

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Ricardo Shindi Hosokawa

DELINEAÇÃO DE PADRÕES NA SUPERFÍCIE DA POLIAMIDA POR PROCESSO
DE PLASMA

SOROCABA
2016

Ricardo Shindi Hosokawa

DELINEAÇÃO DE PADRÕES NA SUPERFÍCIE DA POLIAMIDA POR PROCESSO
DE PLASMA

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Materiais sob a orientação da Prof^a Dra. Elidiane Cipriano Rangel.

SOROCABA
2016

Hosokawa, Ricardo Shindi.
Delineação de padrões na superfície da poliamida
por processo de plasma / Ricardo Shindi Hosokawa, 2016
115 f. : il.

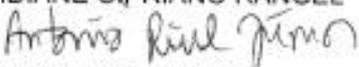
Orientadora: Prof^a Dra. Elidiane Cipriano Rangel

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Plasma. 2. HMDSO. 3. Padrões. 4.
Organosilicone. 5. Molhabilidade. I. Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RICARDO SHINDI HOSOKAWA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 17 dias do mês de novembro do ano de 2016, às 13:30 horas, no(a) Auditório da UNESP/SOROCABA, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof^o Dr^a ELIDIANE CIPRIANO RANGEL - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / ICTS/UNESP - Câmpus de Sorocaba, Prof. Dr. ANTONIO RIUL JUNIOR do(a) Instituto de Física Gleb Wataghin / Universidade Estadual de Campinas, Prof^o Dr^a MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA do(a) Curso de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia/UNESP/Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RICARDO SHINDI HOSOKAWA, intitulada **Delineação de Padrões na Superfície da Poliamida por Processo de Plasma**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof^o Dr^a ELIDIANE CIPRIANO RANGEL
Prof. Dr. ANTONIO RIUL JUNIOR
Prof^o Dr^a MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À Profa. Dra. Elidiane Cipriano Rangel pela confiança, paciência e orientação deste trabalho.

Aos professores: Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz, Prof. Dr. Steven F. Durrant, Prof. Dr. José Roberto Bortoleto e Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini pelo aprendizado.

Aos colegas Rafael Parra e Jéssica Gonçalves pelas micrografias das amostras e pelos espectros e mapas composicionais gerados no SEM (MEV).

Aos Srs. Evandro Martin Lanzoni e Carlos Costa do LNNano (Campinas) pela realização das análises e imagens do AFM.

À Bruna Antunes Más e a Profa. Dra. Eliana Aparecida de Rezende Duek da PUC Sorocaba pelos testes e análises de adesão e proliferação de células fibroblásticas cultivadas sobre as amostras depositadas.

Ao Sr. Gilvan Silva da empresa Schaeffler Brasil Ltda. pelas análises das amostras no SEM (MEV) e EDS.

Ao pessoal da secretaria do POSMAT (UNESP Bauru) pelo apoio e atenção.

Aos colegas de laboratório Rita Rangel, Péricles Santana, Thaís Matiello, César Antônio e a todos que me ajudaram com as atividades no LapTec.

Ao meu chefe Renato Oliveira da empresa Schaeffler Brasil Ltda.

Aos coordenadores: Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto e Prof. Dr. Laércio Avileis Júnior da Faculdade de Engenharia de Sorocaba pelo suporte.

À minha filha, pela compreensão nos momentos de minha ausência.

Aos meus pais e a minha família que sempre me apoiaram.

Aos meus amigos Felipe Battaglin e Énilin Vieira de Araújo pela amizade e apoio durante estes anos em que estivemos juntos no curso de Mestrado.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (LNNano / CNPEM) pela realização das análises no AFM.

