos multicoloridos sem comprometer a integridade do CFF que são suscetíveis à degradação térmica em presença de oxigênio (Chen *et al.*, 2017).

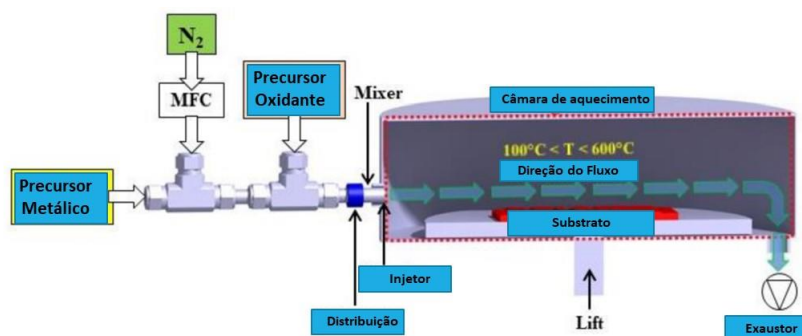


Figura 4: Exemplo de um reator de deposição por camada atômica com operação em modo térmico (Adaptado de Chiappim *et al.*,).

### 3.6 Os Precursores e o Mecanismo de Crescimento

Para que o processo de ALD seja eficiente, faz-se necessário a utilização de precursores adequados que podem ser metálicos e não metálicos (Ritala, 2002). Os precursores metálicos mais utilizados são os haletoes (fluoretos, cloretos e iodetos), devido a sua excelente estabilidade térmica e para o precursor não metálico, conhecido como ligante, o vapor de água é o mais usado por ser a fonte mais comum de oxigênio. Os precursores usados na técnica ALD devem ser aplicados em condições precisas, como volatilidade adequada, estabilidade térmica, pressão de vapor, a concentração e a reatividade controlada com o substrato ou com as camadas já depositadas (He, 2015).

Como comentado anteriormente, o controle do crescimento pela técnica ALD é autolimitada, uniforme e conforme (Figura 5), ou seja, os precursores entram de forma alternada dentro do reator e reagem com a superfície exposta do substrato durante cada ciclo e uma vez que todos os locais de superfície reativos disponíveis são ocupados (superfície do substrato com o precursor), os excessos de precursor e subprodutos voláteis passam a não ser mais reativos e são retirados por meio de purgas. Assim, a espessura do filme cresce em escala atômica, de forma precisa e controlada por toda a topografia tridimensional do substrato (Figura 5), mesmo os mais complexos e inclusive em seus pontos mais profundos (valas, buracos ou estruturas

mais complexas) conforme mostrado na Figura 3b (Borylo *et al.*, 2016; Bozhinov *et al.*, 2016; Hu, *et al.*, 2017; Militzer *et al.*, 2017; Ritala *et al.*, 2013).

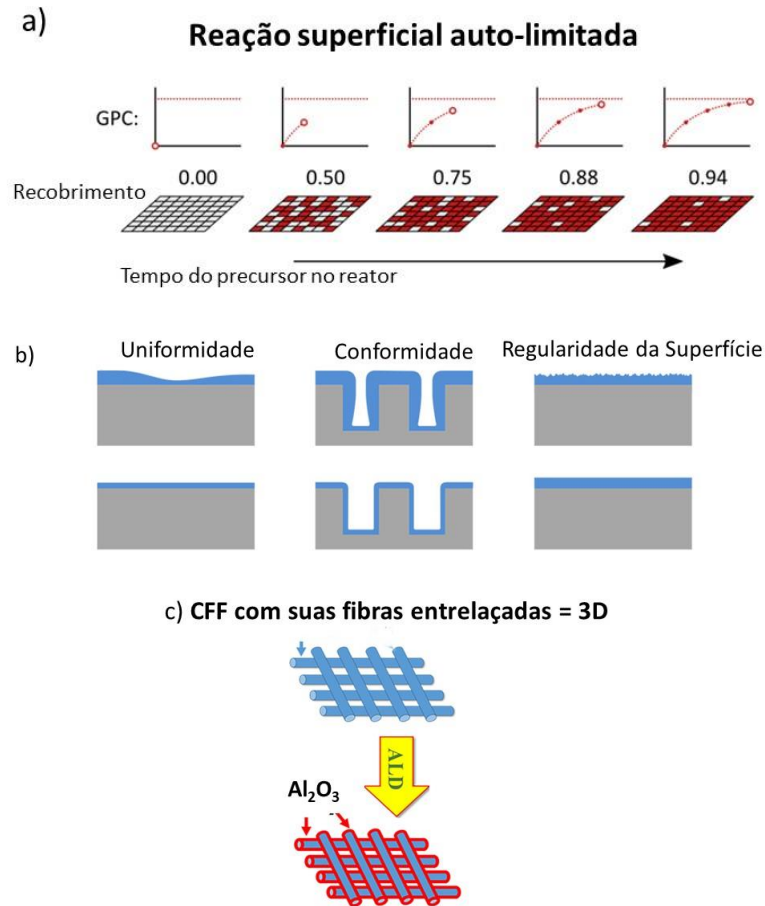


Figura 5: Exemplos visuais de: a) reação superficial auto-limitada, b) uniformidade, conformidade e regularidade de superfície e c) fibras de CFF antes a após o recobrimento com filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes no processo de ALD, pois garante o funcionamento ideal das reações de superfície e permite a deposição uniforme e controlada de filmes finos, que é essencial para aplicações que exigem precisão em espessura atômica (Dobrzanski *et al.*, 2015; George, 2010; Hu *et al.*, 2017; Saleem *et al.*, 2014; Van bui *et al.*, 2017). Também é necessário que esse processo opere dentro de uma “janela de temperatura” (Figura 6a) específica e, essa temperatura deve ser suficiente alta para permitir a decomposição dos precursores e a reação na superfície do substrato, porém, não deve ser alta a ponto de provocar desintegração térmica dos precursores ou reações secundárias indesejadas. Essa janela de temperatura é fundamental para que o processo seja auto-limitante no crescimento do filme. Temperaturas inadequadas podem levar a problemas como reações “CVD parasita” (Figura 6b), crescimento descontrolado do filme e deposição de impurezas (Puurunen, 2014, Ritala, 2002,

George 2010). O CVD parasita é indesejável pois contraria a natureza auto-limitante do processo de ALD e resulta em um crescimento de filme mais semelhante ao CVD, podendo afetar tanto a taxa de crescimento por ciclo quanto a qualidade da cristalinidade dos filmes e para evitar esse efeito, é importante otimizar o tempo de pulso de cada precursor (Chiappim, 2020).

O crescimento por ciclo (growth per cycle – GPC) é uma medida que representa a espessura média de filme depositado em cada ciclo, sendo um indicador da eficiência e precisão do processo ALD e é um parâmetro influenciado pelo tempo de pulso do precursor (Figura 6c). Assim, atendendo as características citadas acima, a taxa de crescimento será constante, todos os precursores serão adsorvidos por completo na superfície do substrato e o crescimento do filme será controlado (Figura 6d) (George, 2010; Hu *et al.*, 2017; Van bui *et al.*, 2017; Chiappim, 2020). O mecanismo de crescimento ocorre de forma cíclica dentro do reator (Figura 7) e envolve pulsos alternados, os quais são denominadas de "semi-reações" e cada semi-reação consiste em duas etapas:

1° Semi-reação: Conforme imagem (1 e 2 da Figura 7a e 7b) – 1°. Exposição ao precursor metálico gasoso (TMA ou  $TiCl_4$ ): ocorre a reação de adsorção com os grupos funcionais (-OH) disponíveis na superfície do substrato (preexistentes ou introduzidos em etapas anteriores), reagindo e formando uma camada saturada. Essa reação é auto-limitante, ou seja, uma vez que os sítios reativos da superfície estão saturados, a reação para naturalmente e somente uma camada monomolecular é formada (independentemente da quantidade de precursor presente no reator). 2°. Purga: após a adsorção do precursor metálico, o reator é purgado para remover qualquer excesso do precursor e dos subprodutos da reação da superfície do substrato, garantindo que não venha a ocorrer reações indesejadas com o próximo precursor que será introduzido. Isso prepara a superfície para a próxima etapa da segunda meia reação.

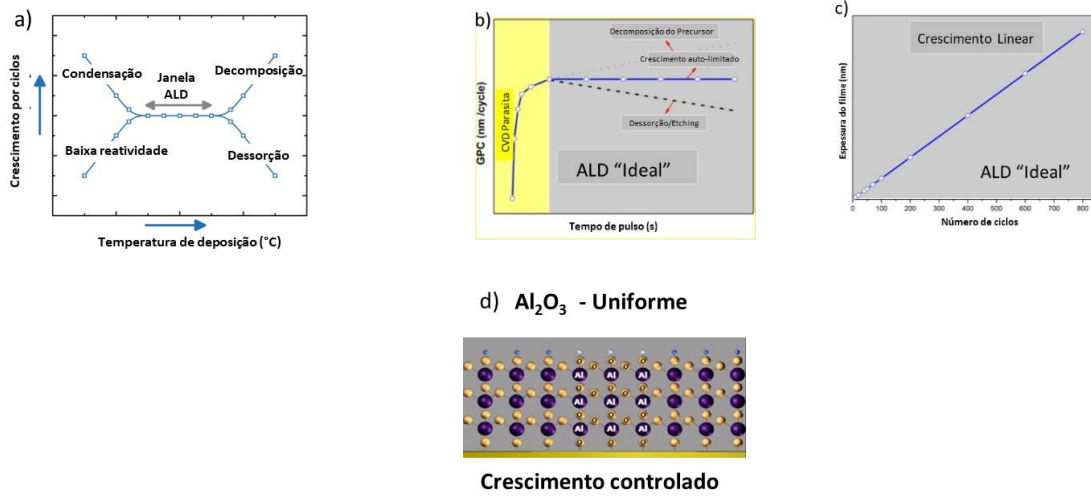


Figura 6: Imagens: a) Janela ALD, b) CVD parasita e ALD ideal, c) crescimento linear e d) exemplo de filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com crescimento controlado e uniforme.

2° Semi-reação: Conforme imagem (3 e 4 da Figura 7a e 7b) – 3°. Exposição ao precursor gasoso ( $\text{H}_2\text{O}$ ): ocorre a entrada do precursor ligante e inicia a reação deste com a camada de material formada na etapa anterior, completando a reação (novamente essa reação é autolimitada e assegura que apenas uma camada monomolecular do material seja depositada). 2°. Purga: a câmara novamente recebe a entrada do gás para a segunda purga para limpeza de qualquer excesso ou subprodutos da reação (Borylo *et al.*, 2016; Militzer *et al.*, 2017; Ritala *et al.*, 2013, Repo *et al.*, 2011, Chiappim, 2020). Assim todo o processo é novamente repetido de forma cíclica, onde um ciclo é uma fração de uma monocamada e através do controle da técnica obtém-se a espessura nanométrica desejada (HU *et al.*, 2017).

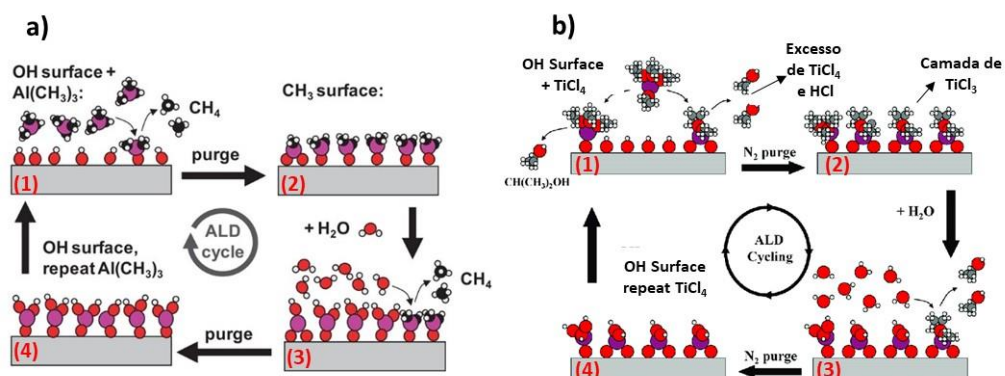


Figura 7: Mecanismo de crescimento dentro do reator de ALD para: a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e b)  $\text{TiO}_2$ , sendo: (1) Exposição ao precursor (TMA ou  $\text{TiCl}_4$ ), (2) Purga, (3) Exposição à água e (4) Purga. Imagens: a) (Parsons *et al.*, 2011 e b) Hu *et al.*, 2016).



### 3.6.1 Filmes Finos de ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os filmes finos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem atraído cada vez mais atenção devido a sua estabilidade químicas e térmica, propriedades dielétricas e boa adesão em variados tipos de materiais permitindo aplicações nas mais diversas áreas, tais como barreira de difusão de gás e barreira fotovoltaica, passivação de superfície, nanolaminados, camadas antirreflexo, além de um grande índice de refração, barreira de permeação de umidade, revestimentos de proteção e excelente transparência em uma ampla faixa espectral (Barbos *et al.*, 2015; Borylo *et al.*, 2016; Iatsunskyi *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2011).

Para obtenção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> emprega-se o precursor metálico Trimetilalumino (TMA - C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>Al<sub>2</sub>) e o precursor ligante, o vapor de água (explicado conforme a Figura 7) e ocorrem fortes ligações entre os elementos alumínio e oxigênio nas reações de superfície, sendo estas reações muito eficientes e autolimitadas permitindo a deposição em temperaturas relativamente baixas (Puurunen, 2005; Xiao *et al.*, 2015) e o limite máximo de temperatura para esse processo é de 600°C, onde os filmes resultantes são amorfos independentemente do tipo de substrato (He, 2015)

Outras aplicações com filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> visam a modificação e proteção de superfícies que vem mostrando alta propriedade isolante, assim como também propriedades mecânicas, resistência à corrosão, passivação e redução do reflexo de luz com uma camada de alta transparência, devido a sua estrutura cristalina atua como barreiras térmicas duráveis e resistentes (Borylo *et al.*, 2016; Botero *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2011).

A alumina aplicada pelo método ALD apresenta-se atóxica, inerte e ao entrar em contato com fontes de ignição ou chamas atua como barreira protetora, não obstrui os poros do tecido diferentemente de outros processos como sol-gel, além de adicionar funcionalidades como propriedades antibacterianas (O'Brien *et al.*, 2015).

Embora a alta conformidade dos processos ALD, especialmente com TMA, seja bem estabelecida, este estudo enriquece essa compreensão ao fornecer informações quantitativas detalhados sobre o aumento significativo no volume do material depositado por ciclo ao aplicar ALD às geometrias tridimensionais complexas dos CFFs. Essas informações podem aprimorar o desenvolvimento de materiais compósitos de próximas gerações para aplicações de alto desempenho em equipamentos esportivos e aeroespaciais.

Desta forma, esta revisão de trabalho visa esclarecer que as descobertas trazidas aqui se baseiam no conhecimento existente ao detalhar como o ALD pode ser especificamente

otimizado para substratos complexos em 3D, contribuindo assim com novas informações para o campo estudado.

### 3.6.2 Filmes finos de ALD TiO<sub>2</sub>

Os filmes finos de TiO<sub>2</sub> são obtidos a partir do precursor metálico TiCl<sub>4</sub> (conforme explicado na Figura 7), o qual é largamente utilizado devido a sua volatilidade, estabilidade térmica, baixo custo e por reagir na superfície de substratos de forma rápida e assim, atingindo rapidamente a saturação e garantindo uma taxa de deposição satisfatória (Gu *et al.*, 2005).

As reações que ocorrem no reator para a obtenção dos filmes de TiO<sub>2</sub> não são nada simples, mas em geral, uma forma simplificada de explicar é por meio da reação ideal que consiste: na 1<sup>o</sup> Meia-reação com entrada do precursor TiCl<sub>4</sub> no reator e este é adsorvido pela superfície do substrato por meio da reação dos grupos hidroxila (responsáveis pela reação ser auto limitada) e, como resultado, produz como subproduto o ácido clorídrico (HCl) que junto com moléculas excedentes de TiCl<sub>4</sub> são removidos para fora do reator durante o processo de purga (gás N<sub>2</sub>). A 2<sup>o</sup> Meia-reação se inicia com a entrada do precursor ligante (vapor de água - H<sub>2</sub>O) que reage com os oxigênios da superfície (resultado da 1<sup>o</sup> meia-reação) e como subproduto temos novamente HCl que junto com as moléculas excedentes de H<sub>2</sub>O são removidos para fora do reator durante o processo de purga (gás N<sub>2</sub>) (Ritala *et al.*, 1993).

O processo de crescimento por ciclo e cristalização do filme de TiO<sub>2</sub> depende do tipo de substrato e da temperatura do processo, podendo ser obtido em 3 principais formas que são a anatase, a rutila e a broquite, porém somente as duas primeiras são mais facilmente sintetizadas e em temperaturas inferiores a 200°C o filme de TiO<sub>2</sub> é amorfo (Chiappim *et al.*, 2020; Pessoa *et al.*, 2015).

Os filmes finos de TiO<sub>2</sub> possuem natureza atóxica, fotoestabilidade a longo prazo, baixo custo, atividade fotocatalítica, estabilidade química, alto índice de refração e propriedades ópticas excepcionais permitindo sua aplicação como pigmentos em produtos cosméticos e em roupas. (Kim *et al.*, 2017; Lee, *et al.*, 2012; Puurunen, *et al.*, 2005; Shuang, *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2015; Yuan *et al.*, 2017; Zanaska *et al.*, 2019). Na área de pigmentos alguns trabalhos foram realizados com obtenção de diferentes colorações. A Tabela 2 apresenta trabalhos recentes relacionados a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>:

Tabela 2: Trabalhos publicados sobre TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a técnica ALD.

Tipo de material tratado com ALD	Autor
Obtenção de pigmentos nas cores roxo, azul, rosa e vermelho escuro após a aplicação de filmes de Ag/TiO <sub>2</sub> de diferentes espessuras sobre poliéster pela técnica de pulverização por magnetron.	(Yuan <i>et al.</i> , 2017)
Estudo do controle da espessura dos filmes de TiO <sub>2</sub> em fibras de carbono com obtenção de cores vibrantes e estruturais com excelente durabilidade mesmo após os testes de até 50 lavagens, com foco no campo de dispositivos ópticos, engenharia das cores, e tecidos à prova de radiação.	(Chen <i>et al.</i> , 2017)
Avaliação das propriedades de uma única camada e de multicamadas de TiO <sub>2</sub> em temperatura de 80°C sob uma chapa de aço, com diferentes índices de refração. Foi utilizado um programa de simulação óptica o qual indicou um revestimento de cor rosa altamente uniforme.	(Kim <i>et al.</i> , 2017)
Revestimentos de ZnO e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em tecidos de algodão e viscose mostraram via SEM e EDS a funcionalização da superfície e a distribuição uniforme dos óxidos. Estudos de citotoxicidade in vitro, destacaram os efeitos não tóxicos do Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em fibroblastos e queratinócitos humanos.	Popescu <i>et al.</i> , 2019
A fibra de seda recebeu um filme de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e TiO <sub>2</sub> e foi observado que a camada externa de TiO <sub>2</sub> atuou como um absorvente de ultravioleta o que confirmou a ausência de desbotamento do tecido após a exposição à luz U.V. por 60 minutos.	Yang <i>et al.</i> , 2019
Depositaram camadas múltiplas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e TiO <sub>2</sub> para obtenção de E-têxtil, obtendo cores como violeta, verde ou rosa apenas variando a espessura dos filmes. Os E-têxteis resistiram a soluções ácidas e básicas com modificações quase insignificantes em sua morfologia.	Khan <i>et al.</i> , 2020
Tecidos de fibra de carbono foram revestidos com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 320 ciclos, TiO <sub>2</sub> -FFA 142 ciclos e Ti <sub>x</sub> PO <sub>y</sub> 360 ciclos obtendo revestimentos uniformes, com camadas independentes. O resultado por EDS confirmou a composição elementar esperada a cada amostra e o TGA revelou que a primeira camada aumenta a temperatura de início de oxidação.	Dill <i>et al.</i> , 2021
A aplicação via ALD de filme de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com apenas 1 ciclo teve a capacidade de modificar as fibras de folhas de papel, obtendo rápida molhabilidade, ou seja, passou de hidrofílico para “superhidrofóbico”.	Yi le <i>et al.</i> , 2021
ALD foi utilizado para funcionalizar fibras de carbono melhorando as propriedades funcionais, como a cor, durabilidade em ambientes adversos e resistência ao fogo	Luo <i>et al.</i> , 2023

### 3.7 Recobrimento de Barreira Ambiental - Proteção Térmica

Os revestimentos de barreira ambiental (Environmental Barrier Coating EBCs) são utilizados para proteger as superfícies de substratos contra danos químicos e físicos em condições ambientais adversas. Oferecem vantagens como peso reduzido, melhor desempenho, maior resistência mecânica e à corrosão, são quimicamente estáveis à altas temperaturas (1100 a 1500°C) e permite o aumento da vida útil do material. (Abdul-aziz *et al.*, 2012; Appleby *et al.*, 2015; Arai *et al.*, 2019; Harder *et al.*, 2020; Nguyen *et al.*, 2016; Sullivan *et al.*, 2019).

Para garantir esse desempenho, é essencial que os EBCs sejam compatíveis com o substrato conforme observado por (Moldovan *et al.*, 2004). Geralmente esses revestimentos são compostos por multicamadas com funções específicas, variando em espessuras que podem variar de 125µm até 525 µm, dependendo do método de processamento, aplicação, microestrutura e da durabilidade (Abdul-Aziz *et al.*, 2012). A obtenção dos EBCs mais comuns incluem a pulverização à plasma e a deposição por vapor químico (CVD), como mencionado por (Hoskins *et al.*, 2019), mas, que enfrentam desafios como limitações da geometria do material (principalmente os 3D) ou falhas técnicas durante a deposição, o que resulta em filmes não uniformes, com fissuras e formação de poros.

### 3.8 Plasma Spray: Tochas e Jatos de Plasma

Tochas de plasma são dispositivos utilizados para estabilizar uma descarga elétrica com fluxo de gás que converte energia elétrica em energia térmica, podendo ser usadas para obtenção de plasmas térmicos com aplicações em resíduos sólidos ou radioativos e em obtenção de gás natural e biogás (Surov *et al.*, 2017).

Jatos de plasma são utilizados na indústria e na área de pesquisa em variadas aplicações como síntese de materiais, deposição por spray plasma, tratamento de resíduos e desenvolvimento de revestimentos que evitem a degradação de superfície de materiais (Praveen *et al.*, 2018). Assim, o spray de plasma apresenta-se apropriado para variadas aplicações tais como barreiras térmicas avançadas, resistência ao desgaste e proteção contra corrosão/oxidação (Björklund *et al.*, 2018). Na tecnologia de pulverização por plasma, um jato de plasma de alta temperatura aquece o precursor (por exemplo, um pó pulverizado) a um estado semi ou fundido que atinge a superfície do substrato em alta velocidade. Como a temperatura e o coeficiente de expansão térmica do jato e do substrato podem ser diferentes, pode ocorrer a transferência de

calor e o grau de expansão térmica e com isso ocorre a deformação do substrato, podendo ser maior ou menor dependendo desses dois fatores (Pang *et al.*, 2020).

A tocha de plasma térmico usada neste trabalho foi a tipo Tandem que é do tipo arco não transferido e opera com vazões de nitrogênio como gás de trabalho, temperaturas que podem variar entre 2000 a 6000K e se distingue das demais tochas convencionais por possuir o eixo de alinhamento do arco elétrico entre os eletrodos normal ao eixo longitudinal de expansão do jato de plasma, demais informações sobre este equipamento, como sistema de controle operacional e aquisição de dados, sistema de refrigeração e fornecimento de gases, fonte de potência elétrica e ignitor encontra-se em sigilo por patente (Caliari *et al.*, 2016; Miranda *et al.*, 2017).

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Obtenção e Preparo das Amostras

Para este trabalho foram utilizadas amostras de tecido de fibra de carbono cedidas por Commerce International Group Limited denominada "Carbonised Rayon Cloth - AMERITEX T-22r Echo" contendo um mínimo de 95% de carbono e um máximo de 5% de cinzas, a densidade do fio (também chamado de yarn) de 1,5/1,6 g/cc e diâmetro médio da fibra de 8,5  $\mu\text{m}$ . Antes de iniciar as deposições, todas as amostras foram cortadas em forma circular com diâmetro de 35 mm (Figura 8) e receberam um jato de gás  $\text{N}_2$  para limpeza e remoção de particulados.



Figura 8: Amostras do tecido de fibra de carbono cortadas de forma circular.

### 4.2 Deposição dos Filmes Finos de $\text{TiO}_x$ e $\text{Al}_x\text{O}_y$

Foi utilizado o equipamento da Beneq TFS-200 (Figura 9) cedido pelo Laboratório Nanotecplasma da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP). Para a obtenção dos filmes finos de  $\text{TiO}_x$  e também de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  foram utilizados os precursores metálicos Tetracloreto de Titânio -  $\text{TiCl}_4$  (Sigma-Aldrich) e também Trimetilalumínio - TMA,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Al}_2$  (Sigma-Aldrich) respectivamente, para o precursor ligante/oxidante foi utilizada a água deionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e para o gás de purga foi utilizado  $\text{N}_2$  de pureza de 99,999%. (White Martins). A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados para a obtenção dos filmes finos de  $\text{TiO}_x$  e de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  obtidas com base em condições ideais de tempo de ciclo de ALD investigadas em estudos anteriores (Chiappim *et al.*, 2015, 2016; Dias *et al.*, 2019, 2020; Pessoa *et al.*, 2017).

Os vapores dos três precursores foram transportados para a câmara de reação a partir de reservatórios externos e mantidos com temperatura de  $21^\circ\text{C}$ . A pressão do reator foi inferior a  $10^{-3}$  mbar e durante a deposição, a pressão do gás foi mantida em torno de 1,0 mbar, através da inserção de 300 sccm de  $\text{N}_2$ . Neste trabalho foi realizada variações de número de ciclos de 500

a 5000 (em etapas de 500 ciclos - com espessuras de filme estendendo-se até 500nm). As temperaturas dentro da câmara de reação foram mantidas em 100°C para o  $TiO_x$  e 200°C para o  $Al_xO_y$ .

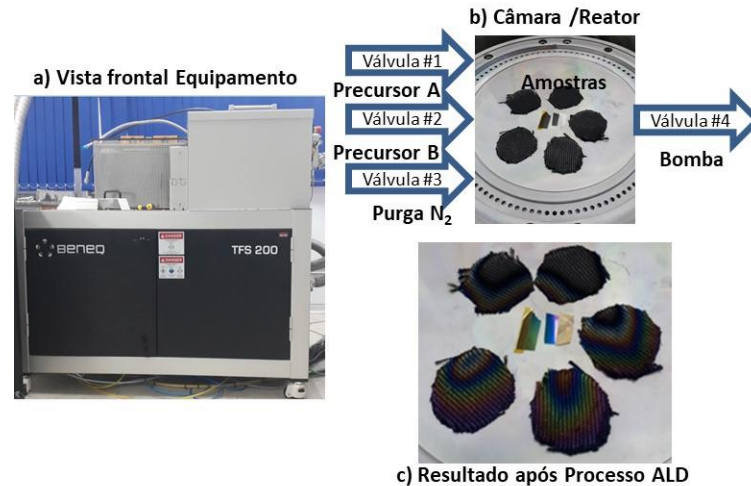


Figura 9: Equipamento da Beneq TFS-200, sendo: a) Vista frontal do reator, b) vista de dentro do reator com as amostras de CFF e Si(100) antes do processo de deposição e c) Resultado das amostras de CFF e Si(100) após o processo de deposição via ALD.

Tabela 3: Parâmetros utilizados para a produção de filmes finos de  $TiO_x$  e de  $Al_xO_y$

Precursor Metálico (s)		Pulso $N_2$ (s)	Precursor Ligante $H_2O$ (s)	Purga $N_2$ (s)
$TiCl_4$	0,25	2	0,25	2
$C_6H_{18}Al_2$	0,15	0,75	0,15	0,75

### 4.3 Aplicação de Tocha de Plasma Térmico

Foi utilizada uma tocha de plasma térmico com jato supersônico de 1440 m/s (Figura 10) para avaliar a proteção contra degradação oxidativa da fibra de carbono com e sem a aplicação de filme. A tocha de plasma de arco não transferida usada neste trabalho foi descrita anteriormente por Caliari *et al.*, 2016 e localizada no Instituto Tecnológico Aeroespacial (ITA). O porta amostra usado possui capacidade para até 8 amostras simultaneamente, com controle de rotação e monitoramento de temperatura por meio de um pirômetro de infravermelho (Miranda *et al.*, 2017). Neste trabalho a tocha de plasma operou com fluxos de  $N_2$  (gás de trabalho) de 250L/min, corrente de 100A e tensão de 340V. As amostras foram mantidas a uma

distância de 90 mm do bico da tocha de plasma, a temperatura da superfície das amostras foi monitorada ( $250^{\circ}\text{C}$ ) e a rotação da amostra foi ajustada para 80 rpm. Foi utilizado um pirômetro de infravermelho da marca RayTec (faixa de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $500^{\circ}\text{C}$ ) para monitoramento da temperatura das amostras durante os experimentos para manutenção da temperatura.

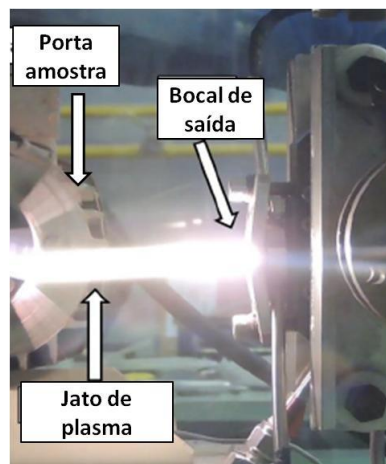


Figura 10: Imagem da tocha de plasma no momento em operação durante o teste oxidativo (Harsh environment) (Miranda *et al.*, 2017).

## 4.4 Caracterização das Amostras

### 4.4.1 Espessura dos Filmes

As espessuras dos filmes foram medidas usando um perfilômetro mecânico KLA Tencor P-7 (KLA, Califórnia, EUA) localizado no Instituto Tecnológico Aeroespacial (ITA). Para facilitar essas medições, foi criado um degrau em regiões específicas dos substratos de silício Si(100) usando fita Kapton. Essa abordagem foi essencial para determinar o crescimento por ciclo (GPC) do filme de CFFs.

### 4.4.2 Ganho Médio das Massas das Amostras de $\text{Al}_x\text{O}_y$

As massas dos substratos foram medidas antes e depois da deposição para determinar a massa dos filmes depositados. Para esse fim, uma balança analítica (Quimis, modelo Q-500L210C, Diadema, Brasil) foi utilizada. Essa medição teve como objetivo determinar o ganho médio de massa por ciclo de ALD. As amostras apresentavam uma massa inicial da ordem de  $1,0 \pm 0,1\text{g}$ .



#### **4.4.3 Morfologia e Composição elementar**

Para examinar a morfologia dos filmes, foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG-SEM) utilizando o equipamento FESEM Tescan Mira 3 FEG (Tescan Group, Kohoutovice, República Tcheca), em conjunto ao software Mira TC x64 operado em 5kV e aumento de imagens de até 10000 vezes acoplado com espectroscopia de Raio X de dispersão de Energia (EDS) AZtec 3.1. Foi operada a 5kV, volume de interação de varredura de 200x, intensidade do feixe de 13 e espectro de 15 e 15 mm de distância de trabalho, localizado no Laboratório Associado de Sensores (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

#### **4.4.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada - ATR-FTIR**

Para investigar as ligações químicas, foram realizadas medições infravermelhas em um espectrômetro de infravermelho ATR-FTIR PerkinElmer 400 (PerkinElmer, São Paulo, Brasil), localizado no Instituto Tecnológico Aeroespacial (ITA) e com uma resolução de  $2\text{cm}^{-1}$ . Cada espectro ATR foi registrado com a célula ATR em branco como fundo.

#### **4.4.5 Espectroscopia Raman**

Os detalhes estruturais dos filmes foram determinados por meio de espectroscopia Raman, que foi conduzido utilizando um sistema de microsonda Raman Horiba (Horiba, São Paulo, Brasil), modelo Evolution, equipado com laser de YAG (Cristal dopado com ítrio-alumínio-granada), com comprimento de onda de excitação no visível de 532 nm e potência do laser de aproximadamente 6 mW. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente na faixa de 100 a  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.4.6 Distribuição de Índice de Cromaticidade**

Para a avaliação colorimétrica, foi utilizado o equipamento espectrofotômetro DataColor 650 (Figura 11), que possui uma faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm, juntamente com o software DataColor Tools 1.0.2 (Datacolor, Barueri, Brasil), da empresa Golden Technology. A análise estrutural das cores foi conduzida com base na diferença de cores das amostras com filme de acordo com a escala de cores padrão da Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE), norma 1931, com atribuições para cada característica, como a leveza ( $L^*$ ), eixo para a cor vermelha "positivo" e para verde "negativo" ( $a^*$ ), eixo para a cor amarela

"positivo" e para azul "negativo" ( $b^*$ ) e por fim, para o branco que se posiciona no centro ( $a^*, b^*$ ) = (0,0) (Lee *et al.*, 2012).

O ângulo de incidência foi ajustado para  $10^\circ$  e foram feitas quatro leituras em cada amostra para obter um valor médio juntamente com seu desvio padrão. Para garantir uma avaliação abrangente, foram selecionados três pontos (extremamente baixa, média e alta área circular) para avaliar uniformidade de cor de forma eficaz. Todas as amostras foram posicionadas verticalmente no equipamento para fins de padronização.

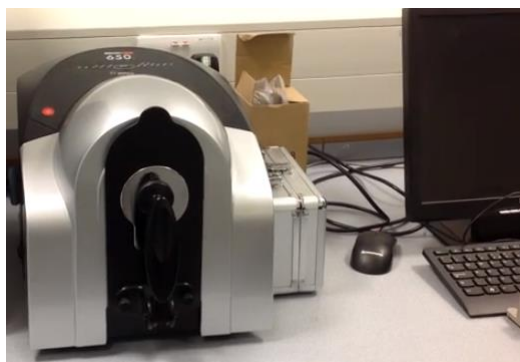


Figura 11: Imagem do equipamento DataColor 650 localizado na empresa Golden Technology.

#### 4.4.7 Análise de proteção contra degradação oxidativa: TGA e dTG

Um aspecto importante dos filmes aplicados em fibras de carbono é a proteção à oxidação em temperaturas elevadas, assim, para avaliar a degradação das amostras, tanto dos CFFs não revestidos quanto dos revestidos pela técnica ALD, foi utilizada a Análise Termogravimétrica (TGA) do Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) no ITA. Para o estudo de perda de massa foi utilizado o equipamento Netzsch STA 449-Jupiter. As amostras de 10 mg foram colocadas em cadinhos de alumina e submetidas a um aumento de temperatura controlada de 25 a  $900^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto e sob uma atmosfera de ar sintético com uma taxa de fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$  para garantir um ambiente oxidativo consistente.

#### 4.4.8 Difractometria de Raios-X

Para caracterizar e avaliar a existência ou não de estruturas cristalinas nos filmes depositados sobre as amostras de fibra de carbono, foi utilizado o equipamento PANalytical Empyrean de Difração de Raio-X com ângulo inicial e final de  $2\Theta$  ( $5$  a  $80^\circ$ ), taxa de varredura (tamanho do degrau) de 0,026, tempo de etapa 30s, radiação Cu- $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406\text{Å}$ ) com filtro de Ni, corrente de 40 mA e tensão de 40 mV.

#### **4.4.9 Ângulo de Contato**

As superfícies das amostras foram analisadas quanto a sua capacidade de absorver ou não água deionizada para avaliação das características hidrofóbicas ou hidrofílicas do material estudado. Desta forma, para a análise de molhabilidade foi utilizado o equipamento Ramé-Hart Instrument co. Automatic Tilting Base, com o software de aquisição de dados DROppimage Advanced v2.4 do Laboratório de Plasmas e Processos (LPP) no ITA.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Investigação do Aprimoramento do Tecido de Fibra de Carbono após a Aplicação dos Filmes de $\text{Al}_x\text{O}_y$ por ALD

O tópico 5.1 aborda sobre a obtenção e caracterização detalhada dos filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  depositados sobre o tecido de fibra de carbono utilizando a técnica de deposição por camada atômica. Foi obtido informações quantitativas e geometria tridimensional, proteção contra degradação oxidativa, avaliação morfológica, análise de curva termogravimétrica, efeitos de interferência óptica e hidrofobicidade, que se encontra descrito nos subitens abaixo.

#### 5.1.1 Crescimento por Ciclo: Crescimento de Filmes de $\text{Al}_x\text{O}_y$ por ALD: Análise Comparativa em Substratos de Silício e CFFs

A deposição de filmes finos de óxido metálico por ALD apresenta resultados variados em diferentes substratos, como demonstrado no trabalho em ALD  $\text{TiO}_2$  (Pessoa *et al.*, 2015). Essa observação se mantém verdadeira para o  $\text{Al}_x\text{O}_y$  depositado tanto no silício plano quanto nas amostras de CFFs. O Crescimento por ciclo (GPC) e o volume resultante do filme por ciclo nesses substratos oferecem contrastes esclarecedores devido às suas diferenças estruturais inerentes.

Determinar o GPC de filmes de ALD em substratos 3D (Nguyen *et al.*, 2022), como CFFs, não é direto. Portanto, foi conduzido a seguinte análise: A partir da Figura 12a, foi determinado o GPC do filme de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  depositado no substrato de Si(100). Da mesma forma, a partir da Figura 12b foi calculado o ganho médio de massa do filme de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  no substrato de CFF. Com base nesses resultados, foi determinado o volume de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  por ciclo para os filmes depositados em ambos os substratos como será discutido a seguir.

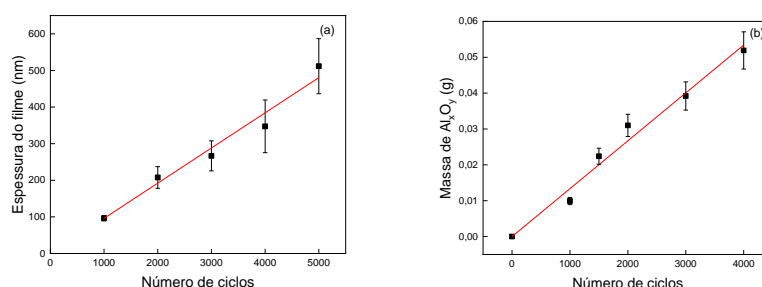


Figura 12: Análise do crescimento dos filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ : a) espessura do filme em função do número de ciclos da reação em um substrato de silício Si(100), e b) a massa do filme de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  após o processo de ALD. Em função dos ciclos de reação em um substrato de CFF.

Para o substrato de Si plano, o GPC de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  foi determinado aproximadamente como 0,096nm/ciclo. Considerando uma área do substrato de  $4 \times 4 \text{cm}^2$ , o volume calculado de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  depositado por ciclo foi de aproximadamente  $1,537 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{ciclo}$ . Este valor está de acordo com as expectativas para ALD em uma superfície lisa e bidimensional, onde a deposição é uniforme e limitada à área externa de superfície.

Por outro lado, as investigações com os CFFs revelaram um cenário diferente. O ganho médio de massa por ciclo de ALD foi encontrado em torno de  $1,335 \times 10^{-5} \text{g}/\text{ciclo}$  para amostras com uma massa inicial de aproximadamente 1,0 gramas, o que equivale a 0,0013%. Dada a densidade do  $\text{Al}_x\text{O}_y$  ( $3,11 \text{g}/\text{cm}^3$ ) (Rontu *et al.*, 2018), o volume calculado por ciclo mostra-se significativamente maior, aproximadamente  $4,292 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{ciclo}$ . Este aumento acentuado no volume por ciclo nos CFFs pode ser atribuído à sua estrutura tridimensional e porosa (Zhou *et al.*, 2019), que oferece uma área de superfície efetivamente maior para a deposição do filme de ALD. O processo ALD não apenas cobre as fibras externas, mas também permeia os espaços internos dentro da trama do tecido (Wilson *et al.*, 2005), levando a uma maior concentração de material por ciclo.

A comparação dos valores de volume por ciclo entre os substratos de silício e CFF destaca a influência da geometria do substrato na eficiência do ALD e no crescimento do filme. Enquanto o substrato de silício plano facilita uma deposição controlada e uniforme, a arquitetura complexa dos CFFs aumenta o volume de deposição devido à área superficial aumentada e à capacidade do ALD de penetrar na microestrutura do tecido. Essa penetração é caracterizada não apenas pelas reações de superfície típicas do ALD, mas também por adsorção física adicional devido à natureza micro-porosa dos CFFs. Em contraste, o crescimento no silício é principalmente baseado em quimissorção, resultando em propriedades de filmes e taxas de crescimento distintas. A natureza variável da superfície dos CFFs, caracterizada por sua estrutura fibrosa e porosa, permite interações mais complexas entre os precursores de ALD e o substrato, o que por sua vez, influencia a cinética de formação do filme.

### **5.1.2 Análise Morfológica (FESEM) e Composição Elementar (EDS) de CFF com Filmes de $\text{Al}_x\text{O}_y$**

A FESEM foi utilizada para avaliar as características morfológicas dos CFFs antes e depois da aplicação dos filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ . Esta análise foi realizada em uma variedade de ampliações para elucidar as alterações nas características da superfície em micro e nanoescala atribuídas ao processo ALD.

As imagens da amostra CFF não revestido apresentadas na Figura 13 serve como base para a comparação. Com uma ampliação de 100x (Figura 13a), foi observada a trama geral e macroestrutura das fibras, permitindo a visualização do agrupamento e arranjo das fibras individuais. A 10x (Figura 13b), a textura e uniformidade das superfícies das fibras tornam-se aparentes, revelando mínimas impurezas ou variações no diâmetro. Aumentando a ampliação para 50x (Figura 13c), são reveladas características texturais mais intrínsecas, incluindo variações morfológicas como grãos e sulcos ao longo das fibras (Dilsiz *et al.*, 1999; Ruan *et al.*, 2020). A maior ampliação, de 100kx (Figura 13d), ofereceu uma visão microscópica detalhada da superfície da fibra, destacando a pronunciada topografia e grãos nanoscópicos ao longo da superfície da fibra de carbono.

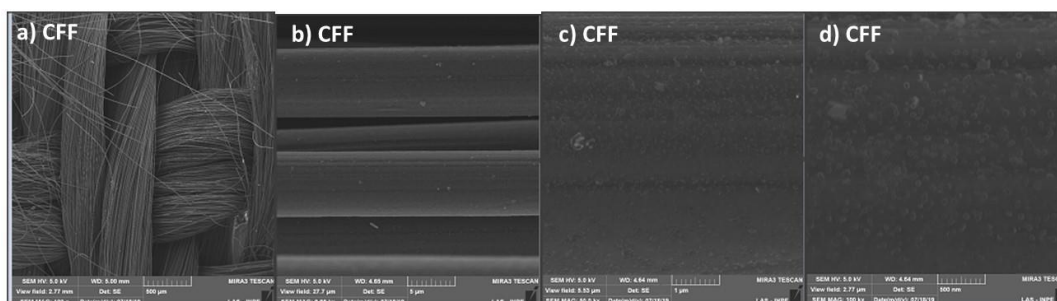


Figura 13: Imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) da amostra de CFF sem aplicação do filme a)100x, b) 10kx c) 50kx e d) 100kx.

Após o processo ALD, os CFFs revestidos com  $\text{Al}_x\text{O}_y$  foram avaliados sob várias ampliações para observar as transformações morfológicas graduais resultantes da aplicação do revestimento. A sequência de imagens obtidas em ampliações de 100x, 10kx, 50kx e 100kx na Figura 14 (a-t) apresenta a aplicação dos filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  sobre a superfície da fibra de carbono. Na ampliação de 100x, as fibras de carbono preservam sua estrutura geral e o aumento dos níveis de ampliação revelou a consistência do revestimento do filme de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  e a cobertura abrangente. Com 10kx, a suavidade e uniformidade do revestimento são aparentes, enquanto em ampliações mais altas de 50kx e 100kx, a textura granular torna-se mais pronunciada, destacando seu desenvolvimento em escala nanométrica.

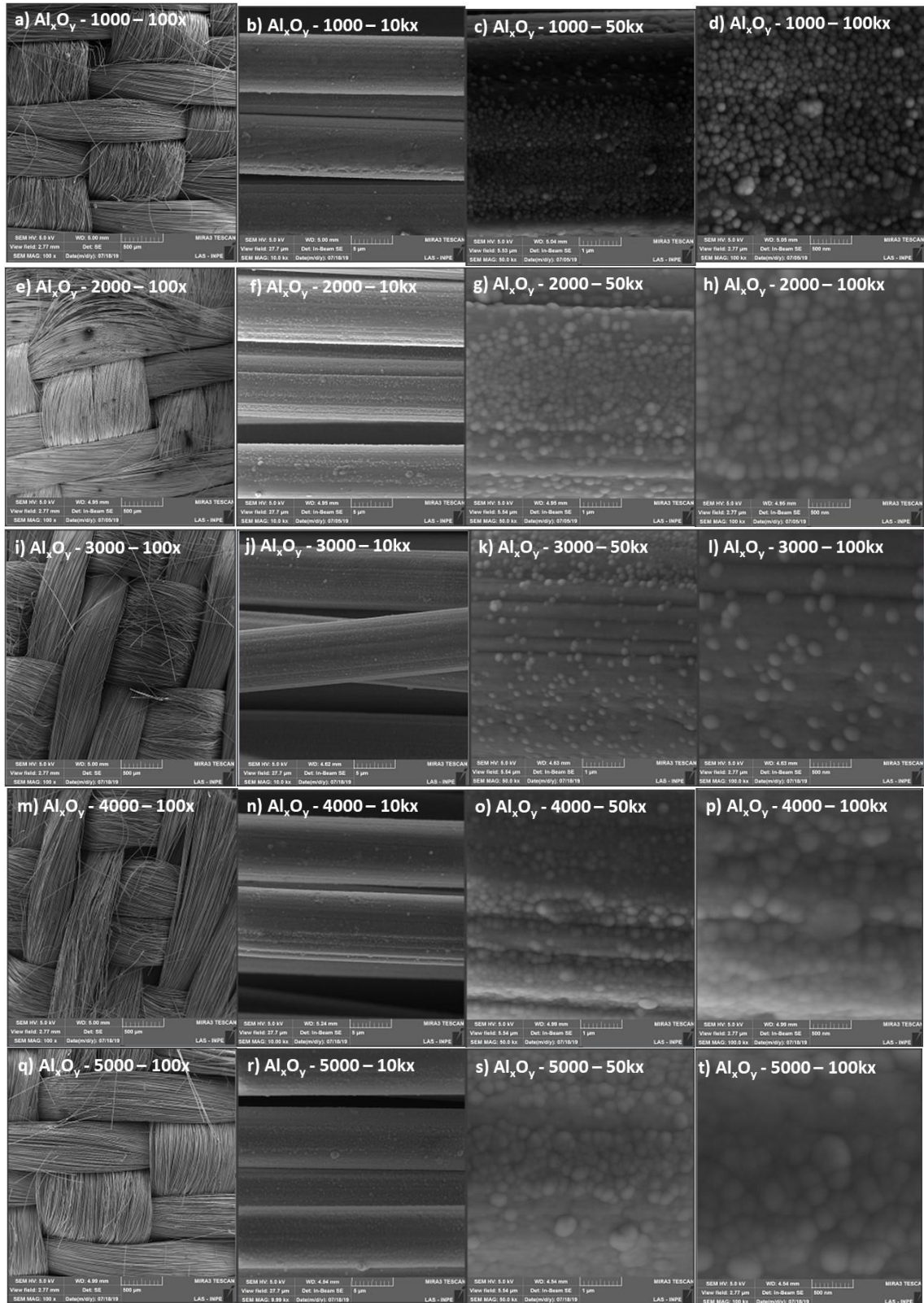


Figura 14: Imagens de FESEM dos filmes de  $Al_xO_y$  depositados por ALD ao longo de 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 ciclos. As imagens estão organizadas pelos níveis de ampliação pela seguinte forma: (a,e,i,m,q) a 100x, (b,f,j,n,r) a 10kx, (c,g,k,o,s) a 50kx e (d,h,l,p,t) a 100kx, correspondendo ao número de ciclos, respectivamente: (a-d) 1000 ciclos, (e-h) 2000 ciclos, (i-l) 3000 ciclos, (n-p) 4000 ciclos e (q-t) 5000 ciclos.



As imagens com ampliações de 50kx e 100kx revelam uma granularidade distinta que significa as etapas de crescimento dos filmes de  $Al_xO_y$  em CFFs e mostram a micrografia detalhada da morfologia desde núcleos dispersos até um filme denso, oferecendo uma compreensão visual da capacidade do processo ALD de controlar o crescimento do filme em substratos complexos.

Observações iniciais indicam que o filme de 1000 ciclos (Figura 14 a-d) segue a morfologia inicial do CFF, aumentando o tamanho dos grãos e reduzindo as ranhuras, uma vez que a técnica promove o crescimento uniforme ao longo de toda a superfície da fibra. O aumento dos grãos de  $Al_xO_y$  corresponde ao aumento na espessura do filme e na massa observada na Figura 12. Para o substrato plano de Si(100), esse aumento na espessura ocorre em uma taxa consistente de GPC (grow per cycle), alinhando-se com a deposição linear esperada em uma superfície bidimensional. No entanto, para os CFFs, o crescimento de volume por ciclo não é apenas uma função do aumento do tamanho dos grãos, mas também uma consequência da deposição que se estende para os interstícios tridimensionais da fibra.

Assim, podemos afirmar que com 1000 ciclos há a formação inicial de grãos de  $Al_xO_y$  que são esparsos e nucleiam principalmente as interseções das fibras, destacando como a morfologia do filme começa a se desviar das superfícies de fibra inicialmente não revestidas.

Foram obtidas imagens de FESEM do ponto onde os grãos individuais de  $Al_xO_y$  na superfície que iniciaram uma aproximação maior e a se fundirem, formando assim uma estrutura contínua. A textura granular, evidente no recobrimento de 2000 ciclos (Figura 13 e-f), destaca uma superfície com uma abrangência maior desses grãos fundidos, indicando uma transição de uma disposição de partículas discretas para uma morfologia granular do filme. A fase granular precede o estabelecimento de um filme totalmente contínuo, caracterizado por um diâmetro maior e distribuição mais homogênea de grãos, observados nos revestimentos de 4000 e 5000 ciclos.