*"Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende."
Leonardo da Vinci*

HOSOKAWA, R. S. **Delineação de padrões na superfície da poliamida por processo de plasma.** 2016. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2016.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a possibilidade de se criar padrões regularmente distribuídos sobre a superfície da poliamida (PA), utilizando o processo de deposição de filmes em plasmas de baixa pressão. Para tal, um único procedimento foi empregado utilizando-se uma malha metálica comercial (60 μm) como máscara para delinear pilares na superfície da poliamida. Os plasmas de deposição foram gerados a partir de atmosferas contendo 70% de hexametildisiloxano (HMDSO) e 30% de oxigênio a uma pressão total de 23 Pa, já incluído o valor de 3 Pa referente à pressão de fundo. O plasma foi ativado pela aplicação do sinal de radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) no suporte de amostras enquanto o eletrodo superior permaneceu aterrado. O tempo de deposição, t , foi alterado de 15 a 90 min. Na etapa inicial do trabalho o filme foi uniformemente depositado sobre o polímero sem a utilização de máscara. Uma segunda etapa de experimentos foi realizada, utilizando-se condições idênticas às anteriores, mas com o auxílio da trama metálica sobre as amostras para guiar a deposição do filme somente nos poros da máscara. Filmes organosilicones, compostos por estruturas granulares e com espessuras dependentes de t , foram uniformemente depositados sobre a PA quando a máscara não foi utilizada. A deposição do filme independentemente da condição de t , aumenta a rugosidade superficial e transforma a amostra inicialmente hidrofílica em hidrofóbica. Muito embora t afete de forma suave a composição química, estrutura molecular e a molhabilidade do filme, seu efeito na espessura da camada é substancial. Padrões na forma de pilares foram regularmente definidos na superfície da PA com a deposição do filme organosilicone e a utilização da máscara. A altura dos pilares cresce com t alcançando até 1 μm . Para os maiores valores de t empregados, as máscaras não atuaram efetivamente como sombra na região dos fios. Observou-se que a molhabilidade da superfície ficou estável com o tempo de envelhecimento e não foi afetada pelos padrões.

Palavras-chave: Plasma, HMDSO, padrões, organosilicone, molhabilidade.

HOSOKAWA, R. S. **Delineation of Patterns in the Polyamide Surface by Plasma Process**. 2016. 115 p. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2016.

ABSTRACT

In this work it was investigated the possibility of creating patterns regularly distributed on the surface of the polyamide (PA), using the process of film deposition in low pressure plasmas. For such, a single procedure was employed using a commercial metallic mesh (60 μm) as a mask to delineate pillars on the polyamide surface. The depositing plasmas were generated from atmospheres containing 70% of hexamethyldisiloxane (HMDSO) and 30% of oxygen at a total pressure of 23 Pa, already included the amount of 3 Pa related to the background pressure. The plasma was activated applying a radiofrequency signal (13.56 MHz, 150 W) to the sample holder while grounding the topmost electrode. Deposition time, t , was changed from 15 to 90 min. In the initial stage of the work the film was evenly deposited on the polymer without the usage of mask. A second step of experiments was performed, using the same conditions as earlier, but with the aid of the metallic frame on the samples to guide the film deposition only in the pores of the mask. Organosilicones films consisting of granular structures and thickness dependent of t were evenly deposited on the PA when the mask was not used. The film deposition, independently of condition of t , increases the surface roughness and transforms the sample initially hydrophilic to hydrophobic. Although t affects smoothly the chemical composition, molecular structure and wettability of the film, its effect on the layer thickness is substantial. Patterns in the form of pillars were regularly defined on the surface of PA with the organosilicon film deposition and the usage of the mask. The height of the pillars grows with t reaching up to 1 micrometers. For higher values of t , the masks did not act effectively as shadow in the wire region. It was observed that the surface wettability was stable with the aging time and it was not affected by the patterns.

Keywords: Plasma, HMDSO, patterns, organosilicon, wettability.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	Poliamida	14
2.2	Classificação de padrões	15
2.3	Plasma	17
2.4	Tratamento a plasma	19
2.4.1	Pulverização catódica - <i>Sputtering</i>	20
2.4.2	Remoção química - <i>Etching</i>	21
2.4.3	Deposição de vapor químico induzida a plasma	22
2.4.4	Incorporação de espécies	22
2.5	Técnicas de análise	23
2.5.1	Ângulo de contato	24
2.5.2	Perfilometria	28
2.5.3	Microscopia de força atômica	29
2.5.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X	30
2.5.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	32
3	DETALHES EXPERIMENTAIS	38
3.1	Sistema de deposição a plasma	38
3.2	Preparação dos substratos	39
3.3	Tratamento a plasma	40
3.4	Métodos e procedimentos de caracterização	41