Desta forma, o uso do FESEM foi empregado para avaliar as transformações morfológicas dos CFFs em várias etapas de progressão dos ciclos de ALD, 3000 (Figura 13 i-l), 4000 (Figura 13 m-p) e 5000 ciclos (Figura 13 q-t) e as seguintes observações detalhadas fornecem uma compreensão mais clara de como a morfologia do filme evolui em cada estágio.

Em 1000 ciclos, a formação inicial dos grãos de  $Al_xO_y$  é perceptível. Esses grãos são separados e nucleiam as interseções das fibras. Observações iniciais revelam que o filme segue a morfologia inicial dos CFFs, aumentando o tamanho dos grãos e reduzindo as ranhuras à medida que a técnica promove um crescimento uniforme em toda a superfície da fibra.



Com 2000 ciclos temos o crescimento dos grãos de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  e começam a coalescer, alterando significativamente a superfície ao cobrir mais a fibra e reduzir a visibilidade da textura da fibra subjacente. As imagens de FESEM permitiram visualizar o ponto onde os grãos individuais de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  começaram a se tocar e se fundir, formando uma estrutura contínua. A textura granular torna-se cada vez mais evidente, indicativa de uma transição de partículas discretas para uma morfologia de filme granular.

Aos 3000 ciclos observa-se que uma camada contínua e mais uniforme, com uma cobertura significativa sobre toda a estrutura da fibra. Isso marca uma transição e indica uma transformação substancial dos grãos discretos iniciais para um filme mais homogêneo.

Após 4000 ciclos, o revestimento de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  engrossa e começa a preencher os espaços entre as fibras, aumentando ainda mais a uniformidade do filme em todo o tecido. Esse aumento na granulosidade se correlaciona com o crescimento volumétrico observado no substrato CFF.

Por fim, com 5000 ciclos, a superfície exhibe um filme contínuo e mais poroso de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , encapsulando as fibras, representando uma transformação morfológica quase completa em comparação com o CFF não revestido. A fase granular precede o estabelecimento de um filme totalmente contínuo, caracterizado por um diâmetro maior e uma distribuição mais homogênea de grãos.

Além disso, as imagens de FESEM em ampliações de 50x e 100x após cada estágio fornecem evidências visuais da granularidade distinta o que sinaliza estágios de crescimento dos filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , e ilustrando a capacidade do processo ALD de controlar detalhadamente o crescimento do filme nos substratos complexos dos CFFs.

O aumento de massa do filme não é meramente o resultado do empilhamento de camadas, mas também do crescimento lateral dos grãos e da interconexão de grãos, um fenômeno que contribui para o maior volume por ciclo calculado para o substrato CFF em comparação ao substrato plano de Si(100). Isso se deve à natureza porosa e altamente rugosa dos CFFs, o que oferece um amplo conjunto de locais de nucleação, levando a um crescimento de filme tridimensional mais pronunciado. Esse processo duplo de crescimento linear e expansão volumétrica através da interconexão de grãos é facilitado pela microestrutura complexa dos CFFs, especialmente evidente em ciclos acima de 1000.

Desta forma, podemos afirmar que o processo de ALD demonstra habilmente a complexidade microestrutural e o aumento incremental da espessura do filme e da massa, como refletido visual e quantitativamente nas imagens de FESEM aqui apresentadas e nos dados de crescimento.

A Figura 15 apresenta uma análise do mapeamento EDS dos CFFs revestidos com  $\text{Al}_x\text{O}_y$  de 1000 e 3000 ciclos, pois, são fundamentais para ilustrar a composição elementar do filme fino formado pelo  $\text{Al}_x\text{O}_y$  e a uniformidade de deposição conferida pelo processo ALD sobre a superfície do substrato. Os mapas EDS após 1000 e 3000 ciclos de ALD mostram um aumento muito evidente na cobertura e uniformidade do revestimento e essa tendência sugere o mesmo com os demais ciclos, a técnica ALD continua a depositar camadas finas e conformais, melhorando a uniformidade do revestimento, o que é essencial para garantir que as propriedades aprimoradas dos CFFs sejam aplicadas de forma uniforme.

A Tabela 4 apresenta a análise da composição elementar obtida por EDS que delimita as mudanças graduais no percentual de peso (Wt%) de carbono (C), oxigênio (O) e alumínio (Al) tanto para o CFF sem revestimento quanto para os revestidos com  $\text{Al}_x\text{O}_y$  em seus variados ciclos.

Inicialmente, o CFF reflete sua constituição de carbono com um percentual de peso de 97,3% de carbono, com presença mínima de oxigênio. O início do processo ALD é marcado por mudança discernível na composição elementar. Com 1000 ciclos, há uma redução do teor de carbono para 69,7% e um aumento nos teores de oxigênio e alumínio para 18,3% e 12,0% respectivamente. Conforme o número de ciclos ALD aumenta, observamos a diminuição adicional no percentual de carbono e um aumento nos pesos de oxigênio e alumínio, sinalizando a construção progressiva da camada de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ . Notavelmente, com 5000 ciclos, a diminuição do carbono para 12,1% e o aumento do alumínio para 47,8% indicando uma deposição substancial de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ .

Tabela 4: Composição elementar obtida por EDS do CFF sem revestimento e dos CFFs revestidos com  $\text{Al}_x\text{O}_y$ . Os números de 1000 a 5000 são relativos ao número de ciclos de ALD.

Composição elementar (Wt%)			
	C	O	Al
CFF	97,3	2,7	0
1000	69,7	18,3	12
2000	40,0	31,7	28,3
3000	30,7	34,4	34,9
4000	20,1	38,6	41,3
5000	12,1	40,1	47,8

A relação Al/O em cada estágio do ciclo ALD é um indicador crítico de eficiência da reação ALD e da estequiometria de Al para O em 1:1,5. Desvio dessa relação ideal podem ser indicativos de diversos fenômenos no processo ALD. Um teor de oxigênio elevado em comparação com o alumínio pode sugerir um excesso de oxigênio no ambiente de reação, possivelmente devido a oxidação mais completa ou até mesmo à adsorção física de moléculas de oxigênio na superfície. Por outro lado, uma relação Al/O que favorece o alumínio poderia implicar em uma oxidação subestequiométrica, potencialmente resultando em um revestimento com excesso de alumínio ou uma reação incompleta do precursor alumínio.

Após 5000 ciclos, o equilíbrio estequiométrico esperado entre o alumínio e o oxigênio sugere um processo de revestimento de  $Al_xO_y$  formado e bem desenvolvido. No entanto, os dados mostram uma relação de peso Al/O que progride de 1:1,52 em 1000 ciclos para quase 1:0,84 em 5000 ciclos. Isso sugere que, à medida que o número de ciclos aumenta, o processo ALD pode estar depositando relativamente mais alumínio, possivelmente devido a uma saturação dos sítios de reação ou a uma mudança na cinética da reação, levando a uma divergência da estequiometria esperada.

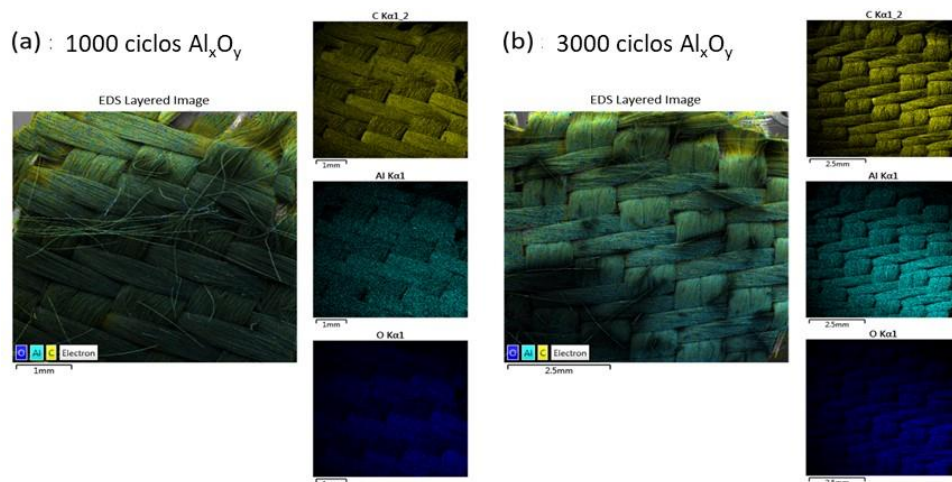


Figura 15: Mapeamento EDS das amostras de CFF revestidas com  $Al_xO_y$  para as condições: a) 1000 ciclos e b) 3000 ciclos.

### 5.1.3 Espectros FTIR

A Figura 16 apresenta os espectros FTIR para os CFFs não revestidos e os revestidos com o filme de  $Al_xO_y$  em diferentes estágios do processo ALD, de 1000 a 5000 ciclos. O espectro do CFF não revestido, representado na cor preta é a referência e exibe as menores porcentagens de transmitância e, portanto, a maior absorção em todo o espectro de número de

ondas medido. Isso sugere que os CFFs não revestidos absorvem mais radiação infravermelha, especialmente em bandas de números de onda específicas, em comparação com seus equivalentes revestidos com  $\text{Al}_x\text{O}_y$ .

Os perfis espectrais dos CFFs revestidos com  $\text{Al}_x\text{O}_y$  demonstram características distintas de absorção, com uma banda proeminente evidente de 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda corresponde às vibrações das ligações Al-O, essenciais para a estrutura molecular do óxido de alumínio. Notavelmente, a banda em aproximadamente 516  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associada aos modos vibracionais de Al-O nas unidades estruturais  $\text{AlO}_6$  (Gao *et al.*, 2019). A característica de absorção presente próximo a 668  $\text{cm}^{-1}$  está predominantemente ligada às vibrações de flexão das ligações O-Al-O (Chaves *et al.*, 2023). Além disso, os espectros mostram uma banda de absorção centrada na proximidade de 900  $\text{cm}^{-1}$  que é representativa das vibrações de estiramento simétrico Al-O (Toledo *et al.*, 2018).

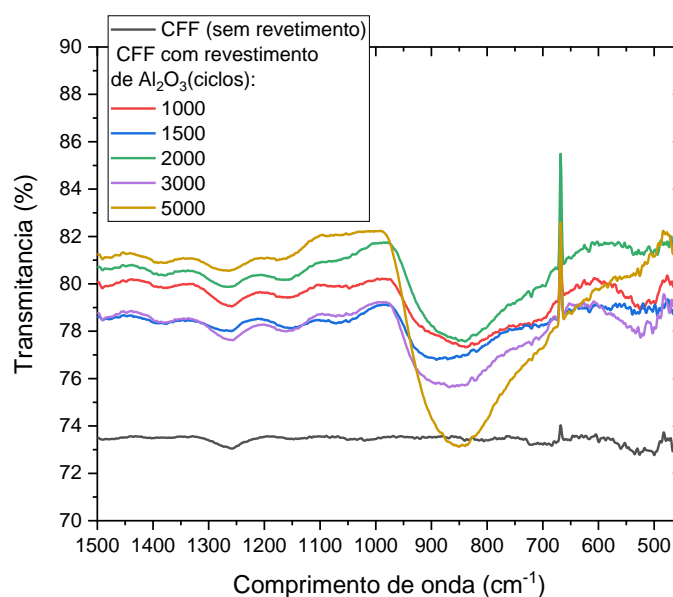


Figura 16: Espectros de FTIR das amostras de CFF sem revestimento e das revestidas com  $\text{Al}_x\text{O}_y$  para as faixas de número de ciclos de reação de 1000 a 5000 ciclos.

#### 5.1.4 Espectros Raman

A Figura 17 apresenta os espectros Raman do CFF não revestido e com o revestimento de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , submetidos aos ciclos de ALD de 1000 a 5000. A análise abrange uma faixa espectral de 50 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  revelando bandas características do CFF. Especificamente, a banda D, observada em aproximadamente 1337  $\text{cm}^{-1}$ , indicando estruturas de carbono desordenadas, enquanto a banda G, em torno de 1585  $\text{cm}^{-1}$ , está associada ao carbono gráfico geralmente

encontrado em formas cristalinas e está ligado a um modo de deformação duplamente degenerada (Bokoza *et al.*, 2015). Além disso, os espectros incluem a banda 2D próxima a 2700  $\text{cm}^{-1}$  e a banda D+G em torno de 2900  $\text{cm}^{-1}$ . A banda 2D é crucial para avaliar o potencial de estratificação de materiais semelhantes ao grafeno e a banda D+G sugere a ocorrência de interações relacionadas a defeitos dentro da matriz do carbono (Bokoza *et al.*, 2015).

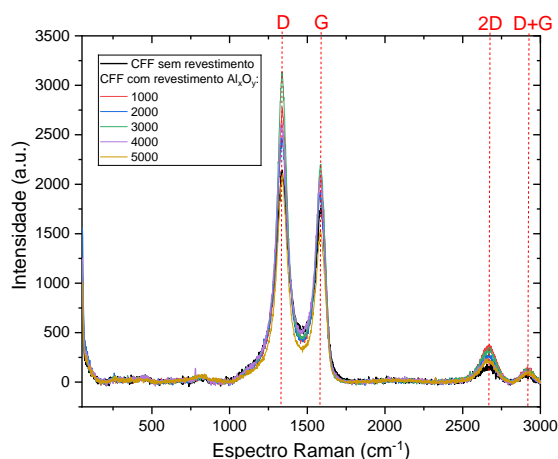


Figura 17: Espectros Raman do CFF não revestido e dos CFFs revestidos com filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  por ALD, para a faixa de número de ciclos de reação de 1000 a 5000 ciclos.

Apesar da aplicação do revestimento de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , esses picos característicos foram percebidos em todas as amostras tratadas indicando que o revestimento de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  permanece amorfo. Essa natureza amorfa do revestimento de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  está alinhada com o comportamento esperado do alumínio depositado por ALD sob as condições experimentais utilizadas (Chiappim *et al.*, 2016). A detecção consistente tanto das bandas 2D quanto da D+G juntamente com as bandas fundamentais D e G destaca o impacto mínimo do revestimento amorfo de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  na estrutura integral do substrato de carbono. A estabilidade desses recursos espectrais em diferentes ciclos de ALD destaca a eficácia do revestimento em aprimorar certas propriedades sem alterar a arquitetura central do carbono.

### 5.1.5 Transformações Cromáticas e Caracterização Óptica dos CFFs Revestidos com $\text{Al}_x\text{O}_y$

A Figura 18 exibe os valores de cromaticidade no espaço CIE LAb\* para CFFs revestidos com filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , revelando o impacto dos diferentes números de ciclos de ALD nas cores estruturais dos tecidos. A figura captura a transformação vibrante das cores dos CFFs em função do número de ciclos de ALD aplicados, com as cores variando de verde em 1000

ciclos para o vermelho em 2000 ciclos e 4000 ciclos, e depois, mudando para o azul em 3000 e 5000 ciclos. Essas cores são derivadas de valores de cromaticidade extraídos dos espectros de refletância com base em padrões estabelecidos pela Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) (Toledo *et al.*, 2018), fornecendo uma medida precisa das mudanças de cor induzidas pelo processo ALD.

O fenômeno de mudança de cor demonstrado nos CFFs é uma consequência direta das variações estruturais nas espessuras dos filmes de  $Al_xO_y$ , que alteram os efeitos de interferência da luz e, portanto, a aparência da cor (Luo *et al.*, 2023). Essa análise detalhada de cor destaca o potencial do ALD para ajustar finamente os atributos estéticos dos CFFs por meio de uma deposição controlada de filme, permitindo a personalização das cores dos tecidos para diversas aplicações, enquanto mantém a integridade estrutural do material e aprimora suas propriedades funcionais.

A Tabela 5 fornece um relato detalhado das propriedades ópticas das amostras de CFF revestidas com filmes de  $Al_xO_y$  através de diferentes números de ciclos de ALD. Os valores delta ( $\Delta$ ) indicam a diferença na luminosidade ( $L^*$ ), cromaticidade ( $c^*$ ) e ângulo de matiz ( $H^*$ ) em comparação com o CFF não revestido (aqui será chamado de padrão). Para a cromaticidade, indicada por  $\Delta c^*$ , valores positivos em todas as amostras demonstram um aumento na pureza da cor em comparação ao padrão. Notavelmente, as amostras submetidas a 3000 e 5000 ciclos apresentam a maior divergência do eixo central  $L^*$ , implicando uma mudança pronunciada na intensidade da cor. Em relação à luminosidade, todas as amostras exibiram valores positivos de  $\Delta L^*$ , significando uma aparência mais clara que o CFF escuro padrão. Esse efeito de clareamento é consistente com a introdução do revestimento de  $Al_xO_y$ , que influencia as propriedades de refletância do tecido. A diferença no ângulo de matiz,  $\Delta H^*$ , quantifica a mudança de matiz em comparação ao CFF padrão. As amostras com 2000 e 4000 ciclos permaneceram mais próximas do matiz do tecido não revestido, sugerindo uma alteração mínima na percepção da cor. Por outro lado, as amostras de 3000 e 5000 ciclos mostraram maior divergência no ângulo de matiz, indicando uma mudança de cor mais perceptível devido ao processo ALD.

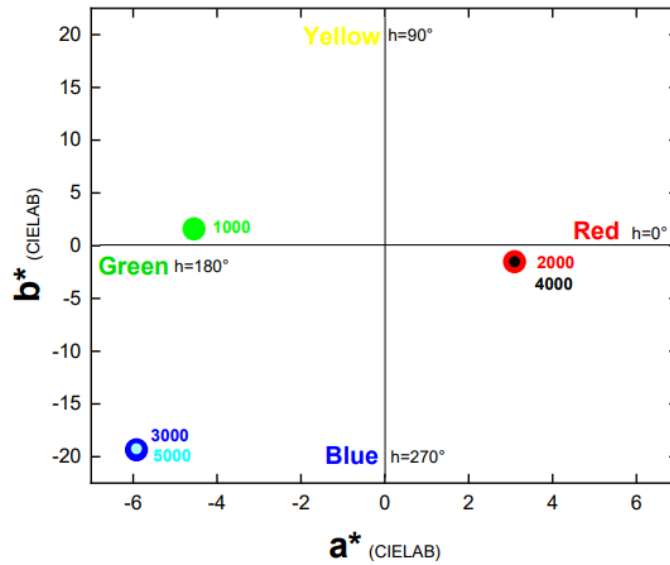


Figura 18: Valores de cromaticidade dos CFFs revestidos com filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  após diferentes números de ciclos de ALD, plotados no espaço de cor CIE Lab\*.

Tabela 5: Propriedades ópticas ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ,  $\Delta c^*$  e  $\Delta H^*$ ) das amostras de CFF revestidas com filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  para diferentes números de ciclos de reação.

Número de Ciclos ALD	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta c^*$	$\Delta H^*$
1000	112,2	108,3	91,5	103,0	102,7
2000	205,9	200,5	185,2	215,9	211,1
3000	280,6	381,3	376,1	310,4	270,1
4000	250,6	482,3	443,7	391,5	412,8
5000	500,0	514,8	511,4	503,7	501,5

O espectro de cores observado nos CFFs revestidos com  $\text{Al}_x\text{O}_y$  por meio do CIE Lab\* está intrinsicamente ligado às alterações na morfologia da superfície através da técnica ALD. A análise FESEM (Figuras. 13 e 14) revela que com mais ciclos de ALD, a granularidade e a homogeneidade do filme de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  aumentam, afetando a rugosidade do tecido e, conseqüentemente, suas interações ópticas. Um aumento nos ciclos traz um revestimento de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  mais espesso, alterando os padrões de interferência e causando mudanças de cor percebidas. Por exemplo, observar um deslocamento em direção ao espectro azul

frequentemente indica um aumento na espessura do revestimento de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ . Esse fenômeno é tipicamente associado aos revestimentos observados em contagens de ciclos de ALD mais altas, onde a análise FESEM revela uma distribuição de grãos mais uniformes e uma estrutura de filme mais densa. Por outro lado, uma tendência em direção ao espectro vermelho pode ser indicativa de filmes potencialmente mais finos ou que apresentam menos consistência na cobertura de grãos na superfície. Comparando com os resultados de Luo *et al.*, (2023), onde as cores observadas com o número de ciclos de ALD (500 a 3500) conseguiram a ordem: azul para 1500 ciclos, amarelo para 2000 ciclos, verde para 2500 e 3000 ciclos e por fim, vermelho para 3500 ciclos, há uma diferença perceptível na evolução da cor com a espessura do filme. No entanto, os autores não analisaram a espessura ou o ganho de massa do filme de  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , um fato que dificulta a comparação dos materiais com o objetivo de explicar as diferenças.

Por fim, o espectro de cores observados nos CFFs revestidos com  $\text{Al}_x\text{O}_y$  compartilha uma ligação conceitual com as cores estruturais dos sistemas de nanopartículas de outro descritos por Ma *et al.*, (2021), ou seja, o tamanho das partículas afeta profundamente o espalhamento e a absorção de luz, com partículas maiores exibindo o deslocamento nos picos de ressonância e um espalhamento mais forte, resultando em um espectro de cores observadas do vermelho ao roxo à medida que o tamanho das partículas aumenta. Assim como as cores no sistema de nanopartículas são moldadas por fatores como tamanho da partícula, fração de volume e espessura da camada, os tons vistos em tecidos revestidos com  $\text{Al}_x\text{O}_y$  resultam de alterações na granularidade e espessura do filme devido a ciclo de ALD variados. Esse paralelo destaca o princípio mais amplo de que as cores estruturais são profundamente influenciadas pela geometria do material e interações ópticas, seja em dispersões de nanopartículas ou em revestimentos de filmes finos.

### **5.1.6 Avaliação da Proteção Contra Degradação Térmica dos CFFs Revestidos com $\text{Al}_x\text{O}_y$**

A análise termogravimétrica (TGA) dos CFFs apresenta informações abrangentes sobre a proteção contra degradação oxidativa em temperaturas elevadas. A comparação inclui CFF não revestido e o CFF com as diferentes espessuras do filme de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  aplicadas pela técnica ALD. A Figura 19a revela que todas as amostras mantêm suas massas até aproximadamente 600°C, indicando uma considerável proteção. Isso sugere que os CFFs sozinhos apresentam uma resistência significativa à degradação oxidativa.



Em temperaturas superiores a 600°C, as curvas de TGA mostram uma divergência distinta, onde as amostras de CFF não revestidas demonstram uma perda de massa mais rápida em comparação com suas equivalentes revestidas com  $Al_xO_y$ . Esse fenômeno destaca as capacidades de proteção térmica dos revestimentos de  $Al_xO_y$  produzidos por ALD, conforme apresentado na Figura 19b. A figura destaca um aumento na temperatura de início de oxidação com o aumento do número de ciclos de ALD, fornecendo uma medida quantificável da eficácia dos revestimentos em aumentar a resistência à oxidação. Essas observações são consistentes com os resultados de Dill *et al.*, (2021) cuja pesquisa sobre fibras de carbono e carvão de silício revestidas por ALD mostrou que revestimentos multicamadas, incluindo alumina, híbrido de furfural álcool-titânia e fosfato de titânio, podem elevar significativamente a temperatura em que a oxidação da fibra começa. Importante ressaltar que destacaram a função crítica da camada de base de alumina na oferta de proteção térmica.

Além disso, o desempenho protetor desses revestimentos em temperaturas elevadas é respaldado pela maior retardância ao fogo detalhada no estudo de Luo *et al.*, (2023). Sua investigação revelou que os CFFs coloridos, quando expostos à chama direta de uma lâmpada de álcool por um período prolongado de 60 minutos, conseguiram manter sua integridade estrutural. Esse aprimoramento na resistência ao fogo complementa fortemente as descobertas deste estudo, enfatizando especialmente o papel dos revestimentos de  $Al_xO_y$  como uma barreira térmica robusta, que é notavelmente eficaz para amostras que passaram por 3000 ou mais ciclos de ALD. Juntas, essas pesquisas convergem para o benefício significativo dos revestimentos de  $Al_xO_y$  produzidos por ALD na isolamento térmico de CFF, destacando seu potencial para proteger materiais em condições de alta temperatura e oxidação.

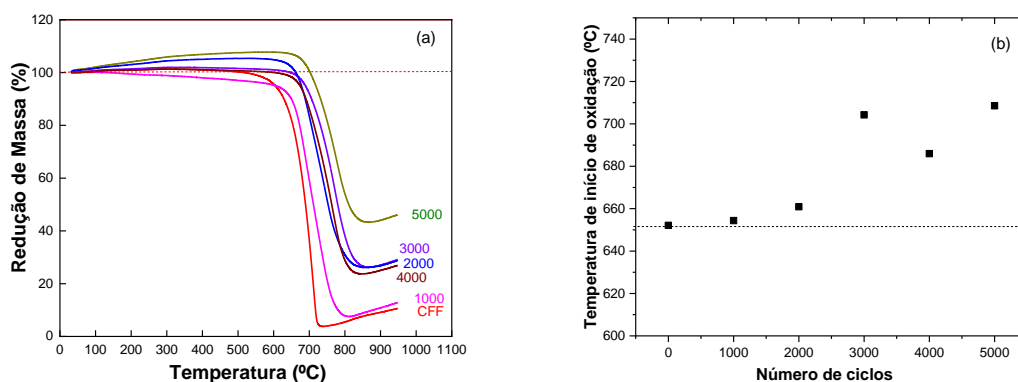


Figura 19: a) Curvas de TGA dos CFFs sem e com diferentes espessuras de filmes de  $Al_xO_y$  revestidos por ALD, conforme indicado nos ciclos de deposição. b) Variação da temperatura de início da oxidação em relação ao número de ciclos de ALD.

A análise microestrutural detalhada usando FESEM demonstrou que, à medida que o número de ciclos aumenta, as mudanças microestruturais nos revestimentos de  $Al_xO_y$  levam a uma proteção maior das fibras. Especificamente, à medida que os revestimentos se tornam mais espessos e uniformes em todo o tecido, a capacidade em resistir a degradação à oxidação melhora de forma mensurável. Essa mudança nas propriedades térmicas está diretamente ligada à evolução microestrutural, onde camadas mais densas e contínuas proporcionam melhor isolamento ao expor as amostras ao oxigênio e a alta temperatura.

A Figura 19a apresenta uma observação incomum onde amostras específicas, especialmente as 2000, 3000, e 5000 ciclos, exibem ganho de massa da temperatura ambiente até aproximadamente 650°C. Embora tais fenômenos sejam raros em análise de TGA, provavelmente indiquem processos como oxidação de  $Al_xO_y$  (Ren *et al.*, 2019) ou adsorção atmosférica. A oxidação de  $Al_xO_y$  nessas temperaturas pode levar à formação de óxidos mais densos e a estrutura porosa dos filmes de ALD mais espessos poderia adsorver gases atmosféricos, contribuindo ainda mais para o aumento de peso observado.

Em contraste, amostras com menos ciclos de ALD, como a de 1000 ciclos, não apresentou ganho de peso. Essa amostra provavelmente tem revestimentos mais fino com menos área de superfície disponível para adsorção de gases e menos material para sofrer oxidação significativa nas condições de TGA. Essa variação de comportamento destaca o papel das diferenças microestruturais nos revestimentos de ALD, influenciando sua resposta às condições térmicas. Apesar desses ganhos iniciais de massa, todas as amostras mostram redução significativa de massa em temperaturas elevadas, indicando que, eles não podem evitar a degradação do material indefinidamente. Estudos futuros serão realizados para entender melhor essa fenomenologia observada.

A atmosfera de ar sintético, a uma taxa de fluxo de 50 mL/min durante a TGA, provavelmente acelera a oxidação em altas temperaturas, o que os padrões de perda de massa corroboram. Esse ambiente reativo prova ser desafiador para a estabilidade do material, destacando a dinâmica complexa entre os revestimentos de ALD e os processos térmicos sob condições experimentais variáveis.

A análise termogravimétrica diferencial (dTG) da Figura 20 complementa essas descobertas ao examinar a taxa de decomposição térmica. Inicialmente, todas as curvas de dTG permaneceram próximas de zero, indicando mínima alteração de massa e, portanto, refletindo uma forte proteção contra degradação oxidativa em temperaturas mais baixas. À medida que a temperatura sobe, as curvas dTG se afastam dessa linha de base, marcando o início da

decomposição.

A amostra CFF (sem revestimento) apresenta um pico acentuado nas curvas de dTG, indicando uma perda rápida de massa devido à oxidação ou decomposição. Em contraste, as amostras revestidas com  $Al_xO_y$  demonstram picos que se deslocam incrementalmente para temperaturas mais elevadas à medida que os ciclos de ALD aumentam. Esse deslocamento é particularmente notável para a amostra de 5000 ciclos, indicando uma correlação entre o número de ciclos de ALD, a espessura do revestimento de ALD e o aumento resultante na proteção contra degradação oxidativa, resultando em um atraso desta degradação. Esse deslocamento sugere um aumento na temperatura de início da decomposição de aproximadamente 60-70°C, das fibras não revestidas para as amostras revestidas com o maior número de ciclos de ALD, conforme demonstrado por Dill et. al., 2021, onde as fibras revestidas com ALD mostraram uma temperatura de início de oxidação aumentada a partir de uma única camada e apenas aumentos marginais com camadas adicionais.

Embora os dados de TGA tenham sugerido ganhos de massa atípicos, estes não aparecem como picos positivos nas curvas dTG, sugerindo que o ganho de massa observado pode ser um fator menor no processo de decomposição térmica, que é o foco da dTG.

No geral, as análises de TGA e dTG, em conjunto com as temperaturas de início de oxidação, apresentam uma trama consistente. Afirmando a eficácia dos revestimentos de  $Al_xO_y$  para a melhora da proteção contra degradação oxidativa do CFF, especialmente para aplicações em altas temperaturas que requerem uma proteção robusta. Esses resultados destacam o papel crítico do revestimento de  $Al_xO_y$  na melhoria das propriedades de proteção a degradação oxidativa do CFF, sendo a espessura do revestimento um fator essencial em sua eficácia.

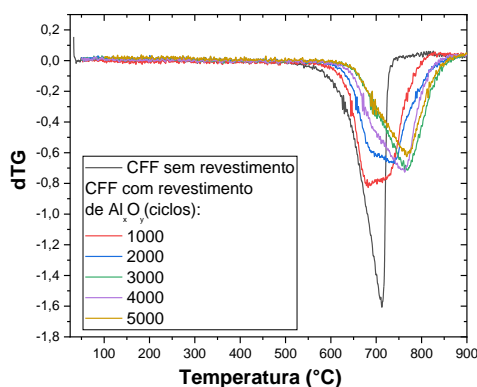


Figura 20: Curvas de primeira derivada (dTG) das amostras de CFFs sem e com diferentes espessuras de filmes de  $Al_xO_y$  revestidos por ALD, conforme indicado nos ciclos de deposição.

## 5.2 Investigação do Aprimoramento do Tecido de Fibra de Carbono após a Aplicação dos Filmes de TiO<sub>x</sub> por ALD e com a Aplicação de Jato de Plasma

O tópico 5.2 aborda sobre a obtenção e caracterização detalhada dos filmes de TiO<sub>x</sub> depositados sobre o tecido de fibra de carbono utilizando a técnica de deposição por camada atômica. Foi obtido informações qualitativas da morfologia de superfície e quantitativas, como da proteção contra degradação oxidativa, da curva termogravimétrica, efeitos de interferência óptica e de hidrofobicidade, para as amostras antes e após a exposição ao jato de plasma e se encontra descrito nos subitens abaixo.

### 5.2.1 Espectros Raman – Estudo do Comportamento dos CFFs sem e com Revestimentos de TiO<sub>x</sub>

Os espectros Raman foram utilizados para analisar as modificações da superfície e o grau de cristalinidade do carbono do CFF causados pela deposição dos filmes. As Figuras 21 apresentam os resultados do Raman Shift de 100 a 1000 cm<sup>-1</sup>, e os resultados da Figura 21a apresentam a fibra de carbono e fibra de carbono com filme de TiO<sub>x</sub> antes da aplicação do jato de plasma, o que sugere que os filmes depositados possuem natureza amorfa, devido a ausência de picos nessa região. Na Figura 21b, foram obtidos os espectros Raman tanto da área onde ocorreu a exposição ao jato de plasma quanto do avesso das amostras e foi percebida a mudança da fase amorfa para uma estrutura cristalina Anatase as quais apresentaram seis modos vibracionais do espectro Raman ativos, sendo A<sub>1g</sub> (529 cm<sup>-1</sup>), B<sub>1g</sub> (397 e 519 cm<sup>-1</sup>), E<sub>g</sub> (144, 190 e 636 cm<sup>-1</sup>) (Chiappim *et al.*, 2016). Desta forma, podemos afirmar que após as amostras serem expostas a um ambiente hostil, houve modificação em sua estrutura superficial tanto na parte superior, quanto na parte inferior (avesso) da amostra.

Para uma melhor avaliação dos filmes de TiO<sub>x</sub> nas amostras de CFF, a Figura 21c apresenta os deslocamentos dos picos ao que se refere ao pico 144 cm<sup>-1</sup> do TiO<sub>x</sub> na fase anatase (frente e verso das amostras) que indicam que após a exposição ao jato de plasma o filme de TiO<sub>x</sub> se tornou cristalino. A amostra de 500 ciclos foi a que houve um maior deslocamento em referência ao pico 144 cm<sup>-1</sup> (pico do TiO<sub>x</sub>), evidenciando que a exposição ao jato de plasma atuou como um ambiente hostil devido ser um filme de pouca espessura, já as amostras de 1500 e 3000 ciclos demonstram que quanto mais espesso o filme, mais fica evidenciado a cristalinidade relatada pelo pico Anatase (144). (Chiappim *et al.*, 2016). É importante destacar

que essas informações são um forte indicador da boa qualidade dos filmes depositados visto que a variação/deslocamento foi muito baixa.

### **5.2.1 a) Estudo do Comportamento das amostras CFF após a Deposição dos Filmes de $\text{TiO}_x$ em Diferentes Ciclos**

Os espectros Raman permitiram avaliar possíveis as modificações na superfície dos CFF causados pela deposição dos filmes de  $\text{TiO}_x$  em diferentes espessuras (ciclos) e uma avaliação da proteção em possível em ambiente hostil, após a exposição das amostras ao jato de plasma. O objetivo foi estudar através da razão das intensidades (ID/IG conhecido como R) e também a razão das áreas (ID/IA). Sabendo que à medida que a intensidade do espectro Raman aumenta, ocorre o aumento da desordem carbonácea da fibra de carbono por meio do deslocamento para a esquerda e o deslocamento para a direita indica uma estrutura ordenada grafítica (Tabela 1 em Anexo). Para isso foram feitas as deconvoluções dos picos D e G que são característicos de estruturas cristalinas com ligações entre átomos de carbono e são apresentados na Figura 22, a metodologia consiste em ajustar uma linha de base para cada espectro analisado e com a utilização da equação de Lorentz que descrevem os diferentes modos vibracionais que correspondem a ligações específicas relacionadas a um comportamento carbonáceo (mais desordenado) da cristalinidade (picos D, 2D, D" e D') ou mais grafítico (ordenado - pico G) para ajuste dos dados por meio da equação de Lorentz, onde também foram identificados os picos D" e D' que melhoraram os ajustes das convoluções para a obtenção dos resultados. Também foram identificados os picos 2D e D+G que indicam que possui uma desordem maior que uma unidade.

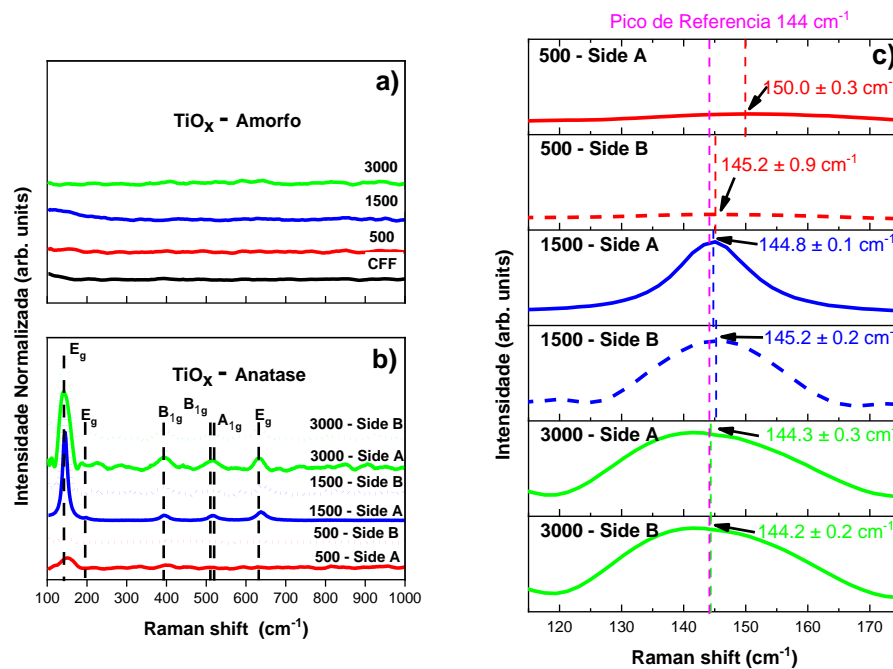


Figura 21: Espectro Raman do tecido de fibra de carbono e tecidos de fibra de carbono com filmes de  $\text{TiO}_x$  em diferentes ciclos deposições pela técnica ALD, a) antes da exposição ao jato de plasma, b) após a exposição ao jato de plasma (região entre 100 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) e c) área da parte superior exposta ao jato de plasma "Lado A" a parte inferior da amostra "Lado B" - lado do avesso (região entre  $115$  a  $175 \text{ cm}^{-1}$ ).

Os amplos picos característicos em aproximadamente  $1345$  e  $1597 \text{ cm}^{-1}$  são devido à banda D (carbono desordenado) e banda G (carbono gráfico), respectivamente, ou seja, em todas as amostras foi possível identificar o substrato de fibra de carbono mesmo após a deposição do filme.

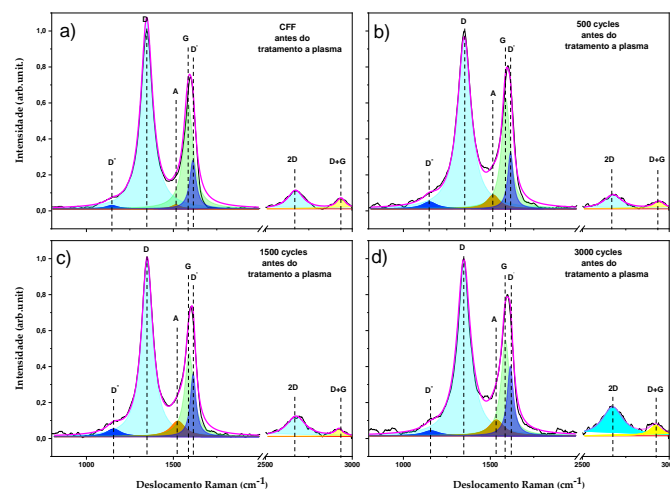


Figura 22: Espectro Raman dos filmes de  $\text{TiO}_x$  com suas respectivas convoluções para estudo das razões de densidade e de área.

A Tabela 2 (em anexo) apresenta os valores referentes ao grau de desordem nas estruturas carbonáceas (grau de grafitação), ou seja, quanto maior o valor da razão, maior será a desordem estrutural dos cristalitos de grafite na fibra de carbono. Esses dados foram obtidos após a utilização do modelo Lorentziano para ajuste dos espectros no pico da Figura 23a, a qual mostra um comportamento aproximadamente linear indicando um material menos gráfitico e mais desordenado, o qual se inicia com o CFF e os valores da razão  $I_D/I_G$  apresentam um decréscimo e mostra que essa diminuição levou ao aumento da intensidade do pico A (área sobre a curva do pico A) demonstrado na Figura 23b, ou seja, há uma diminuição da desordem conforme a espessura (número de ciclos) do filme vai aumentando. O mesmo foi feito para a relação de intensidade de pico A e G ( $I_A/I_G$ ) que corresponde à proporção de estruturas carbonáceas amorfas e informa a intensidade das estruturas amorfas (Figura 23b), indicando que conforme o número de ciclos do filme de  $TiO_x$  é aumentado, o número de desordem decai, ou seja, o CFF vai ficando mais amorfo.

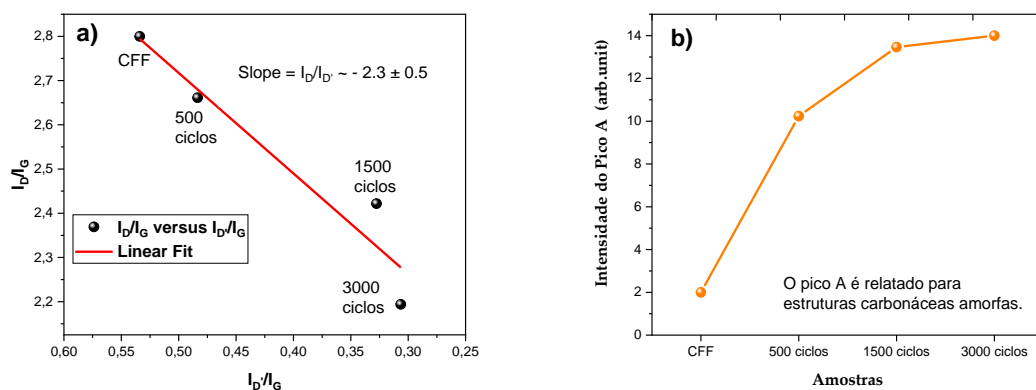


Figura 23: Análise do comportamento dos filmes de  $TiO_x$ , sendo a) Razão  $I_D/I_G$  versus  $I_D/I_G$  para avaliação da estrutura do carbono e b) intensidade dos picos da estrutura amorfa.

### 5.2.1 b) Estudo do Comportamento das Amostras CFF - Estrutura Cristalina - Lado A

A Figura 24 apresenta os espectros Raman para as amostras CFF e CFF com filme de  $TiO_x$  após a exposição ao jato de plasma com seus respectivos picos D e G e deconvoluções para o estudo do comportamento carbonáceo ou gráfitico de cada amostra por meio da equação de Lorentz, onde também foram identificados os picos D" e D' que melhoraram os ajustes das convoluções para a obtenção dos resultados. Também foram identificados os picos 2D e D+G que indicam que possui uma desordem maior que uma unidade.

Aqui também foram identificados os picos característicos em aproximadamente 1349 e 1603  $\text{cm}^{-1}$  referentes à banda D (carbono desordenado) e banda G (carbono grafítico), respectivamente, ou seja, em todas as amostras foi possível identificar o substrato de fibra de carbono mesmo após a deposição do filme e após a exposição ao jato de plasma

Os espectros Raman permitiram avaliar nível de desordem por oxidação que a fibra de carbono sofreu após a exposição ao jato de plasma, através da razão das intensidades ( $I_D/I_G$ ) e também ( $I_A/I_G$ ) que são apresentados na Figura 25. O decréscimo da razão  $I_D/I_G$  da Figura 25a mostra que essa diminuição levou ao aumento da intensidade do pico A na amostra de 1500 ciclos (área sobre a curva do pico A) por meio do aumento da espessura do filme de  $\text{TiO}_x$  (amostras de 3000 ciclos) houve uma barreira de proteção no tecido, o que levou a uma diminuição da amorfização do tecido que é apresentado na Figura 25b.

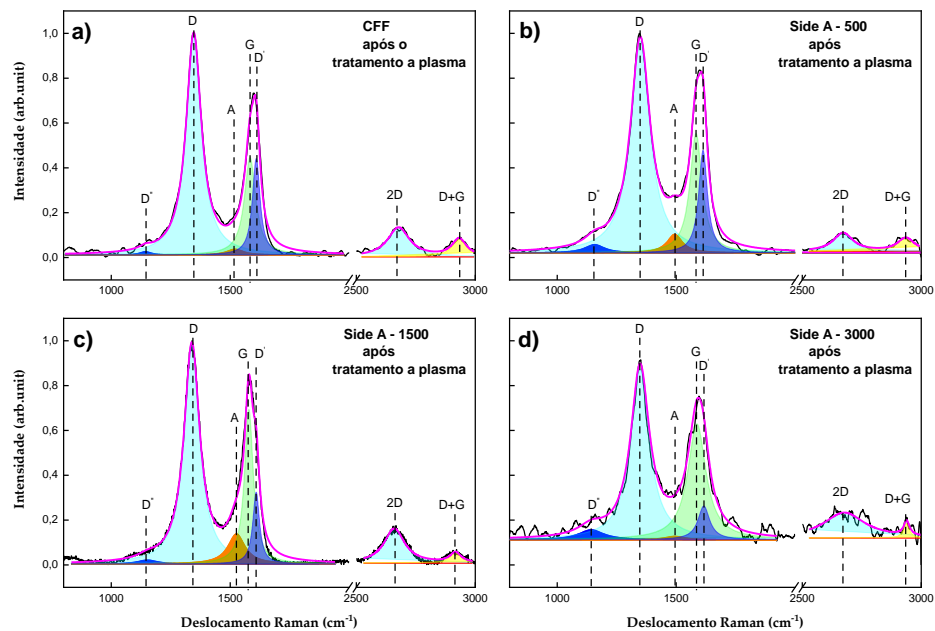


Figura 24: Espectro Raman dos filmes de  $\text{TiO}_x$  após exposição ao jato de plasma (Lado A - lado com contato direto ao plasma) com suas respectivas deconvoluções para estudo das razões de densidade e de área.

A Tabela 2 (em Anexo) apresenta os valores comparativos das amostras expostas ao jato de plasma (Lado A) e também de seu lado oposto/avesso (Lado B) referentes as posições dos picos, intensidades, altura meia largura (FWHM) e as razões ( $I_D/I_G$ ) e ( $I_A/I_G$ ). Assim foi possível obter o grau de desordem nas estruturas carbonáceas (grau de grafitação) das amostras, ou seja, quanto maior o valor da razão, maior será a desordem estrutural dos cristalitos de grafite na fibra de carbono. Esses dados foram obtidos após a utilização do modelo



Lorentziano para ajuste dos espectros no pico da Figura 24.

Esses dados foram obtidos após a utilização do modelo Lorentziano para ajuste dos espectros no pico da Figura 24a, a qual mostra um comportamento aproximadamente linear indicando um material menos grafitico e mais desordenado, o qual se inicia com o CFF e os valores da razão  $I_D/I_G$  vão decaindo, ou seja, há uma diminuição da desordem conforme a espessura (número de ciclos) do filme vai aumentando. O mesmo foi feito para a relação de intensidade de pico A e G ( $I_A/I_G$ ) que corresponde à proporção de estruturas carbonáceas amorfas e informa a intensidade das estruturas amorfas (Figura 24b), indicando que conforme o número de ciclos do filme de  $TiO_x$  é aumentado, o número de desordem decai, ou seja, o CFF vai ficando mais amorfo, já para a amostra de 3000 ciclos, devido a sua maior espessura, houve um efeito de proteção no tecido, o que fez reduzir em muito a intensidade do grau amorfo.

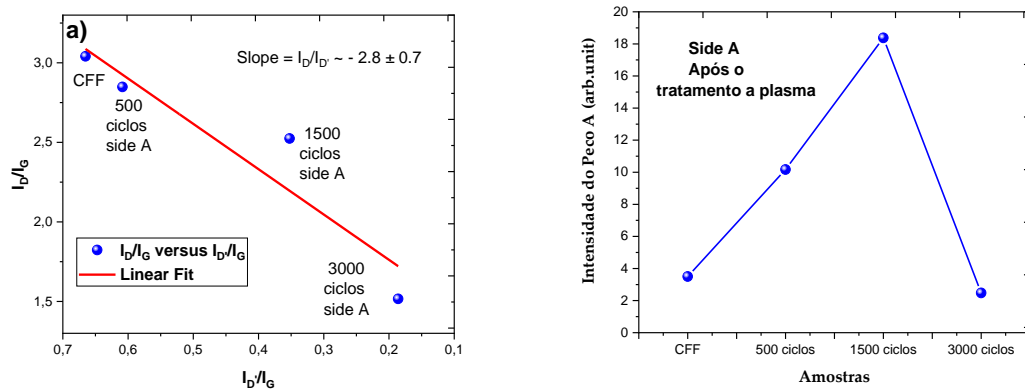


Figura 25: Análise do comportamento dos filmes de  $TiO_x$  após exposição ao jato de plasma, sendo: a) Razão  $I_D/I_G$  versus  $I_D'/I_G$  para avaliação da estrutura do carbono e b) intensidade dos picos da estrutura amorfa.

### 5.2.1 c) Estudo do Comportamento das Amostras CFF - Estrutura Cristalina - Lado B

Os espectros Raman permitiram avaliar também possíveis interações entre a superfície do avesso (Lado B) do CFF e os CFF com filmes de  $TiO_x$  em diferentes espessuras (ciclos) após a exposição ao jato de plasma para avaliar se houve processo de oxidação (avaliação da proteção das amostras em ambiente hostil, após a exposição das amostras ao jato de plasma pelo lado superior da amostra. A Figura 26 apresenta os espectros Raman com seus respectivos picos D e G e deconvoluções para o estudo do comportamento carbonáceo ou grafitico de cada amostra por meio da equação de Lorentz, onde também foram identificados os picos  $D''$  e  $D'$  que melhoraram os ajustes das convoluções para a obtenção dos resultados. Também foram

identificados os picos 2D e D+G que indicam que possui uma desordem maior que uma unidade.

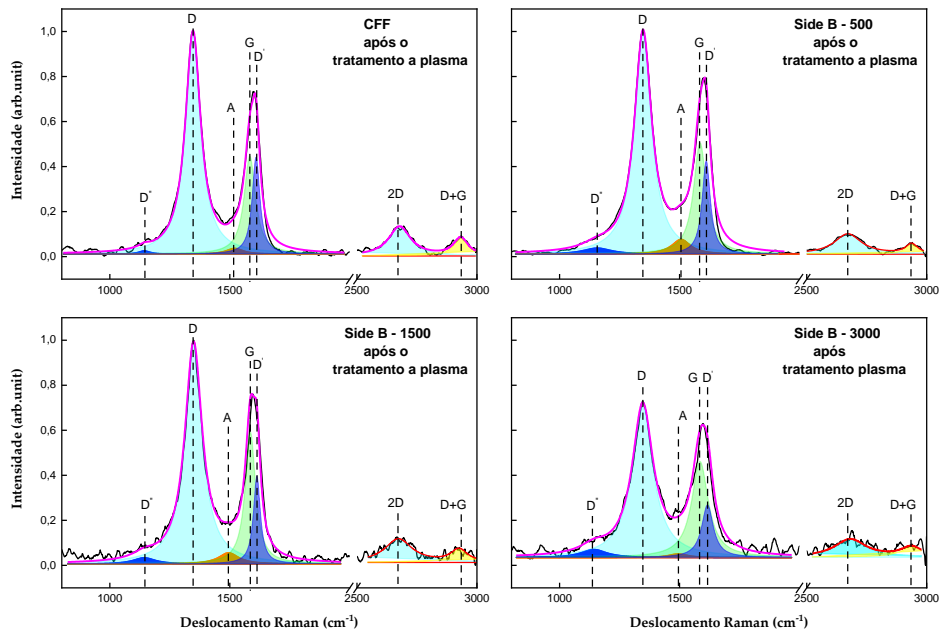


Figura 26: Espectro Raman dos filmes de TiO<sub>x</sub> após exposição ao jato de plasma (Lado B - lado que não teve contato direto com o plasma) com suas respectivas deconvoluções para estudo das razões de densidade e de área.