3.4.1	Ângulo de contato	41
3.4.2	Perfilometria	42
3.4.3.	Microscopia de força atômica.....	42
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X	43
3.4.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	44
3.4.6	Termometria	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Efeito do tempo de deposição	45
4.1.1	Espessura e taxa de deposição	45
4.1.2	Estrutura molecular e composição elementar	49
4.1.3	Morfologia e topografia das amostras	61
4.1.4	Considerações finais	69
4.2	Criação de padrões na superfície da PA pela deposição a plasma com utilização de máscara	70
4.2.1	Caracterização dos padrões	70
4.2.2	Morfologia e topografia da superfície	70
4.2.3	Composição química dos padrões	80
4.2.4	Ângulo de contato	82
4.3	Criação de padrões na superfície da PA pela deposição a plasma utilizando máscaras de materiais e dimensões diferentes para avaliação no comportamento de cultivo celular	84
4.3.1	Microestrutura superficial	84
4.3.2	Composição química	90
4.3.3	Molhabilidade	92

4.3.4	Considerações finais	94
5	CONCLUSÕES	96
6	PERSPECTIVAS DE APLICAÇÕES	97
7	TRABALHOS PUBLICADOS	98
8	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A	108

1 - INTRODUÇÃO

A crescente exigência por materiais de alto desempenho e baixo custo tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais ou a “modificação” dos já existentes. Em muitos casos, a alteração somente das propriedades de superfície é suficiente para viabilizar a aplicação. Exemplos aparecem na construção de dispositivos biotecnológicos (WU et al., 2001; GRANDIN e TEXTOR, 2012), sensores óticos (ZHANG et al., 2012), eletrônicos (KUNIHITO et al., 2010) e optoeletrônicos (CHU, 2012), cápsulas para liberação controlada de fármacos (KOST, 1990) e superfícies autolimpantes/antiaderentes (BAHNERS et al., 2007). Todos estes exemplos representam dispositivos de alto valor agregado e cuja construção depende primariamente de propriedades de superfície bastante específicas.

Um meio efetivo de se controlar propriedades de superfície de sólidos é por intermédio do ajuste da topografia e morfologia superficial uma vez que estas afetam propriedades macroscópicas. Em virtude disto, muitas pesquisas foram conduzidas nos últimos anos com o intuito de criar micro- e nano-padrões na superfície de sólidos, onde diferentes metodologias, como a deposição química de vapor (CVD) (LAU et al., 2003), deposição eletroquímica (SHIRTCLIFFE et al., 2004), reação química úmida (MUMM, van HELVOORT e SIKOSKI, 2009), *electrospinning* (RENEKER et al., 2000; MA et al., 2005), tratamento a plasma (KINOSHITA et al., 2010) e outras técnicas (HAN, XU e CHO, 2005; YANG, TIAN e CHEN, 2009) são normalmente empregadas.

Muito embora a grande maioria dos estudos de texturização superficial seja voltada para o controle das propriedades termodinâmicas de superfície, existem outros que visam controlar propriedades óticas, elétricas, tribológicas tão bem como as interações com meios corrosivos/biológicos. Qi et al. (2009) relatam a obtenção de superfícies de silício com padrões piramidais empregando-se tratamentos com a técnica de reação química úmida. Tais padrões foram obtidos na superfície do Si com a utilização do processo de *etching* com KOH e *etching* catalítico de prata sucedido por um tratamento de fluoroalquilsilano. Padrões de poliamida foram criados em superfícies metálicas por *electrospinning* (RENEKER et al., 2000; MA et