Aqui também foram identificados os picos característicos em aproximadamente 1351 e 1603  $\text{cm}^{-1}$  referentes à banda D (carbono desordenado) e banda G (carbono grafítico), respectivamente, ou seja, em todas as amostras foi possível identificar o substrato de fibra de carbono mesmo após a deposição do filme e após a exposição ao jato de plasma

Os espectros Raman permitiram avaliar nível de desordem por oxidação que a fibra de carbono sofreu mesmo não estando em contato direto com a exposição ao jato de plasma, foram obtidas a razão das intensidades (ID/IG) e também razão da área (IA/IG) que são apresentados na Figura 27. O decréscimo da razão ID/ID' apresentado na Figura 27a mostrando que essa diminuição levou ao aumento da intensidade do pico A na amostra de 500 ciclos (área sobre a curva do pico A) por meio do aumento da espessura do filme de TiO<sub>x</sub> (1500 e 3000 ciclos) e a exposição não direta ao jato de plasma atuou como uma barreira de proteção no tecido, que levou a uma diminuição da amorfização do tecido, como apresentado na Figura 27b.

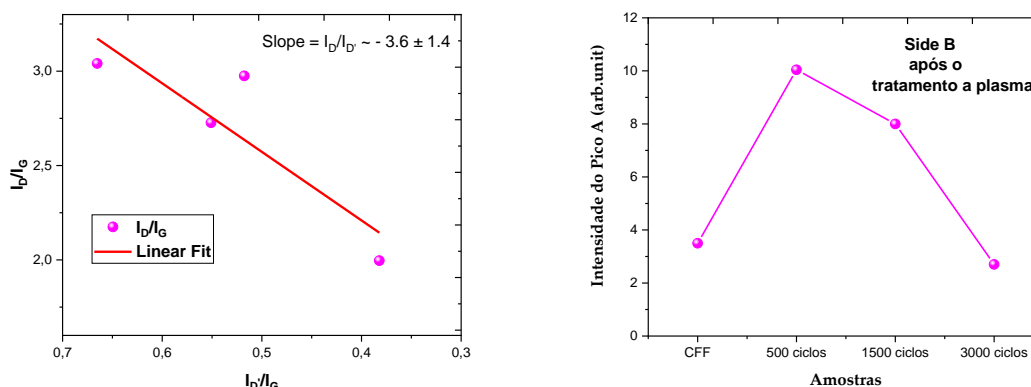


Figura 27: Análise do comportamento dos filmes de TiO<sub>x</sub> analisados pelo lado do avesso após exposição ao jato de plasma, sendo: a) Razão ID/IG versus ID/IG para avaliação da estrutura do carbono e b) intensidade dos picos da estrutura amorfa.

A Tabela 2 (em Anexo- apresentada em conjunto com Lado A) apresenta os valores comparativos das amostras expostas ao jato de plasma - Lado A e B para um comparativo de alterações referentes as posições dos picos, intensidades, altura meia largura (FWHM) e as razões (ID/IG) e (IA/IG), o qual foi percebido valores bem próximos. Foi obtido o grau de desordem nas estruturas carbonáceas (grau de grafitação) das amostras, ou seja, quanto maior o valor da razão, maior será a desordem estrutural dos cristalitos de grafite na fibra de carbono. Esses dados foram obtidos após a utilização do modelo Lorentziano para ajuste dos espectros no pico e assim, à medida que a intensidade do espectro Raman aumenta, aumenta a desordem da fibra de carbono estudada.

A caracterização de amostras por meio dos espectros Raman para identificação de estruturas químicas por meio do modo vibracional auxilia na compreensão dos resultados, como foi o caso do trabalho de (Eroglu *et al.*, 2020) que utilizaram o método sol-gel para obtenção de nanopós de TiO<sub>x</sub> para aplicação em baterias de enxofre e lítio (Li-S) seus resultados demonstraram o modo de vibração fundamental de titânio anatase com picos que corroboram em este trabalho. Um outro estudo utilizou-se da técnica ALD em baterias de íons de lítio (LIBs) de alta energia aplicando uma camada de TiO<sub>x</sub> de 3 nm, os resultados demonstraram um aumento da característica de intensidade do pico de vibração de anatase localizada em 145 cm<sup>-1</sup> e ao aumentar a espessura do filme foi possível identificar o pico em 520 cm<sup>-1</sup> com um alargamento gradual desta banda (Bai *et al.*, 2016) valor este muito próximo ao observado na deposição do CFF deste estudo.

Também utilizando-se de deposição de filmes de  $\text{TiO}_x$  em amostras de óxido de grafeno reduzido (rGO) este estudo obteve na região de baixa frequência quatro picos característicos em torno de 141, 392, 508 e 634 que foram atribuídos aos modos  $E_{g(1)}$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1g} + B_{1g}$  e  $E_{g(2)}$  no modo anatase pristine  $\text{TiO}_x$ , além dos dois modos vibracionais relacionados a banda D ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ ) e banda G ( $1587 \text{ cm}^{-1}$ ). Os autores calcularam a ID/IG obtendo o valor de 0,89 e afirmaram que o baixo valor obtido representou uma ligeira diminuição na densidade de defeitos e desordem estrutural da amostra (Ebrahimi *et al.*, 2018).

## 5.2.2 Raio X

A aquisição dos difratogramas das Figuras 28 e 29 permitiram a obtenção dos resultados e confirmar que sem a aplicação do jato de plasma as amostras não apresentaram picos aparentes do filme de titânio, apenas o pico (002) em aproximadamente  $25,6^\circ$  o qual sugere serem cristalitas altamente gráficas de materiais de carbono, valor muito próximo ao encontrado por (Sagues *et al.*, 2019) em  $26,7^\circ$  e explica que abaixo de  $1700^\circ\text{C}$  o grau de grafitação é fraco e assim as curvas e linhas de base indicam irregularidades e desordens para materiais de carbono. Posterior a aplicação do jato de plasma foram observados os picos com os planos (101) em  $25,35^\circ$ , (103) em  $37,65^\circ$ , (004) em  $37,75^\circ$ , (112) em  $38,54^\circ$ , (220) em  $47,94^\circ$ , (105) em  $53,70^\circ$ , (211) em  $55,20^\circ$  e (204) em  $62,54^\circ$  de anatase de  $\text{TiO}_2$  (Chiappim *et al.*, 2016; Ebrahimi *et al.*, 2018; Madhavi *et al.*, 2017).

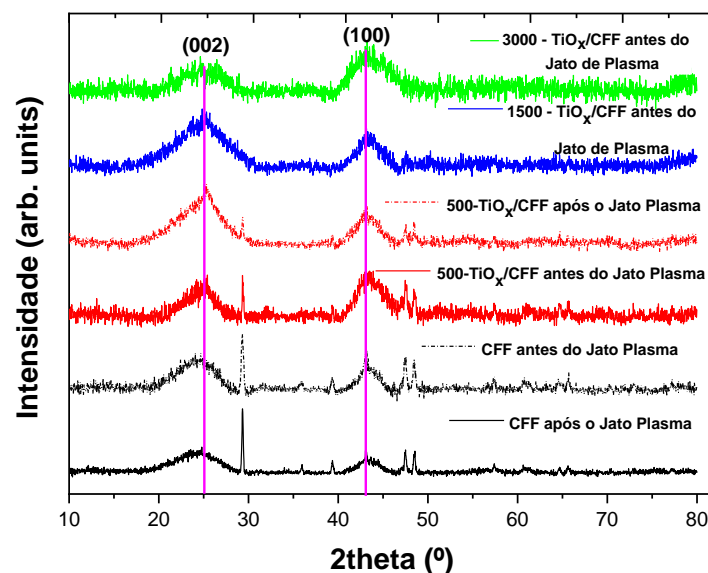


Figura 28: Difratoograma de Raios-X das amostras de filme de  $\text{TiO}_x$  antes e depois da exposição ao jato plasma.

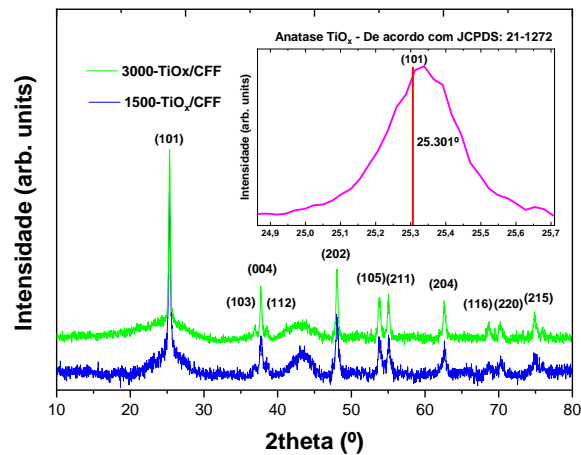


Figura 29: Difratoograma de Raios-X das amostras de filme de  $\text{TiO}_x$  com 1500 e 3000 ciclos.

### 5.2.3 Análise Morfológica (FESEM) e Composição Elementar (EDS) de CFF com Filmes de $\text{TiO}_x$

A FESEM foi utilizada para avaliar as características morfológicas dos CFFs antes e depois da aplicação dos filmes de  $\text{TiO}_x$ . Essa análise foi realizada em uma variedade de ampliações para elucidar as alterações nas características das superfícies em micro e nano escala atribuídas ao processo ALD. As imagens da amostra CFF foram discutidas na Figura 13 deste trabalho e também publicado em Dias *et al.*, (2024). Após o processo ALD, os CFFs revestidos com  $\text{TiO}_x$  foram avaliados sob várias ampliações para observar as transformações morfológicas graduais resultantes da aplicação dos revestimentos. A sequência de imagens obtidas em ampliações de 100x, 10kx, 50kx e 100kx (Figura 30) apresentam a aplicação dos filmes de  $\text{TiO}_x$  sobre a superfície da fibra de carbono. Na primeira ampliação (100x), embora as fibras de carbono preservem sua estrutura já vista neste trabalho, o aumento dos ciclos de deposição revelou a presença dos filmes de  $\text{TiO}_x$  com uma cobertura abrangente. Na ampliação de 10kx, a uniformidade do revestimento torna-se aparente e nas ampliações maiores de 50kx e 100kx, a textura granular dos CFFs tornam-se mais pronunciadas, destacando seu desenvolvimento em escala nanométrica.

Essas imagens com ampliações de 50kx e 100kx mostram uma granularidade distinta que é inerente das etapas de crescimento dos filmes de  $\text{TiO}_x$  nos CFFs e mostram a micrografia detalhada da morfologia desde núcleos dispersos (nos menores ciclos) até um filme denso, oferecendo uma compreensão visual da capacidade do processo ALD em controlar o crescimento do filme em substratos complexos como os CFFs.

A Tabela 6 apresenta os resultados de EDS para cada um dos elementos estudados e sendo assim, a amostra CFF indica a alta composição de carbono do tecido de fibra de carbono que também é composto por uma pequena quantidade de oxigênio e da mesma forma foi possível confirmar o aumento da massa (%) dos elementos titânio e oxigênio conforme foi feito o aumento do número de ciclos das amostras. Também foi percebida a presença elemento cloro que é um componente residual do processo da técnica ALD do precursor tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ).

A relação Ti/O em cada estágio do ciclo ALD é um indicador de eficiência da reação ocorrida e da estequiometria de Ti para O que aqui variou de 2:3 para o filme de 500 ciclos para aproximadamente 1:2 nos demais aumentos de ciclos e pode ser indicativo para diversos fenômenos no processo ALD. Um teor de oxigênio elevado em comparação ao Ti pode sugerir um excesso de oxigênio no ambiente de reação, que pode ser devido a oxidação mais completa ou até mesmo à adsorção física das moléculas de oxigênio na superfície. Por outro lado, a relação Ti/O que favoreceu o Ti na amostra de 500 ciclos poderia implicar em uma oxidação subestequiométrica, potencialmente resultando em uma reação incompleta do elemento titânio ou um revestimento com excesso de titânio.

O crescimento dos filmes pela técnica ALD segue uma taxa consistente de crescimento por ciclo, que, para substratos planos, resulta em uma deposição linear devido à sua superfície bidimensional. No entanto, nos CFFs, o crescimento volumétrico por ciclo não é apenas determinado pelo aumento do tamanho dos grãos, mas também pela deposição que se estende para os interstícios tridimensionais da fibra.

Tabela 6: Valores do peso em massa (%) dos elementos químicos que compõem a fibra de carbono e o filme de  $\text{TiO}_x$  e da razão Ti/O.

Amostra $\text{TiO}_x$ (ciclo)/(Wt%)	CFF	500	1000	1500	2000	3000
C	97,3	69,8	60,0	44,8	40,0	51,2
O	2,7	16,9	24,7	34,9	38,6	26,0
Ti		11,5	12,5	16,6	17,3	21,1
Cl		1,9	2,7	3,1	4,1	1,6
Ti/O		2:3	1:2	1:2	1: 2,23	1: 1,23

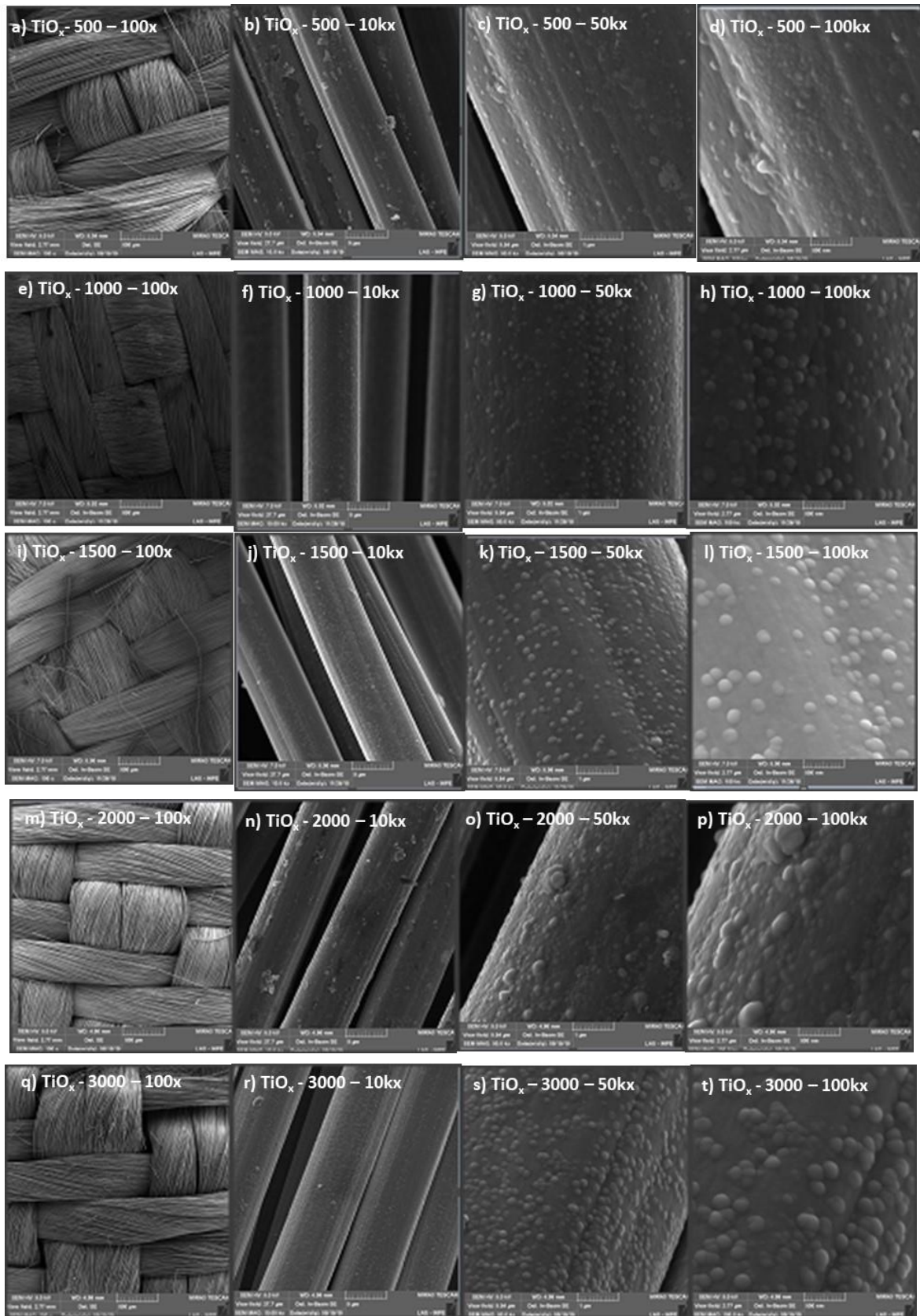


Figura 30: Imagens de FESEM dos filmes de TiO<sub>x</sub> depositados por ALD ao longo de 500, 1000, 1500, 2000 e 3000 ciclos. As imagens estão organizadas pelos níveis de ampliação pela seguinte forma: (a,e,i,m,q) a 100x, (b,f,j,n,r) a 10kx, (c,g,k,o,s) a 50kx e (d,h,l,p,t) a 100kx.



#### 5.2.4 Análise do Mapeamento de CFF sem e com Filmes de $\text{TiO}_x$

O mapeamento das amostras estudadas auxiliou no entendimento de como ocorreu a distribuição dos elementos químicos dos filmes de  $\text{TiO}_x$  por toda a extensão das fibras do tecido do CFF e como o aumento dos ciclos influenciou nessa distribuição para cada amostra.

A Figura 31 apresenta uma análise do mapeamento EDS dos CFFs revestidos com  $\text{TiO}_x$  de 500, 1500 e 3000 ciclos, pois são fundamentais para ilustrar a composição elemental do filme fino formado pelo  $\text{TiO}_x$  e a uniformidade de deposição conferida pelo processo ALD sobre a superfície do substrato. Assim, foi observado um aumento evidente na cobertura e uniformidade dos revestimentos e essa tendência sugere com os demais ciclos, a técnica ALD continua a depositar camadas finas e conformais, melhorando a uniformidade do revestimento, o que é essencial para garantir que as propriedades aprimoradas dos CFFs sejam aplicadas de forma uniforme.

A composição elemental obtida por EDS (Tabela 6) mostra as mudanças graduais no percentual de peso (Wt%) de carbono (C), oxigênio (O) e titânio (Ti) tanto para o CFF sem revestimento quanto para os revestidos com  $\text{TiO}_x$  em seus variados ciclos.



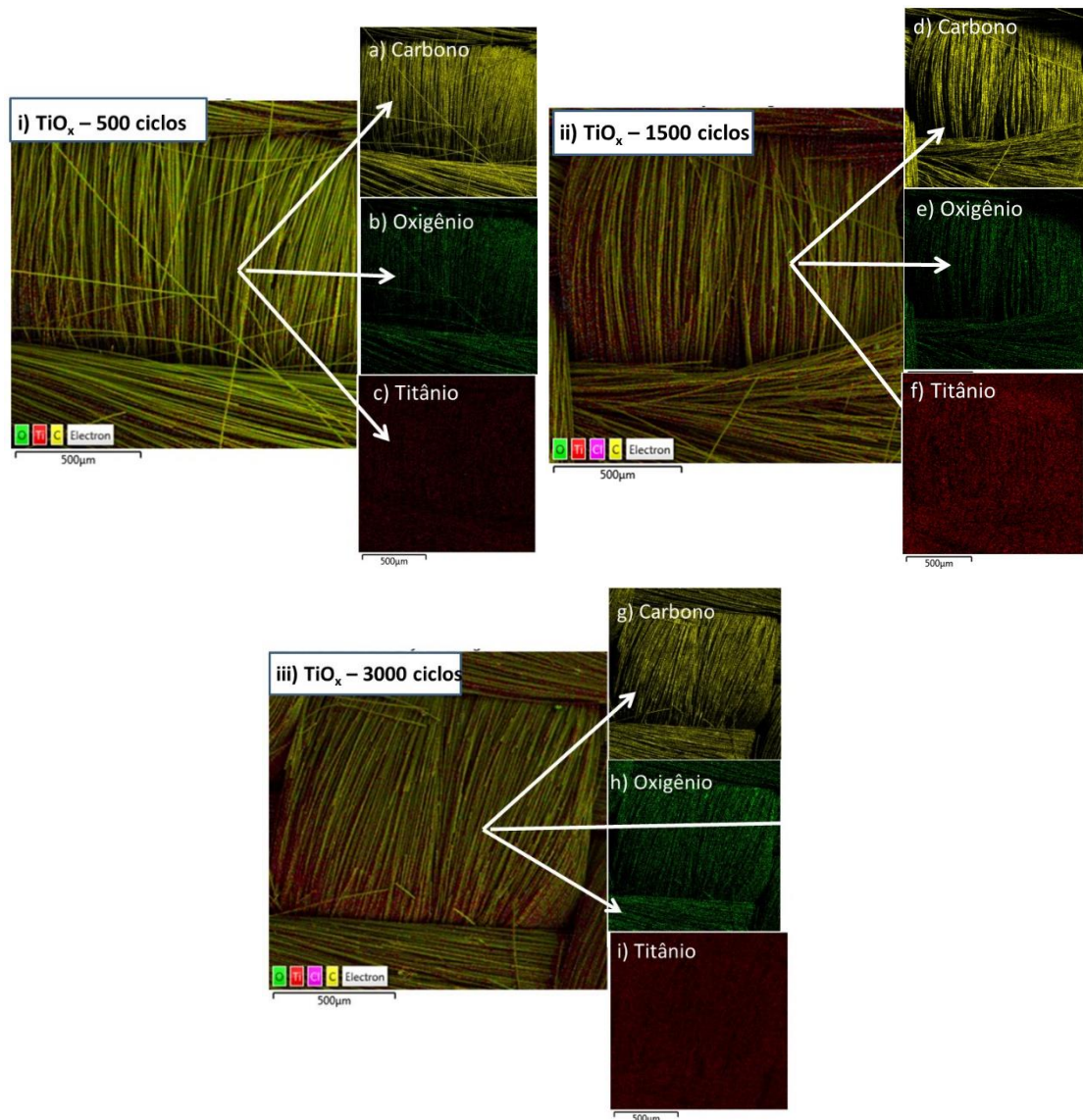


Figura 31: Mapeamentos da amostra de fibra de carbono com filme de  $\text{TiO}_x$  com: 500, 1500 e 3000 ciclos. As imagens estão organizadas por seus elementos químicos da seguinte forma:

Carbono (a,d,g), Oxigênio (b,e,h) e Titânio (c,f,i).

Inicialmente, o CFF apresenta sua constituição de carbono no percentual de 97,3 de carbono e presença mínima de oxigênio de 2,77. O início do processo ALD é marcado por mudança discernível na composição elementar. Com 500 ciclos, há uma redução no teor de carbono para 69,7 e um aumento nos teores de oxigênio e titânio para 11,5% e 16,8% respectivamente. Conforme o número de ciclos ALD aumenta, observamos a diminuição no percentual de carbono e um aumento nos pesos de oxigênio e titânio, sinalizando a construção progressiva da camada de  $\text{TiO}_x$ . Nas amostras de 1500 e 3000 ciclos, a diminuição de carbono apresentou os valores de 45,4% e 25,8% e o aumento do titânio para 34,9% e 51,4% respectivamente, indicando uma deposição substancial de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.2.5 Análise Morfológica (FESEM), Composição Elementar (EDS) e Mapeamento de CFF com Filmes de TiO<sub>x</sub> após Exposição ao Jato de Plasma

A FESEM foi utilizada novamente para a avaliação das características morfológicas dos CFFs (com e sem a aplicação de filmes de TiO<sub>x</sub>) após a exposição ao jato de plasma. Essa análise foi realizada em uma variedade de ampliações para elucidar as alterações nas características das superfícies em micro e nano escala atribuídas aos processos ALD e do jato de plasma. Após a exposição ao jato de plasma, as amostras foram avaliadas sob variadas aplicações para observar as transformações morfológicas graduais dos filmes de TiO<sub>x</sub> e seu comportamento como um revestimento de barreira ambiental (EBC). A sequência de imagens obtidas nas ampliações de 100x, 10kx, 50kx e 100kx (Figuras 32 e 33) apresentam os filmes de TiO<sub>x</sub> sobre a superfície da fibra de carbono.

As imagens da amostra CFF não revestida apresentada na Figura 32 serve como base para comparação. Com uma ampliação de 100x (Figura 32a), foi observada a trama geral e macroestrutura das fibras e comparando com a Figura 13, foi percebido que o agrupamento das fibras individuais perdeu seu arranjo e alinhamento. A Figura 32b (ampliação de 10x) mostra a textura e a permanência da uniformidade das superfícies das fibras e mantendo as mínimas impurezas ou variações no diâmetro. Ao comparar as Figuras 32c e 13c (aumentando ainda mais a ampliação para 50x), são percebidas diferenciações na superfície após a exposição ao jato de plasma, a morfologia que antes era de grãos e sulcos ao longo das fibras tornou-se mais compactado e com aparência de ressecamento.

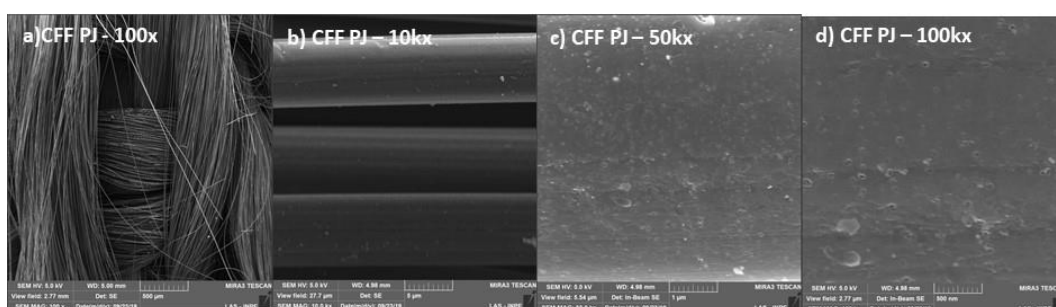


Figura 32: Imagem de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) da amostra de tecido de fibra de carbono (CFF) após exposição ao jato de plasma: a) 100x, b) 10kx c) 50kx e d) 100kx.

A maior ampliação, de 100kx (Figura 32d), ofereceu uma visão microscópica detalhada da superfície da fibra, destacando que a pronunciada topografia e os grãos nanoscópios que se encontram ao longo da superfície sofreram um ressecamento e tornaram-se mais compactados em comparação a Figura 13d.

A Figura 33 apresenta as imagens de FESEM para a amostra de 500 ciclos de  $\text{TiO}_x$  e comparando o antes e após a exposição ao jato de plasma, foi percebido que o agrupamento das fibras individuais perdeu menos seu arranjo e alinhamento. A ampliação de 100x de 500 ciclos mostra que a textura e a uniformidade das superfícies das fibras foram mantidas, porém, houve a visualização da presença de impurezas ao longo da fibra diâmetro, algo que podemos descrever como um leve descascamento do filme de  $\text{TiO}_x$  após a exposição ao jato de plasma, como se o revestimento estivesse sendo levemente retirado da amostra de CFF. As Figuras 33c e 33d mostram um filme muito compacto e bem diferente das amostras não expostas, indicando que o jato de plasma modificou a superfície do filme de  $\text{TiO}_x$  formando microbolhas bem definidas ao longo de toda a fibra. Podemos afirmar que o filme permaneceu depositado ao longo da fibra, pois ao comparar com as Figuras 13c e 13d, as imagens das morfologias são totalmente diferentes.

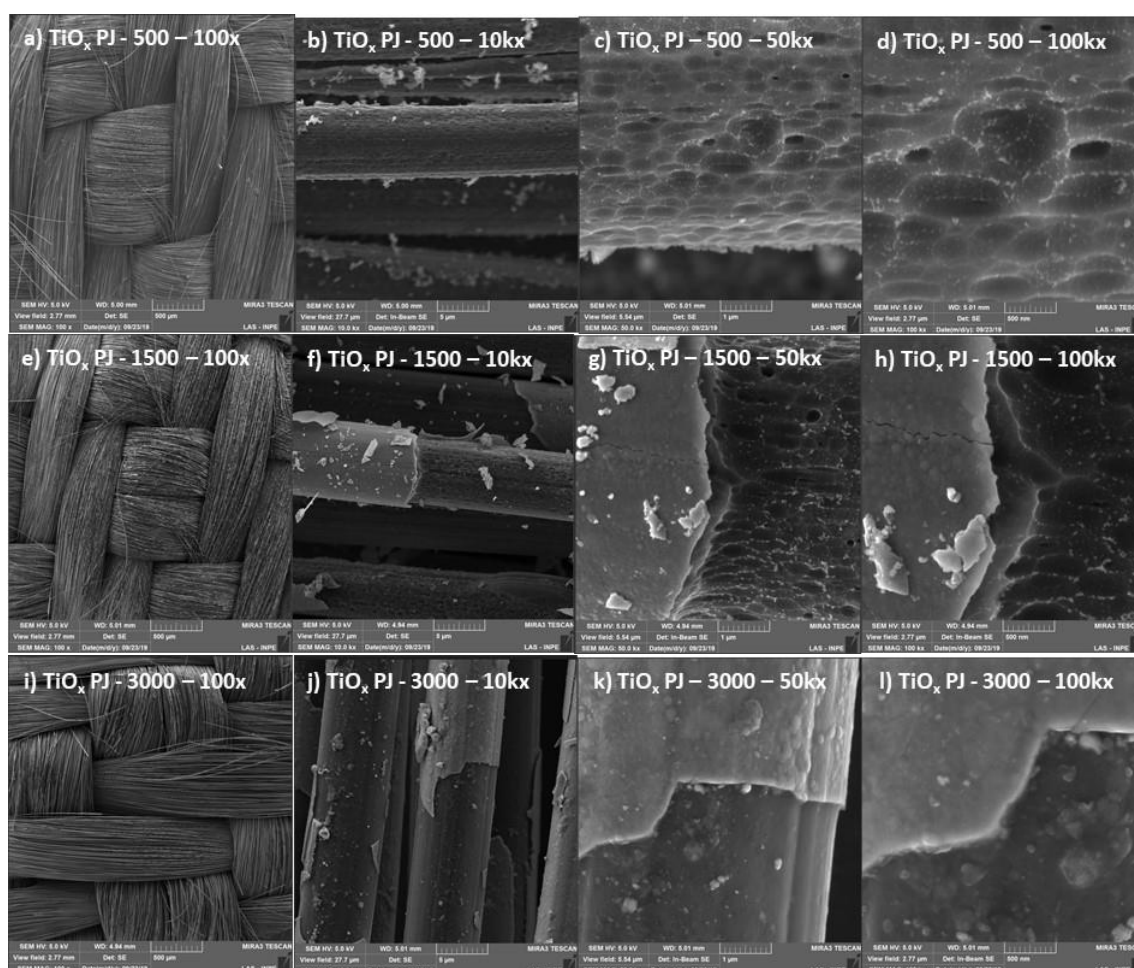


Figura 33: Imagens de FESEM dos filmes de  $\text{TiO}_x$  depositados por ALD após a exposição ao jato de plasma ao longo de 500, 1500 e 3000 ciclos. As imagens estão organizadas pelos níveis de ampliação pela seguinte forma: (a,e,i) a 100x, (b,f,j) a 10kx, (c,g,k) a 50kx e (d,h,l) a 100kx.

Ao comparar as amostras de 1500 ciclos de  $\text{TiO}_x$  de antes e após a exposição ao jato de plasma, foi percebido que o agrupamento das fibras individuais não perdeu seu arranjo e alinhamento. Porém, a Figura 33f mostrou que a exposição ao jato de plasma desencadeou um processo de desprendimento do filme de  $\text{TiO}_x$ , ao avaliar as imagens de maior aumento (Figuras 33g e 33h) podemos inferir que embora o filme com 1500 ciclos tenha se desprendido do CFF, ele não saiu em sua totalidade, permanecendo ainda um filme muito parecido às imagens de 500 ciclos.

A Figura 33(i-l) apresenta a análise da morfologia para a amostra de 3000 ciclos após a exposição ao jato de plasma. Podemos concluir que o aumento do número de ciclos de deposição por camada atômica realizou uma cobertura abrangente, porém, o aumento no volume do revestimento ao redor da fibra fez com que se tornasse vulnerável diante da exposição ao jato de plasma, mas que mesmo assim, manteve um filme protetor visível através da interconexão dos grãos. Embora a natureza porosa e rugosa do CFF oferte um amplo conjunto de locais de nucleação, levando ao crescimento de um filme tridimensional mais pronunciado, o mesmo quando exposto a tocha de plasma para simular um revestimento de barreira ambiental, mostrou-se mais eficiente com um número de ciclos baixo.

A Figura 34 apresenta uma análise do mapeamento EDS dos CFFs revestidos com  $\text{TiO}_x$  do CFF sem revestimento e dos seguintes ciclos: 500, 1500 e 3000. Esses ciclos escolhidos auxiliam para ilustrar a composição elemental dos filmes finos após a exposição ao jato de plasma e como a uniformidade da deposição conferida pelo processo ALD sobre a superfície do substrato manteve-se íntegra. Assim como os mapas de EDS antes da exposição mostram o aumento evidente na cobertura e uniformidade do revestimento, as amostras posteriormente expostas ao jato de plasma mantiveram a superfície preservada e a tendência do aumento de ciclos continua melhorando a uniformidade do revestimento e a proteção da fibra de carbono.

Tabela 7 apresenta a análise da composição elemental (Wt%) obtida por EDS que delimita as mudanças graduais no percentual de peso (Wt%) de carbono (C), oxigênio (O) e titânio (Ti) tanto para o CFF sem revestimento quanto para os revestidos com  $\text{TiO}_x$  em seus variados ciclos. Os resultados indicam que o filme fino de  $\text{TiO}_x$  permaneceu revestindo as fibras de carbono mesmo após a aplicação do jato de plasma, porém, percebe-se que houve um acúmulo de titânio nos extremos das fibras, ou seja, entre o entrelaçamento da trama do tecido indicando que pode ter ocorrido uma retirada do filme fino na parte central do feixe de fibras o que corrobora com os achados de FESEM.

A relação Ti/O para as três amostras estudadas mostra uma estequiometria de Ti para O de aproximadamente 2:1. Comparando os resultados da Tabela 6 (filmes de TiO<sub>x</sub> antes da exposição ao jato de plasma) e a Tabela 7 (após a exposição ao jato de plasma) foi percebido um aumento nos valores peso em massa (Wt%) e enquanto os valores do oxigênio diminuíram para todas as amostras após a exposição ao jato de plasma, houve um aumento nos valores de peso em massa para o titânio, permitindo compreender que o jato de plasma reagiu eliminando parte desse elemento.

Tabela 7: Valores do peso em massa (%) dos elementos químicos que compõem a fibra de carbono e o filme de TiO<sub>x</sub> em diferentes ciclos após aplicação de jato de plasma.

Amostra TiO <sub>x</sub> após plasma (ciclos)/(Wt%)				
	CFF	500	1500	3000
C	93,8	68,3	48,6	35,1
O	6,2	10,4	15,5	19,3
Ti		21,1	34,6	44,4
Cl			1,3	1,3
Ti/O		2:1	2:1	2:1



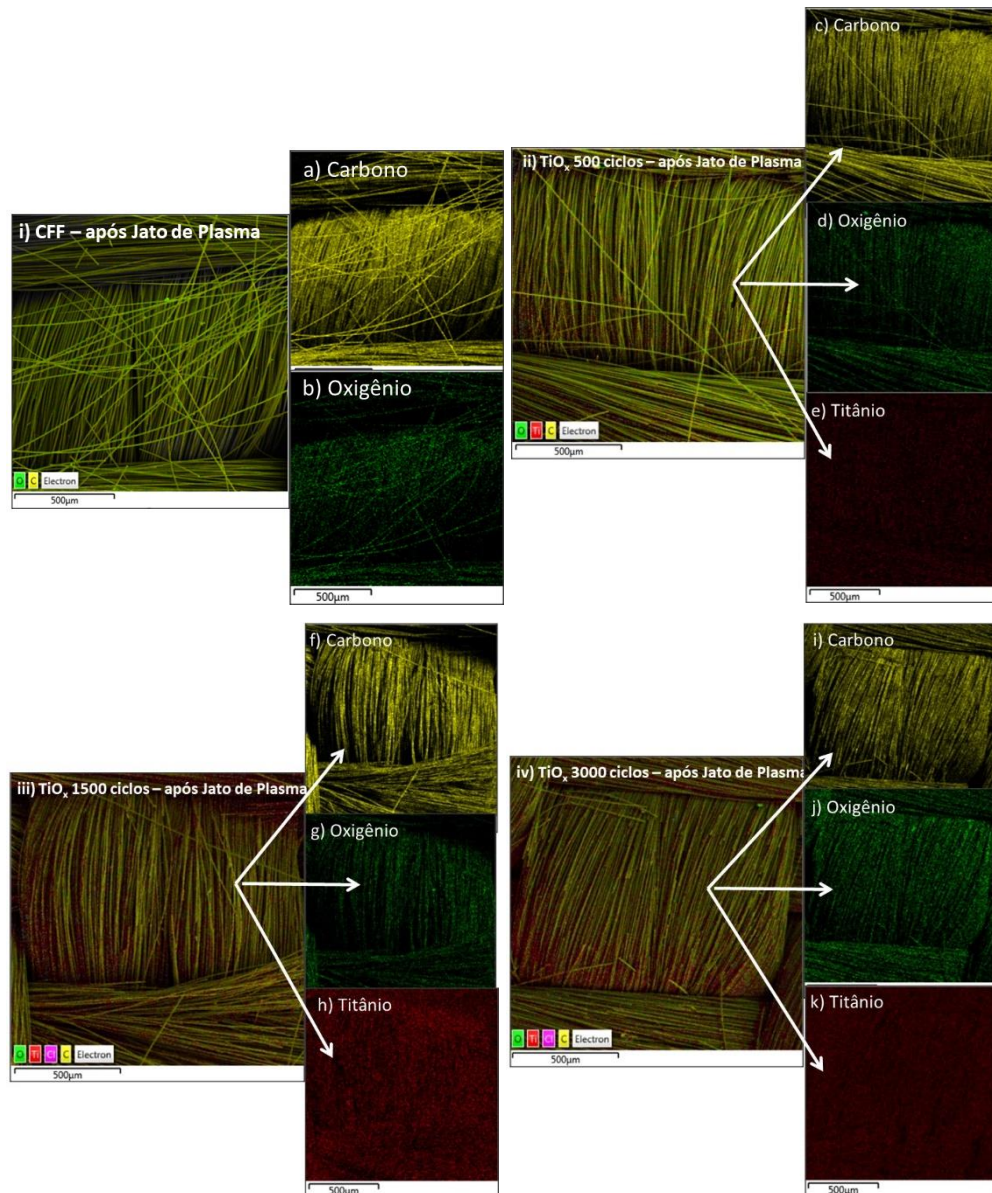


Figura 34: Mapeamentos da amostra de fibra de carbono com filme de  $TiO_x$  após exposição ao jato de plasma: CFF, 500, 1500 e 3000 ciclos. As imagens estão organizadas por seus elementos químicos da seguinte forma: Carbono (a,c,f,i), Oxigênio (b,d,g,j) e Titânio (e,h

### 5.2.6 Transformações Cromáticas e Caracterização Óptica dos CFFs Revestidos com $TiO_x$

A Figura 35 apresenta os valores de cromaticidade no espaço CIE Lab\* para os CFFs revestidos com filme de  $TiO_x$  em seus diferentes números de ciclos de ALD nas cores estruturais do tecido tanto da parte superior da amostra (que ficou para cima no processo de obtenção do filme) como da parte inferior (a que ficou em contato com o reator) com o intuito de saber se a coloração também ocorre na parte não exposta e também para as amostras

submetidas ao jato de plasma (500PJ, 1500PJ e 3000PJ – plasma jet). A figura capturou a transformação vibrante das cores dos CFFs em função do número de ciclos de ALD aplicados e a Tabela 8 apresenta as informações sobre a luminosidade ( $\Delta L$ , onde 0 é a cor negra e 100 é a cor branca), as cromaticidades (coordenadas “a” e “b”) e o ângulo de matiz ( $H^*$ ) para as amostras de 500 a 3000 (partes superiores e inferiores das amostras) e fornece um relato detalhado das propriedades ópticas das amostras de CFF revestidas com os filmes de  $TiO_x$  através de diferentes números de ciclos. A avaliação se faz a partir da comparação com o CFF não revestido (aqui chamado padrão). Para  $\Delta c^*$ , foi percebido que as amostras de 500 e 1000 ciclos são as que possuem cores mais semelhantes em termos de tonalidade e saturação, tanto na parte superior como na parte inferior da amostra.

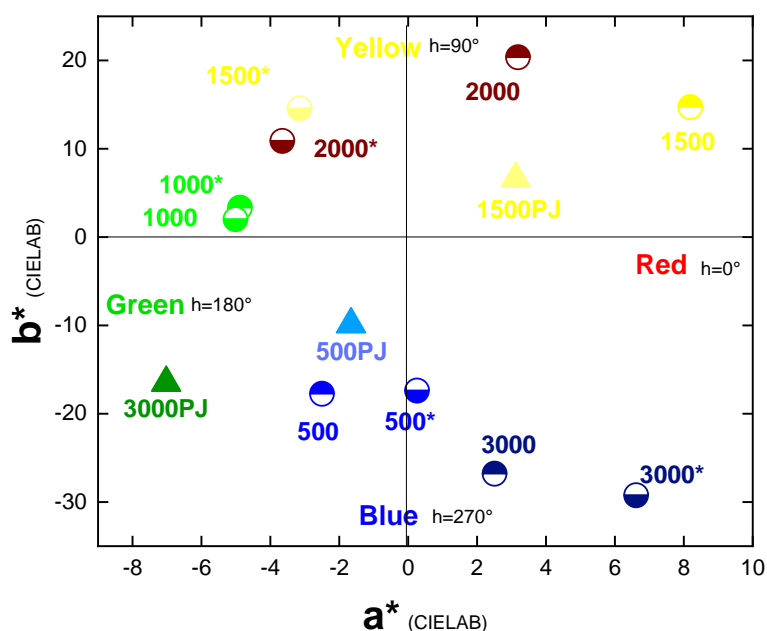


Figura 35: Coordenadas de cor que representam as características de cromaticidade dos CFFs revestidos com filmes de  $TiO_x$  com diferentes ciclos de ALD (de 500 a 3000 ciclos – os ciclos com asterisco (\*) são a avaliação do lado inferior da amostra e em Triângulo as amostras submetidas á exposição ao jato de plasma.

Em relação a luminosidade, as amostras de 500, 1500 e 3000 ciclos apresentaram valores negativos e embora os valores devam estar entre zero a cem (onde 0 é o preto e 100 é branca), pode-se assumir o valor como erro e ajustá-lo para o mínimo válido que é o zero ou mínimo de luminosidade. Desta forma podemos afirmar que todas as amostras tiveram a tendência a cor muito escura ou preta, o que é esperado uma vez que o CFF negro não foi

clareado e sim que o  $\text{TiO}_x$  influenciou nas propriedades de reflectância do tecido tornando-o colorido.

O ângulo de matiz, que descreve a direção na qual a cor se desloca ao redor do círculo cromático padrão mostrou que ciclos de 500 e 3000 ficam mais próximos a cor azul/verde, as amostras 1000 e 2000 mantiveram mais próximos ao vermelho/amarelo tanto em sua parte superior como na parte inferior da amostra. A amostra de 1500 ciclos mostrou-se azul na parte superior e vermelho na parte inferior. Para as amostras com exposição ao jato de plasma, foi percebido a mudança em seus posicionamentos ao comparar com as amostras sem exposição ao jato de plasma, para a luminosidade, a amostra 500PJ se mostrou mais escura que a 500 ciclos (4,1 unidades) e as amostras de 1500 PJ e 3000PJ demonstraram ser mais claras que as amostra não expostas ao jato de plasma (4,2 e 4,8 unidades respectivamente). O ângulo de matiz ( $H^*$ ) para essas amostras indicou que a 500 ciclos possui uma tonalidade mais deslocada em  $-2,6^\circ$  em comparação a 500PJ, ou seja, embora ambas tonalidades estão próximas. Para a amostra 1500PJ a diferença mostrou ser muito pequena (apenas  $-0.06^\circ$ ) indicando que as amostras possuem cores extremamente próximas em termos de posição angular no círculo de tonalidade, ou seja, praticamente indistinguíveis visualmente. A amostra 3000PJ apresentou uma diferença de  $24,2^\circ$ , ou seja, as duas amostras possuem cores significativamente diferentes e isso se deve a inclinação positiva da amostra de 500PJ enquanto o posicionamento da amostra 500 ciclos é inclinada negativamente.

Ao analisar o  $\Delta c^*$  (intensidade) a diferença de intensidade entre 500 ciclos e 500PJ mostrou ser significativa, com valor de 20,7 unidades. Comparando as amostras de 1500 ciclos, 1500PJ, 3000 ciclos e 3000PJ, as diferenças são de 9,6 e 9,5 unidades respectivamente e no espaço de cor CIE Lab indica uma diferença perceptível, porém, não tão significativa quanto a diferença das amostras de 500 ciclos.

As coordenadas “a” e “b” mostraram que a amostra de 500PJ possui uma coloração entre azul e verde, porém, com uma tendência para um tom muito escuro devido ao valor de  $L^*$ . A amostra de 1500PJ sugere uma coloração vermelho-alaranjado (ou marrom avermelhado) e por fim, a amostra 3000PJ um verde azulado.

As cores são derivadas de valores de cromaticidade extraídos dos espectros de reflectância com base nos padrões estabelecidos pela Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) (Toledo *et al.*, 2018), fornecendo uma medida precisa das mudanças de cor após a aplicação dos filmes pelo processo ALD



O fenômeno de mudança de cor observado nos CFFs é uma consequência direta das variações estruturais das espessuras dos filmes de  $\text{TiO}_x$ , que alteram os efeitos de interferência da luz, e, portanto, a aparência da cor (Luo *et al.*, 2023). Essa análise detalhada de cor destaca o potencial do ALD para ajustar finamente os atributos estéticos dos CFFs por meio de uma deposição controlada do filme, permitindo a personalização das cores dos tecidos para as mais diversas aplicações, enquanto mantém a integridade estrutural do material e aprimora suas propriedades funcionais.

Tabela 8: Propriedades ópticas ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ,  $\Delta c^*$  e  $\Delta H^*$ ) das amostras de CFF revestidas com filmes de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  para diferentes números de ciclos de reação.

<b>Número de Ciclos ALD</b>	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta c^*$	$\Delta H^*$
<b>500</b>	1,2	-2,5	-17,4	14,5	-10,5
<b>1000</b>	15,1	-4,8	3,3	4,7	3,5
<b>1500</b>	5,1	8,2	14,7	16,8	-0,54
<b>2000</b>	7,5	3,2	20,4	20,6	21,9
<b>3000</b>	-0,4	2,5	-23,8	23,6	-12,9
<b>Avaliação da cromaticidade do lado inferior das amostras:</b>					
<b>500</b>	-7,5	0,3	-17,4	14,0	-10,24
<b>1000</b>	14,7	-5,0	2,0	3,9	3,7
<b>1500</b>	12,9	-3,1	14,6	14,6	2,9
<b>2000</b>	12,6	-3,6	10,8	11,1	2,97
<b>3000</b>	0,2	6,6	-29,2	26,8	-13,4
<b>Avaliação da cromaticidade após exposição ao jato de plasma:</b>					
<b>500</b>	-2,9	-1,7	-9,9	6,2	-7,85
<b>1500</b>	9,3	3,1	6,5	7,2	-0,6
<b>3000</b>	4,4	-7,0	-16,5	14,1	11,3

Os espectros de cores observados nos CFFs revestidos com  $\text{TiO}_x$  por meio do CIE Lab\* está intrinsecamente ligado às alterações na morfologia da superfície através da técnica ALD. A análise FESEM (Figuras 32 e 33) revela que com mais ciclos de ALD, a granularidade e a homogeneidade dos filmes de  $\text{TiO}_x$  aumentam, afetando a rugosidade do tecido e, conseqüentemente, suas interações ópticas. Um aumento nos ciclos traz um revestimento de  $\text{TiO}_x$  mais espesso, alterando os padrões de interferência e ocorrendo as mudanças de coloração aqui percebidas.

### 5.2.7 Análise de Barreira Térmica: TGA

A análise termogravimétrica (TGA) dos CFFs apresenta informações abrangentes sobre a proteção contra degradação oxidativa em temperaturas elevadas. A comparação inclui CFF não revestido e o CFF com as diferentes espessuras do filme de  $\text{TiO}_x$  aplicadas pela técnica ALD, antes (Figuras 30 a e 30 c) e após a exposição ao jato de plasma (Figuras 30b e 30d). A Figura 36a revela que todas as amostras mantêm suas massas até aproximadamente  $750^\circ\text{C}$ , indicando que houve uma proteção contra degradação oxidativa. Isso sugere que os CFFs sozinhos apresentam uma resistência significativa e após a exposição ao jato de plasma, houve um aumento na temperatura e, conforme o número de ciclos aumenta, há também o aumento da proteção das amostras.

Em temperaturas superiores a  $750^\circ\text{C}$ , as curvas de TGA mostram uma divergência distinta, onde as amostras de CFF não revestida demonstra uma perda de massa mais rápida em comparação às amostras revestidas. Esse fenômeno destaca a capacidade de proteção térmica dos revestimentos de  $\text{TiO}_x$  produzidos por ALD, conforme apresentado na Figura 36c e 36d. A figura destaca um aumento na temperatura de início de oxidação com o aumento do número de ciclos de ALD, fornecendo uma medida quantificável da eficácia dos revestimentos em aumentar a resistência à oxidação.

Ao avaliar os valores de temperatura (T.onset) antes e após a exposição ao jato de plasma, foi verificado que após a exposição ao jato de plasma, a temperatura necessária e considerável para a proteção contra a degradação oxidativa aumentou levemente para as amostras CFF (de  $518$  para  $563^\circ\text{C}$ ) e para os revestimentos de 500 e 1500 ciclos (de  $415^\circ\text{C}$  para  $554^\circ\text{C}$  e  $375^\circ\text{C}$  para  $479^\circ\text{C}$  respectivamente). Para a amostra de 3000 ciclos ocorreu o inverso (de  $594^\circ\text{C}$  para  $559^\circ\text{C}$ ) e essa informação corrobora com o FESEM, que mostrou uma fibra revestida, porém, vulnerável ao jato de plasma.

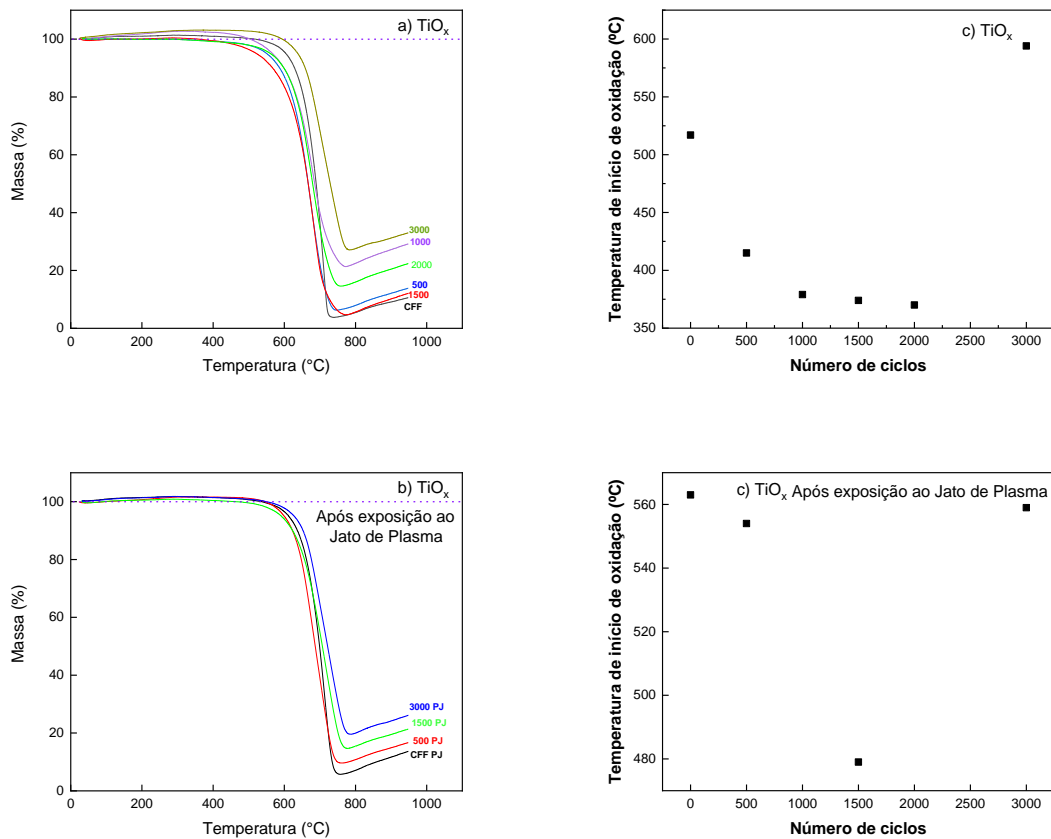


Figura 36: Curvas de TGA dos CFFs sem e com diferentes espessuras de filmes de TiO<sub>x</sub> sendo: a) em diferentes ciclos deposições pela técnica ALD, b) após a exposição ao jato de plasma, c) variação da temperatura de início da oxidação em relação ao número de ciclos de ALD e d) variação da temperatura de início da oxidação após exposição ao jato de plasma.

A análise microestrutural detalhada usando FESEM demonstrou que, à medida que o número de ciclos aumenta, as mudanças microestruturais nos revestimentos de TiO<sub>x</sub> levam a melhorias nas propriedades térmicas. Especificamente, à medida que os revestimentos se tornam mais espessos e uniformes em todo o tecido, a capacidade em resistir à degradação oxidativa melhora de forma mensurável. Essa mudança nas propriedades térmicas está diretamente ligada à evolução microestrutural, onde camadas mais densas e contínuas proporcionam melhor isolamento ao expor as amostras ao oxigênio e a alta temperatura.

A atmosfera de ar sintético, a uma taxa de fluxo de 50mL/min durante a TGA, provavelmente acelera a oxidação em altas temperaturas, o que os padrões de perda de massa corroboram. Esse ambiente reativo prova ser desafiador para a estabilidade do material, destacando a dinâmica complexa entre os revestimentos de ALD e os processos térmicos sob condições experimentais variáveis.

A análise gravimétrica diferencial (dTG) da Figura 37 complementa esse trabalho ao examinar a taxa de decomposição térmica. Inicialmente, todas as curvas de dTG permaneceram próximas a zero, indicando mínima alteração de massa e, portanto, refletindo uma forte proteção contra degradação oxidativa em temperaturas inferiores. À medida que a temperatura sobe, as curvas dTG se afastam da temperatura inicial, marcando o início da decomposição.

A amostra CFF sem revestimento, apresenta um pico acentuado nas curvas de dTG, indicando uma perda rápida de massa devido à oxidação ou decomposição. Em contraste, as amostras revestidas de  $\text{TiO}_x$  demonstram picos que se deslocam incrementalmente para temperaturas mais elevadas à medida que os ciclos de ALD aumentam.

Embora os dados de TGA tenham sugerido ganhos de massa atípicos, estes não aparecem como picos positivos nas curvas de dTG, sugerindo que o ganho de massa observado pode ser um fator menor no processo de decomposição térmica, que é o foco do dTG.

No geral, as análises de TGA e dTG, em conjunto com as temperaturas de início de oxidação, apresentam uma trama consistente. Afirmando a eficácia dos revestimentos de  $\text{TiO}_x$  para a proteção contra degradação oxidativa do CFF, especialmente para aplicações em altas temperaturas que requerem resistência térmica robusta. Esses resultados destacam o papel crítico do revestimento de  $\text{TiO}_x$  na melhoria das propriedades térmicas do CFF, sendo a espessura do revestimento um fator crucial em sua eficácia.

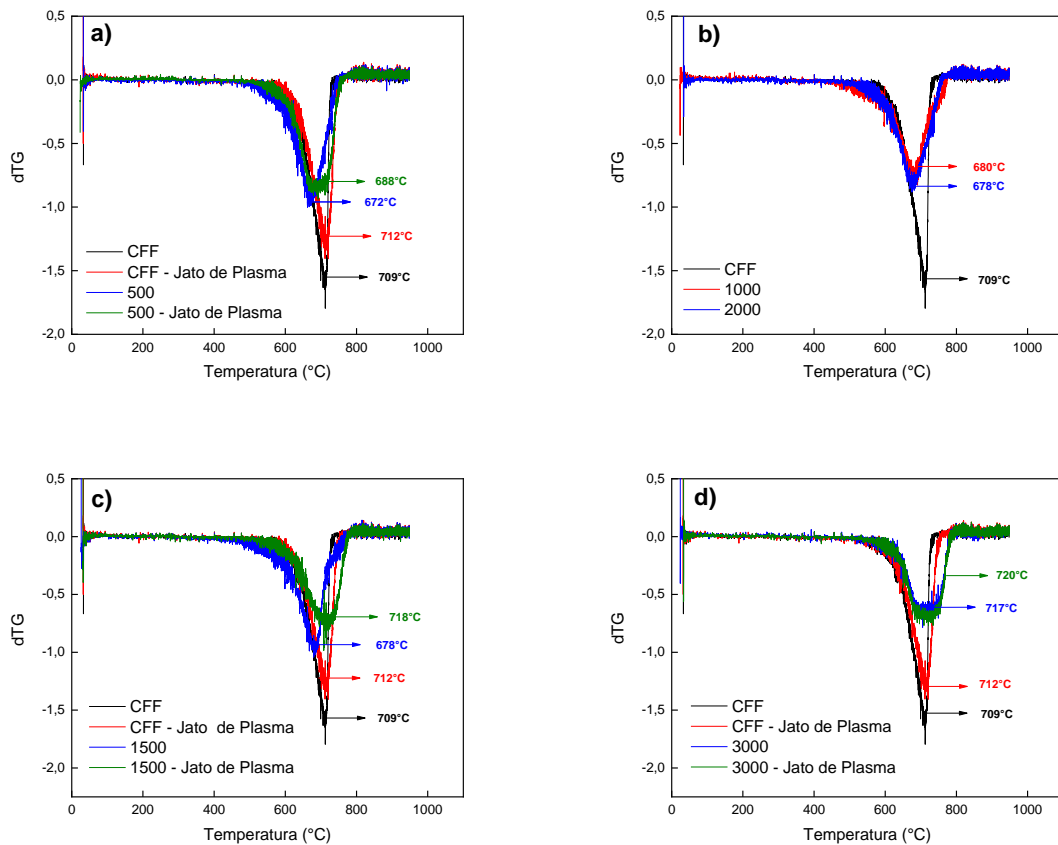


Figura 37: Curvas de primeira derivada (dTG) das amostras de tecido de fibra de carbono e tecidos de fibra de carbono com filmes de  $\text{TiO}_x$ , sendo comparativos entre amostras antes e depois da exposição ao jato de plasma (PJ): a) CFF e 500 ciclos, b) CFF, 100 e 2000 ciclos, c) CFF e 1500 ciclos e d) CFF e 3000 ciclos.

### 5.2.8 Ângulo de Contato

A Figura 38a apresenta os resultados do ângulo de contato (em graus) das amostras de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , demonstrando suas características hidrofílicas e hidrofóbicas. O ângulo de contato menor de  $90^\circ$  ( $\Theta < 90^\circ$ ) indica que as amostras apresentam comportamento hidrofílico (amostras CFF, 500 e 1000 ciclos) e acima deste valor ( $\Theta > 90^\circ$ ) as demais amostras apresentaram comportamento hidrofóbico (Feng *et al.*, 2002). Esses dados confirmam que quanto maior a espessura (através do número de ciclos) dos filmes de  $\text{TiO}_x$ , maior será o valor para o ângulo de contato e assim definindo a baixa molhabilidade e confirmando uma determinada repelência à água.

Chen *et al.*, (2017) obteve amostras com comportamento partindo de hidrofóbico para menores ciclos e super-hidrofóbico para os com maiores números de ciclos. Sua metodologia

consistiu primeiramente na aplicação de isopropóxido de titânio nas amostras de fibra de carbono e posteriormente a aplicação dos filmes de  $\text{TiO}_x$  (de 1000 a 5000 ciclos) pelo método ALD.

Os resultados para as amostras de  $\text{TiO}_x$  após a exposição ao jato de plasma são apresentados na Figura 38b. A amostra CFF, ou seja, sem filme de  $\text{TiO}_x$  que era hidrofílica ( $71,20^\circ$ ) após a exposição ao jato de plasma teve um aumento em seu ângulo de contato para  $86,87^\circ$  chegando próximo ao valor de hidrofóbica ( $\Theta > 90^\circ$ ). A amostra com 500 ciclos não apresentou diferença ao comparar com a amostra sem exposição ao jato de plasma (de  $89,92^\circ$  para  $89,51^\circ$ ), essa amostra ficou muito próxima a valores de materiais hidrofóbicos. A amostra de 1500 ciclos teve um leve decaimento no valor, porém mantendo-se hidrofóbica e a amostra de 3000 ciclos apresentou o maior valor de ângulo de contato deste estudo com  $99,37^\circ$  indicando que o aumento do número de ciclos e a exposição do jato de plasma contribuem para um aumento da característica hidrofóbica das fibras de carbono revestidas com  $\text{TiO}_x$ .

Para a amostra de  $\text{Al}_x\text{O}_y$  (Figura 38c), a amostra de 2000 ciclos mostrou-se próxima ao comportamento hidrofóbico e as amostras de revestimento com 3000, 4000 e 5000 ciclos tornaram os CFFs resistentes ao contato com a água.

Ao comparar a amostra sem filme que possui característica hidrofílica, percebe-se um aumento dos valores do ângulo de contato com amostras hidrofílicas muito próximas aos valores de hidrofobicidade (500, 1000 e 2000 ciclos) e amostras hidrofóbicas conforme o número de ciclos foi sendo aumentado. Foi percebido que os resultados se apresentaram muito próximos tanto para os filmes de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Al}_x\text{O}_y$ , quanto após a exposição ao jato de plasma.

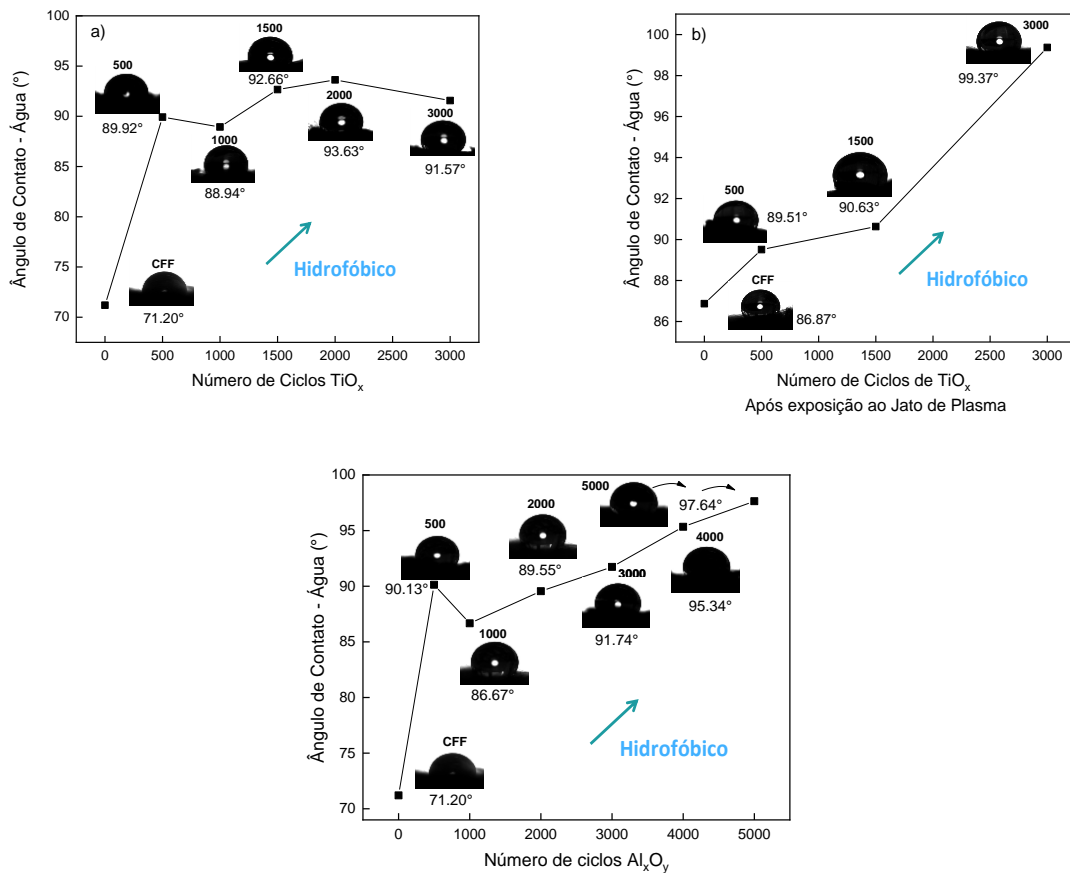


Figura 38: Relação entre Ângulo de contato (em graus) e o número de ciclos dos filmes depositado pela técnica ALD: a) TiO<sub>x</sub>, b) TiO<sub>x</sub> após a exposição ao jato de plasma e c) Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Xu *et al.*, (2013) estudou a hidrofobicidade de amostras de membranas de polipropileno poroso (PP) que sem a aplicação de filmes de TiO<sub>x</sub> apresentavam-se altamente hidrofóbicas (113°) devido a sua natureza inerte. As amostras abaixo de 200 ciclos mantiveram-se sem alterações e conforme foi aumentando os números de ciclos (entre 500 a 800) os valores passaram a ter uma redução moderada chegando a 90° para 800 ciclos. Os autores explicam que essa hidrofobicidade ocorreu devido às partículas de TiO<sub>x</sub> ainda estarem em processo de estágio de nucleação da superfície ou mesmo escassos no substrato. Os resultados obtidos demonstraram uma melhor hidrofobicidade e também melhor permeabilidade e retenção das membranas após a aplicação de filmes de TiO<sub>x</sub> pelo método ALD.

Brozena *et al.*, (2016) explica em seu trabalho que tecidos hidrofílicos ao receberem a camada de filmes finos metálicos pelo método ALD podem apresentar a transição para a característica hidrofóbica metaestável, ou seja, a amostra estaria em uma transição entre molhar

e não molhar dependendo do número de ciclos do processo. Para amostras de  $Al_xO_y$  com baixa temperatura ( $T < 60^\circ$ ) a tendência é de materiais hidrofílicos e acima de  $90^\circ C$  resultam em amostras hidrofóbicas que é o caso deste trabalho.



## 6 Conclusão

Neste estudo foi utilizada a técnica ALD para funcionalizar e modificar as propriedades estruturais de cor e térmica do tecido de fibra de carbono. Os CFFs são amplamente utilizados nas indústrias aeroespacial, automobilística, esportes e variadas aplicações, no entanto, sua aparência de cor preta e sua rápida oxidação em ambientes de alta temperatura e presença de oxigênio limitam suas aplicações, especialmente em indústrias onde a variação de cor e resistência a altas temperaturas são essenciais.

A técnica ALD permitiu o recobrimento de filmes finos de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Al}_x\text{O}_y$  com variações de ciclos sobre a superfície tridimensional do tecido de fibra de carbono e foi observado uma correlação direta entre o número de ciclos de ALD e o aumento da massa dos filmes depositados. Com esse aumento de ciclos, foi percebido uma evolução da superfície das fibras, passando de grãos dispersos para uma camada densa e contínua. Esse crescimento granular foi fundamental para a obtenção das propriedades ópticas e térmicas do CFF.

Houve mudanças significativas na morfologia das superfícies dos CFFs após a aplicação dos filmes e também após a exposição ao jato de plasma de nitrogênio. Essas modificações estruturais resultaram em variações de coloração e de proteção contra degradação oxidativa observadas pelas análises de TGA e dTG.

A avaliação do ângulo de contato mostrou que o CFF anteriormente hidrofílico se tornou hidrofóbico e este comportamento aumentou com o aumento do número de ciclos e também após a exposição ao jato de plasma, indicando uma transformação significativa nas propriedades de superfície das amostras.

O intuito deste trabalho foi o de amenizar as deficiências dos CFFs, melhorando as propriedades estéticas ao proporcionar uma ampla gama de cores vivas e ajustáveis através da espessura dos filmes de  $\text{TiO}_x$  e  $\text{Al}_x\text{O}_y$  e também melhorar a resistência térmica com o intuito de abrir novas oportunidades de aplicações do CFF em indústrias que buscam por materiais multifuncionais com propriedades aprimoradas.

## Referências

ABATE, M. T. Supercritical CO<sub>2</sub> dyeing of polyester fabric with photochromic dyes to fabricate UV sensing smart textiles. **Dyes and Pigments**, v. 15, p. 108671, 2020.

ABDUL-AZIZ, A. Environmental barrier coating ( EBC ) durability modeling using a progressive failure analysis approach part ii environmental barrier coating ( ebc ) durability modeling using progressive failure analysis approach. **The international Society for Optical**, v. 8346, p. 1–11, 2012.

AHVENNIEMI, E. *et al.* Review article: recommended reading list of early publications on atomic layer deposition — outcome of the “ virtual project on the history of ALD ” review article: recommended reading list of early publications on atomic layer deposition — Outcome of t. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 1, n. 2015, p. 1–13, 2017.

ALVARO, E. Characterizing the field of atomic layer deposition: authors, topics and collaborations. **Plos one**, v. 13, n. 1, 2018.

APPLEBY, M. P.; ZHU, D.; MORSCHER, G. N. Mechanical properties and real-time damage evaluations of environmental barrier coated SiC / SiC CMCs subjected to tensile loading under thermal gradients. **Surface & Coatings Technology**, v. 284, p. 318–326, 2015.

ARAI, Y.; INOUE, R. Detection of small delamination in mullite / Si / SiC model EBC system by pulse thermography. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 8, p. 438–447, 2019.

BAI, Y. Core-shell SiTiO<sub>2</sub> nanosphere anode by atomic layer deposition for Li-ion batteries. **Jornal of Power Sources**, v. 308, p. 75–82, 2016.

BALLESTERO, M. F. M.; *et al.* Enhancing microbiostatic properties of silicone catheters with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by atomic layer deposition. **Materials Letters**, v.12, 2023.

BARBOS, C. *et al.* Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by thermal ALD. **Energy Procedia**, v. 77, p. 558–564, 2015.

BJÖRKLUND, S.; GOEL, S.; JOSHI, S. Function-dependent coating architectures by hybrid powder-suspension plasma spraying: injector design , processing and concept validation. **Materials and Design**, v. 142, p. 56–65, 2018.

BORYLO, P. *et al.* Structure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by ALD process. **Vacuum**, v. 131, p. 319–326, 2016.

BOTERO, C. A. Influence of temperature and hot corrosion on the micro – nanomechanical behavior of protective mullite EBCs. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 49, p. 383–391, 2015.

BOZHINOV, N. Properties of ALD Aluminum-doped ZnO as transparent conductive oxide Properties of ALD Aluminum-doped ZnO as transparent conductive oxide. **Bulgarian Chemical Communications**, p. 193–197, 2016.

BROZENA, A. H.; OLDHAM, C. J.; PARSONS, G. N. Atomic layer deposition on polymer

fibers and fabrics for multifunctional and electronic textiles. **J. Vac. Sci. Technol. A** **34**, v. 34, n. 010801, p. 1–17, 2016.

CALIARI, F. R. Plasma torch for supersonic plasma spray at atmospheric pressure. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 237, p. 351–360, 2016.

CARBONSTORE. **Produtos de fibra de carbono**. 2023. Disponível em: <https://carbonstore.com.br/produtos/tecido-de-fibra-de-carbono/>; [https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-759491792-fibra-de-carbono-tecidomanta-3k-200gm2-050cm-x-130m-\\_JM](https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-759491792-fibra-de-carbono-tecidomanta-3k-200gm2-050cm-x-130m-_JM). Acesso em: 12 fev. 2024.

CHALKER, P. R. Photochemical atomic layer deposition and etching. **Surface & Coatings Technology**, v. 291, p. 258–263, 2016.

CHAVES, J. *et al.* Novel Energetic Co-reactant for thermal oxide atomic layer deposition: the impact of plasma-activated water on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film growth. **Nanomaterials**, v. 13, p. 631 2023.

CHEN, X. MWCNT/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Core / shell sponge for high areal capacity and power density. **ACS Nano - American Chemical Society**, v. 9, p. 7948–7955, 2012.

CHEN, F. *et al.* A simple one-step approach to fabrication of highly hydrophobic silk fabrics. **Applied Surface Science**, 2016.

CHEN, F. Facile and effective coloration of dye-inert carbon fiber fabrics with tunable colors and excellent laundering durability. **ACS Nano - American Chemical Society**, v. 11, p. 10330–10336, 2017.

CHEN, F. *et al.* Recent progress and future challenges of functional textiles fabricated by atomic layer deposition. **Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering**, v. 1, p. 555561, 2017.

CHIAPPIM, W. *et al.* Effect of plasma-enhanced atomic layer deposition on oxygen overabundance and its influence on the morphological, optical, structural, and mechanical properties of Al-Doped TiO<sub>2</sub> coating. **Micromachines**, v. 12. n. 6, p. 588, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-666x/12/6/588>. Acesso em: 10 mar. 2023.

CHIAPPIM, W. *et al.* Effect of process temperature and reaction cycle number on atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> thin films using TiCl<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O precursors: correlation between material properties and process environment. **Braz J Phys**, 2015.

CHIAPPIM, W. Structural , morphological , and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic layer deposition on fluorine doped tin oxide conductive glass. **Vacuum**, v. 123, p. 91–102, 2016.

CHIAPPIM, W. *et al.* **MOS capacitance measurements for PEALD TiO<sub>2</sub> dielectric films grown under different conditions and the impact of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partial-monolayer insertion.** [s.d.] 2020.

CORTESE, B. A brief review of surface-functionalized cotton fabrics. **Surface Innovations**, v. 1, n. SI3, p. 140–156, 2013.

DIAS, V. M. *et al.* **Atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films as coatings for**

**aluminum food packaging application.** n. February, p. 1–15, 2019.

DIAS, V. M. *et al.* Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films for the electrochemical study of corrosion protection in aluminum alloy cans used in beverage. **Mater. Res. Express**, 2020.

DIAS, V.M. *et al.* Enhancing carbon fiber fabrics with ALD alloy coatings: an investigation of thickness effects on weight, morphology, coloration, and thermal properties. **Coatings**, v.14, n. 5, p. 596, 2024.

DILL, P. *et al.* Atomic Layer Deposition onto Fabrics of Carbon and Silicon Carbide Fibers: Preparation of Multilayers Comprising Alumina, Titania-Furfuryl Alcohol Hybrid, and Titanium Phosphate. **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 39, n. 5, 2021.

DILSIZ, N.; WIGHTMAN, J.P. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. **Carbon**, v.37, n. 7, p. 1105-1114, 1999.

DOBZANSKI, L. A.; SZINDLER, M.; SZINDLER, M. M. Surface morphology and optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by ALD method. **Archives of Materials Science and Engineering**, p. 18–24, 2015.

DONG, W. *et al.* Low-salt dyeing of cotton fabric grafted with pH-responsive cationic polymer of polyelectrolyte 2- (N , N-dimethylamino ) ethyl methacrylate. **Colloids and Surfaces A**, v. 594, p. 124573, 2020.

DU, B. Preparation of a high spectral emissivity TaSi<sub>2</sub> -based hybrid coating on SiOC-modified carbon-bonded carbon fiber composite by a flash sintering method. **Surface & Coatings Technology**, v. 350, n. June, p. 146–153, 2018.

DU, J. Review article A review on machining of carbon fiber reinforced ceramic matrix composites. **Ceramics International**, v. 45, n. June, p. 18155–18166, 2019.

EBRAHIMI, S. Improving optoelectrical properties of photoactive anatase TiO<sub>2</sub> coating using rGO incorporation during plasma electrolytic oxidation. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, p. 1746–1754, 2018.

EROGLU, O.; SADAT, M.; KIZIL, H. Glass fiber separator coated by boron doped anatase TiO<sub>2</sub> for high-rate Li – S battery. **Material research Bulletin**, v. 129, n. May, p. 1–8, 2020.

FINŠGAR, M. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry analysis of chitosan-treated viscose fibres. **Analytical Biochemistry**, v. 557, p. 131–141, 2018.

FRANK, E. *et al.* Carbon fibers: precursor systems, processing, structure and properties. **Chem. Int. Ed. Engl.** V.21, p. 53, 2014.

GAO, M. *et al.* Mechanical strengths and thermal properties of titania-doped alumina aerogels and the application as high-temperature thermal insulator. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 91, p. 514–522, 2019.

GEORGE, S. M. Atomic layer deposition: an overview. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 111–131, 2010.

GONULLU, M. P.; TES, H. The characteristic evolution of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilayer films produced by ALD: Effect of substrate type and wide range annealing temperature. **Superlattices and Microstructures**, v. 142, n. February, p. 106529, 2020.

GREGORCZYK, K.; KNEZ, M. Hybrid nanomaterials through molecular and atomic layer deposition: Top down, bottom up, and in-between approaches to new materials **Progress in Materials Science**, 2016.

GU, W.; TRIPP, C. P. Role of Water in the Atomic Layer Deposition of TiO<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>. **Langmuir**, v. 21, p. 211–216, 2005.

GUI, Z. Natural cellulose fiber as substrate for supercapacitor. **ACS Nano - American Chemical Society**, v. 7, n. 7, p. 6037–6046, 2013.

HARDER, B. J. Oxidation performance of Si-HfO<sub>2</sub> environmental barrier coating bond coats deposited via plasma spray-physical vapor deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 384, p. 2–9, 2020.

HASSAN, M.F. *et al.* Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications – A comparative review. **J. Anal. Appl. Pyr.**, 145, 2020.

HAUSMANN, D. M.; GORDON, R. G. Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 251–261, 2003.

HE, W. ALD: Atomic layer deposition – precise and conformal coating for better performance. *In*: NEE, A. Y. C. (ed.) **Handbook of manufacturing engineering and technology**. London: Springer-Verlag, P. 2959-2996, 2015.

HOSKINS, A. L. The effect of ultrathin ALD films on the oxidation kinetics of SiC in high-temperature steam. **Chemical Engineering Science**, v. 201, p. 230-236, 2019.

HU, H. Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> for a high-efficiency hole-blocking layer in hole-free perovskite solar cells processed in ambient air. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.8, p. 17999-18007, 2016.

HU, L.; QI, W.; LI, Y. Coating strategies for atomic layer deposition. **Nanotechnol Rev**, p. 527–547, 2017.

IATSUNSKYI, I. Structural and XPS characterization of ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated porous silicon. **Vacuum**, v. 113, p. 52–58, 2015.

KAYACI, F. Shell nano fibers by electrospinning and atomic layer deposition: flexible nylon nanofiber mats. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 6185–6194, 2012.

KHAN, M.R. *et al.* Tunable color coating of E-textiles by atomic layer deposition of multilayer TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. **Langmuir**, n.36, p. 2794-2801, 2020.

KIM, J.W.; LEE, J.S.; Preparation of carbon fibers from linear low density polyethylene. **Carbon**, v. 94, p. 524-530, 2015.

KIM, W. *et al.* Uniform color coating of multilayered TiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by atomic layer

deposition. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 14, n. 1, p. 177–183, 2017.

LEE, K. D. *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over TiO<sub>2</sub> films on carbon fiber prepared by atomic layer deposition, **Journal of molecular catalysis A: Chemical**, v. 337, p. 33–38, 2011.

LEE, J. H.; JANG, G. E.; JUN, Y. H. Investigation and evaluation of structural color of TiO<sub>2</sub> coating on stainless steel. **Ceramics International**, v. 38S, p. S661–S664, 2012.

LI, X. Atomic layer deposition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films in magnetized radio frequency plasma source. **Physics Procedia**, v. 18, p. 100–106, 2011.

LIDOR-SHALEV, O. Atomic layer deposition of metal-oxide thin films on cellulose fibers. **Journal of coordination chemistry**, v. 71, n. 11, p. 2043–2052, 2018.

LUO, Y.; ZHANG, Y.; XING, T. Full-color tunable and highly fire-retardant colored carbon fibers. **Adv. Fiber Mater**, 575 5, 1618–1631, 2023.

MA, L. *et al.* Prediction and inverse design of structural colors of nanoparticle systems via deep neural network. **Nanomaterials**, v.11, p. 3339, 2021.

MADHAVI, V.; KONDAIAH, P.; RAO, G. M. Influence of silver nanoparticles on titanium oxide and nitrogen doped titanium oxide thin films for sun light photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 436, p. 708–719, 2017.

MALYGIN, A. A. Hypothesis to the method of molecular layering/atomic layer deposition. **Chemical Vapor Deposition**, v. 21, n. 10–12, p. 216–240, 2015.

MILITZER, C.; DILL, P.; GOEDEL, W. A. Atomic layer deposition onto carbon fiber fabrics. **Journal American Ceramic Society**, v. 100, p. 5409–5420, 2017.

MILITZER, C. *et al.* Atomic layer deposition of titanium phosphate from titanium tetrachloride and triethyl phosphate onto carbon fibers. **Adv. Mater. Interfaces**, v. 1800423, n. 5, p. 1–11, 2018.

MIRANDA, F. S. *et al.* Deposition of graded SiO<sub>2</sub> / SiC coatings using high-velocity solution plasma spray. **Ceramics International** 43, v. 43, p. 16416–16423, 2017.

MIRHASHEMIHAGHIGHI, S. The role of surface preparation in corrosion protection of copper with nanometer-thick ALD alumina coatings. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 1054–1061, 2016.

MOLDOVAN, M. Tantalum oxide coatings as candidate environmental barriers. **Journal of Thermal Spray Technology**, v. 13, p. 51–56, 2004.

MUSSCHOOT, J. Conformality of thermal and plasma enhanced atomic layer deposition on a non-woven fibrous substrate. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 4511–4517, 2004.

NGUYEN, S. T. *et al.* Low thermal conductivity Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a candidate material for thermal environmental barrier coatings. v. 42, p. 11314–11323 **Ceramics International**, 2016.

- NGUYEN, C.T. *et al.* Gradient area-selective deposition for seamless gap-filling in 3D nanostructures through surface chemical reactivity control. **Nature Communications**, v.13, p. 7597, 2022.
- O'BRIEN, S. Atomic layer deposition on fabrics for flame resistance. **ECS Transactions**, v. 66, n. 40, p. 31–35, 2015.
- PANG, M. *et al.* Effect of preheating temperature of the substrate on residual stress of Mo / 8YSZ functionally gradient thermal barrier coatings prepared by plasma spraying. **Surface & Coatings Technology**, v. 385, p. 1–13, 2020.
- PARSONS, G. N. Progress and future directions for atomic layer deposition and ALD-based chemistry, **MRS Bulletin**, v. 36, n. 11, p. 865, 2011.
- PASANEN, A. T.; RAUTKOSKI, H.; SV, L. tubular catalyst support structures Atomic layer deposition of Ti-Nb-O thin films onto electrospun fibers for fibrous and tubular catalyst support structures. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 36, n. 1, p. 01A102-2-01A102-7, 2018.
- PESSOA, R. *et al.* Effect of substrate type on structure of TiO<sub>2</sub> thin film deposited by atomic layer deposition technique. **Journal of Integrated Circuits and Systems**, v. 10, n. 1, p. 38–42, 2015.
- PESSOA, R.S. *et al.* TiO<sub>2</sub> coatings via atomic layer deposition on polyurethane and polydimethylsiloxane substrates: Properties and effects on *C. albicans* growth and inactivation process. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 73-84, 2017.
- POODT, P. *et al.* Spatial atomic layer deposition: A route towards further industrialization of atomic layer deposition. **J. Vac. Sci. Technol**, v. 30, n. 1, p. 1–11, 2012.
- POPESCU, M.C. Antibacterial efficiency of cellulose-based fibers covered with ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by atomic layer deposition. **Applied Surface Science**, v.481, p. 1287-1298, 2019.
- PUURUNEN, R. L. Surface chemistry of atomic layer deposition : A case study for the trimethylaluminum / water process. **J. Appl. Phys.**, v. 97, p. 121301, 2005.
- PUURUNEN, R. L. A short history of atomic layer deposition: Tuomo Suntola's atomic layer epitaxy. **Chemical Vapor Deposition**, v. 20, n. 10–12, p. 332–344, 2014.
- PUURUNEN, R. L. Learnings from an open science effort: virtual project on the history of ALD. **ECS Transactions**, v. 86, p. 3–17, 2018.
- PRAVEEN, K. Lanthanum cerate thermal barrier coatings generated from thermal plasma synthesized powders. **Ceramics International** **44**, v. 44, p. 6417–6425, 2018.
- REN, L.-F. *et al.* Inhibiting effect of CO<sub>2</sub> on the oxidative combustion thermodynamics of coal. **RSC Adv.**, v. 9, p. 41126-41134, 2019.
- REPO, P. Silicon surface passivation by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: effect of ALD reactants. **Energy Procedia**, v. 8, p. 681–687, 2011.
- RITALA, M. Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy. **Thin Solid**

**Films**, v. 225, p. 288–295, 1993.

RITALA, M. Atomic layer deposition: from precursors to thin film structures. **Chem. Vap. Deposition**, v. 409, p. 138–146, 2002.

RITALA, M. Perfectly conformal TiN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by atomic layer deposition. **Chem. Vap. Deposition**, v. 5, p. 69469, 2013.

RODRIGUES, B.V.M. *et al.* Atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> thin films on electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers: Freestanding TiO<sub>2</sub> nanostructures via polymer carbonization. **Materials Today: Proceedings**, v.14, p. 656-662, 2019.

RONTU, V. *et al.* Elastic and fracture properties of free-standing amorphous ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films measured with bulge test. **Materials Research Express**, v. 5, n. 4, 2018.

ROY, A. K. *et al.* Atomic layer deposition (ALD) as a coating tool for reinforcing fibers. **Anal. Bioanal. Chem**, v. 396, p. 1913–1919, 2010.

ROY, A. K. Atomic layer deposition of alumina onto carbon fibers. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 7, n. 94, p. 2014–2022, 2011.

ROY, A. K. Oxidation protection of carbon fibers by coating with alumina and / or titania using atomic layer deposition. **Carbon 50**, v. 50, n. 3, p. 761–770, 2012.

RUAN, R.; CAO, W.; XU, L. Quantitative characterization of physical structure on carbon fiber surface based on image technique. **Materials & Design**, v.185, 2020.

SAGUES, W. J. Are lignin-derived carbon fibers graphitic enough? **Royal Society of Chemistry**, v. 21, p. 4253–4265, 2019.

SALEEM, M. R. Impact of atomic layer deposition to nanophotonic structures and devices. **Frontiers in material**, p. 1–15, 2014.

SHARMA, M. Carbon fiber surfaces and composite interphases. **Composites Science and Technology**, v. 102, p. 35–50, 2014.

SHUANG, S.; ZHANG, Z. Deposition to Au/Pt nanoparticles-decorated TiO<sub>2</sub>. **Molecules**, v. 23, n. 525, p. 1–11, 2018.

SIBANDA, D.; OYINBO, S.T.; JEM, T. C. A review of atomic layer deposition modelling and simulation methodologies: Density functional theory and molecular dynamics. **Nanotechnology Reviews**, v. 11; p. 1332-1363, 2022.

SULLIVAN, R. M. Reformulation of oxide growth equations for oxidation of silicon bond coat in environmental barrier coating systems. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p. 5403–5409, 2019.

SUROV, A. V. High voltage AC plasma torches with long electric arcs for plasma-chemical applications. **Journal of Physics: Conf. Series**, v. 825, p. 1–8, 2017.

SWEET, W. J.; OLDHAM, C. J.; PARSONS, G. N. Atomic layer deposition of metal oxide patterns on nonwoven fiber mats using localized physical compression. **ACS Applied**



**Materials & Interfaces**, v. 6, p. 9280–9289, 2014.

TESTONI, G.E. *et al.* Influence of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partial-monolayer number on the crystallization mechanism of TiO<sub>2</sub> in ALD TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminates and its impact on the material properties. **J Phys D: Appl Phys**, 2016.

TOLEDO, R. R. *et al.* Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by hydrolysis/precipitation method. **Nova Scientia**, v.10, p. 83-99, 2018.

VAN BUI, H.; GRILLO, F.; VAN OMMEN, J. R. Atomic and molecular layer deposition: off the beaten track. **Chemical Communications**, v. 53, n. 1, p. 45–71, 2017.

XIAO JUN, M.; CHENG, Y.; XINYAN, L. Mechanical, microstructure and surface characterizations of carbon fibers prepared from cellulose after liquefying and curing. **Materials**, v. 7, p. 75–84, 2014.

XIAO A. X., XING FANG,. Durable superhydrophobic wool fabrics coating with nanoscale Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer by atomic layer deposition. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 876–879, 2015.

ZHANG, Y. Investigation of the defect density in ultra-thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown using atomic layer deposition. **Surface & Coatings Technology**, v. 205, p. 3334–3339, 2011.

ZHANG, Q. *et al.* Effects of structural parameters on the thermal insulation properties of coated carbon fiber fabrics. **Textile Research Journal**, v. 0, p. 1–9, 2019a.

ZHANG, X. Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires on 7YSZ thermal barrier coatings against CMAS corrosion. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 29, p. 2362–2370, 2019b.

ZHENG, Z. *et al.* Simulation of the effects of structural parameters of glass fiber fabric on the thermal insulation property. **Textile Research Journal**, v. 88, n. 17, p. 1954-1964, 2018.

ZHOU, Z. *et al.* Block copolymer-based porous carbon fibers. **Science Advances**, v.5, 2019.

YUAN, X. Structural colour of polyester fabric coated with Ag/TiO<sub>2</sub> multilayer films  
Structural colour of polyester fabric coated with Ag / TiO<sub>2</sub> multilayer films. **Surface Engineering**, v. 0844, p. 1743–2944, 2017.

YANG, H. Facile and effective fabrication of highly UV-resistant silk fabrics with excellent laundering durability and thermal and chemical stabilities. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 30, p. 27426–27434, 2019.

WANG, Y.-Q.; ZHOU, B.-L.; WANG, Z.-M.; Oxidation protection of carbon fibers by coatings. **Carbon**, v.33, p. 427-433, 1995.

WANG, Y.-Q.; ZHOU, B.-L.; WANG, Z.-M.; Effects of low-melting temperature salt (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) addition on the phase transformation, crystal growth, and chroma of titanium dioxide pigments. **Powder Technology**, v. 284, p. 204–209, 2015.

WILSON, C. A.; GRUBBS, R. K.; GEORGE, S. M. Nucleation and Growth during Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition on Polymers. **Chem. Mater**, v. 17, p. 5625–5634, 2005.

ZANASKA, M. In - situ impedance spectroscopy of a plasma- semiconductor thin film

system during reactive sputter deposition In-situ impedance spectroscopy of a plasma-semiconductor thin film system during reactive sputter deposition. **J. Appl. Phys**, v. 126, p. 1–12, 2019.

## Anexos

Tabela 1 Anexo: Obtenção dos valores de deconvolução dos gráficos das amostras dos filmes de TiO<sub>x</sub>

Peak Position (cm <sup>-1</sup> ) (± 0.5)							
Samples	D' peak	D peak	A peak	G peak	D' peak	2D peak	D+G peak
CFF	1145.8	1346.8	1515.0	1587.0	1613.0	2673.4	2935.2
500	1150.0	1350.3	1517.0	1590.5	1616.9	2676.4	2940.7
1500	1156.8	1349.2	1525.8	1591.8	1614.5	2676.8	2923.7
3000	1158.6	1347.2	1535.0	1587.7	1616.0	2674.7	2922.6
Intensity (arb.unit) (± 0.2)							
Samples	I <sub>D'</sub>	I <sub>D</sub>	I <sub>A</sub>	I <sub>G</sub>	I <sub>D'</sub>	I <sub>2D</sub>	I <sub>D+G</sub>
CFF	2.3	136.0	2.0	62.0	19.0	17.7	5.7
500	6.0	140.5	10.2	58.0	19.0	15.6	4.7
1500	6.6	121.6	13.5	45.7	22.1	23.4	3.2
3000	4.8	140.0	14.0	50.0	26.7	35.5	7.5
FWHM (cm <sup>-1</sup> ) (± 0.2)							
Samples	D' peak	D peak	A peak	G peak	D' peak	2D peak	D+G peak
CFF	80.0	82.5	57.8	67.6	45.0	109.4	64.0
500	100.0	95.2	85.4	60.4	38.6	126.6	75.4
1500	99.4	79.1	100.0	62.8	40.3	131.5	52.9
3000	110	92.5	102.0	59.9	44.0	141.4	83.5
Intensity Ratio							
Samples		I <sub>D</sub> /I <sub>G'</sub>	I <sub>A</sub> /I <sub>G</sub>		I <sub>D'</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	
CFF		2.19	0.003		0.31	0.29	

500	2.42	0.18	0.33	0.27
1500	2.66	0.29	0.48	0.51
3000	2.80	0.28	0.53	0.71

Tabela 2 Anexo: Obtenção dos valores de deconvolução dos gráficos das amostras dos filmes de TiO<sub>x</sub>

Peak Position (cm <sup>-1</sup> ) (± 0.5)							
Samples	D' peak	D peak	A peak	G peak	D' peak	2D peak	D+G peak
CFF	1143.7	1346.9	1520.0	1583.8	1609.8	2677.5	2932.4
500A	1157.5	1349.4	1493.9	1584.2	1613.7	2671.6	2935.5
1500A	1152.0	1339.0	1526.3	1578.9	1609.6	2659.8	2916.9
3000A	1143.3	1348.6	1493.8	1597.8	1616.8	2676.7	2938.7
500B	1157.1	1348.0	1506.5	1586.2	1611.9	2671.2	2937.6
1500B	1143.8	1349.3	1495.0	1586.2	1613.4	2672.7	2925.6
3000B	1143.1	1346.7	1493.8	1585.8	1617.2	2681.5	2936.8
Intensity (arb.unit) (± 0.2)							
Samples	I <sub>D'</sub>	I <sub>D</sub>	I <sub>A</sub>	I <sub>G</sub>	I <sub>D'</sub>	I <sub>2D</sub>	I <sub>D+G</sub>
CFF	1.4	119.9	3.5	39.4	26.2	22.6	9.1
500A	5.8	148.4	10.2	52.1	31.7	12.8	8.0
1500A	2.8	122.6	18.4	48.6	17.1	25.1	4.0
3000A	9.0	114.2	2.5	75.3	14.0	37.4	2.93
500B	6.4	133.6	10.0	51.0	27.0	19.2	4.2
1500B	5.0	134.4	8	48.2	21.4	22.6	7.5
3000B	7.7	112.4	2.7	56.3	21.5	19.8	7.5

	FWHM (cm <sup>-1</sup> ) ( $\pm 0.2$ )						
Samples	D'' peak	D peak	A peak	G peak	D' peak	2D peak	D+G peak
CFF	60.0	77.6	85.4	57.8	38.8	110.5	73.1
500A	100.0	100.0	77.7	62.2	44.1	99.6	85.2
1500A	100.7	80.0	87.0	44.9	34.1	103.6	56.5
3000A	128.0	95.5	100.0	92.7	59.3	209.8	29.1
500B	146.0	87.0	96.0	65.6	41.5	136.0	61.0
1500B	113.0	88.0	101.2	52.5	35.0	137.5	88.6
3000B	132.8	106.9	100	84.0	58.5	158.5	106.7
	Intensity Ratio						
Samples		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>A</sub> /I <sub>G</sub>		I <sub>D'</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>	
CFF		3.04	0.088		0.66	0.57	
500A		2.85	0.196		0.61	0.25	
1500A		2.52	0.379		0.35	0.51	
3000A		1.52	0.033		0.19	0.50	
500B		2.62	0.196		0.53	0.38	
1500B		2.79	0.166		0.44	0.47	
3000B		2.00	0.048		0.38	0.35	

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO  TD	2. DATA  02 de setembro de 2024	3. REGISTRO Nº  DCTA/ITA/TD-046/2024	4. Nº DE PÁGINAS  101
5. TÍTULO E SUBTÍTULO:  Deposição por camada atômica de óxidos metálicos (AlXoY E tloX) para aprimoramento em tecidos de fibra de carbono: uma investigação dos efeitos de integridade estrutural de cor e térmica.			
6. AUTOR(ES):  <b>Vanessa Messias Dias</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES):  Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  1. Tecidos de fibra de carbono. 2. Deposição por camada atômica (ALD). 3. Óxido de alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) e Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Fibras de carbono; Processamento de materiais a plasma; Óxidos de alumínio; Dióxido de titânio; Alumina; Deposição; Filmes finos; Física de plasma; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <span style="float: right;"><input checked="" type="checkbox"/> Nacional    <input type="checkbox"/> Internacional</span>  ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Homero Santiago Maciel; coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Savio Pessoa. Defesa em 14/06/2024. Publicada em 2024.			
11. RESUMO:  Os tecidos de fibras de carbono (carbon fiber fabrics CFFs) são materiais fibrosos à base de carbono com estrutura de grafite cristalina, conhecido por suas propriedades químicas excepcionais, baixo peso e baixa condutividade térmica, tornando-o versátil para aplicações na aeronáutica, engenharia civil, automobilística, esportivos, entre outras áreas. No entanto, as variações na espessura, diâmetro e número de fios podem limitar suas aplicações principalmente em indústrias têxteis para proteção térmica e alterações de coloração, áreas que mostram potencial de crescimento para uso desse tecido. Para superar esses desafios, este estudo emprega a técnica de deposição por camada atômica (ALD) para funcionalizar os CFFs, controlando precisamente as espessuras dos revestimentos na escala sub-nanométrica das superfícies tridimensionais dos CFFs. O trabalho investiga o impacto dos revestimentos de óxido de alumínio não estequiométrico (Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ) e de dióxido de titânio não estequiométrico (TiO <sub>x</sub> ) aplicados por meio da deposição térmica de camada atômica (ALD) nos tecidos de fibra de carbono, destacando o volume por ciclo das reações, a transição de cores e melhoria na proteção contra degradação oxidativa. Os revestimentos foram depositados usando precursores metálicos Tetracloro de Titânio (TiCl <sub>4</sub> ) para o TiO <sub>x</sub> , trimetalumínio para Al <sub>x</sub> O <sub>y</sub> e água a 100°C em faixas que variaram de 500 a 5000 ciclos de ALD, observou-se um aumento significativo no volume de material depositado por ciclo para os CFFs, destacando a capacidade da ALD de revestir estruturas complexas de forma eficaz. As análises de FESEM revelaram a evolução morfológica das superfícies das amostras após o revestimento, mostrando uma transição de grãos individuais para uma camada densa e contínua à medida que os ciclos de ALD aumentavam. Essa transformação morfológica resultou em mudanças significativas de cores variadas atribuídas a efeitos de coloração estrutural decorrentes de variações na espessura do filme e na morfologia da superfície. Análises termogravimétricas (TGA e dTG) indicaram que os revestimentos melhoraram a proteção contra degradação oxidativa dos CFFs, com o adiamento no início da degradação observado em amostras submetidas a ciclos de ALD mais elevados. Em essência, esta pesquisa destaca a relação sutil entre os parâmetros de processamento do ALD e sua influência coletiva tanto nas propriedades estéticas quanto funcionais dos CFFs. O estudo ilustra o potencial do ALD na personalização dos CFFs para aplicações que exigem características específicas de cor e resistência térmica, equilibrando a discussão entre as mudanças morfológicas da superfície e suas implicações para o comportamento de cor e térmico.			
12. GRAU DE SIGILO:  <span style="display: flex; justify-content: space-around;"><input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO    <input type="checkbox"/> RESERVADO    <input type="checkbox"/> SECRETO</span>			