al., 2005). Neste relato, a poliamida foi aspergida a partir de um êmbolo sob pressão em direção a um substrato metálico rotativo e pela diferença de potencial entre o bico injetor e esta superfície, finíssimos filetes poliméricos foram depositados originando padrões geométricos. Já no trabalho elaborado por Scheen et al. (2011), foram obtidas superfícies do tipo *fakir* de seção triangular em placas de poliimida pelo *etching* em plasmas de oxigênio. Primeiramente, um filme de Si_3N_4 foi depositado sobre o substrato por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Por meio de técnicas tradicionais de fotolitografia regiões específicas do filme de Si_3N_4 foram sensibilizadas e posteriormente removidas em plasmas de CF_4/CHF_3 originando máscaras de Si_3N_4 com aberturas de formato circular ou triangular. Finalmente um tratamento a plasma de oxigênio foi realizado para a retirada do polímero nas áreas desprotegidas pela máscara permitindo assim a delineação de padrões. Superfícies com padrões côncavos, também conhecidos como *micro-hoodos* ou tanques, foram fabricados por Tuteja et al. (2007). Para tal, máscaras de SiO_2 foram depositadas em pastilhas planas de Si por *electrospinning* e expostas a duas etapas de *etching*. Foram obtidos pilares de silício rebaixados recobertos com uma camada de 300 nm de SiO_2 tão bem como depressões. Padrões distribuídos de forma aleatória na superfície de placas de PVC com formato similar ao de postes e com diâmetros da ordem de nanômetros foram obtidos por meio de tratamento de bombardeamento iônico de baixa energia em plasma de argônio (RANGEL et al., 2011). Neste estudo, foi observado ser possível controlar a geometria e concentração de padrões variando-se as condições de excitação do plasma. Uma metodologia simples para construção de padrões em polímeros foi reportada por Ellinas et al. (2011). O processo consiste em se promover a ablação de material em plasma de oxigênio em conjunto ao processo de litografia coloidal por meio do emprego de telas. Variando-se os parâmetros de potência, tempo de exposição ao plasma e características da máscara, observou-se que as alturas e diâmetros dos padrões podem ser controlados.

Portanto, considerando-se os relatos apresentados na literatura, conclui-se que a construção de padrões superficiais pode ser realizada por diferentes metodologias e empregando-se diferentes materiais. Todavia, muitas delas envolvem processos complexos, de múltiplas etapas e custo elevado inviabilizando suas implementações em escala industrial. Neste sentido, o desenvolvimento de

metodologias simples, custo-efetivas e ambientalmente corretas são mandatórias para permitir o controle das propriedades de superfícies produzidas industrialmente. Considerando-se tais aspectos, processos de plasma de baixa temperatura aparecem como ferramenta em potencial, pois permitem ajustes na composição química, morfologia e topografia de materiais de forma sequencial ou até mesmo simultânea. O processo é, em geral, simples, barato e não gera resíduos poluentes ao meio ambiente e nem nocivos ao organismo humano. Foi demonstrado recentemente (LOPES et al., 2012) que filmes organosilicones podem ser depositados a partir de plasmas de hexametildisiloxano com taxas de deposição entre 100 e 300 nm/min controlando-se os parâmetros de excitação do plasma. Em outras palavras, estruturas com alturas de até 8 μm podem ser crescidas utilizando-se estes filmes. Estes materiais apresentam resistência à deformação plástica, resistência ao risco e ao desgaste (LOPES et al., 2012) por possuírem estrutura de um elastômero. Eles são transparentes na região visível do espectro eletromagnético e apresentam afinidade a substratos poliméricos por serem de mesma natureza, resultando em boa adesão. Estas características tornam as camadas organosilicones potenciais candidatas para a criação de padrões em superfícies poliméricas.

Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi a de utilizar o processo de única etapa de deposição de filmes organosilicones a plasma para criar estruturas tridimensionais na superfície da poliamida. Também conhecida no meio comercial como nylon®, a poliamida (PA) é um material amplamente utilizado em uma vasta gama de aplicações, como, por exemplo, em roupas, calçados, tapetes, carpetes, patins, cordas, etc. A indústria automotiva é uma das grandes consumidoras de PA em virtude de sua alta resistência mecânica e térmica, além de ser uma ótima aliada na busca por redução de peso e, conseqüentemente, na diminuição do consumo de combustível e emissões de CO₂. Para a criação de padrões regularmente espaçados neste material, é proposta a utilização de máscaras comerciais constituídas por tramas metálicas com geometrias e dimensões específicas. Adotou-se a hipótese de que a deposição do filme organosilicone a plasma com o auxílio da máscara comercial guiaria o crescimento de padrões somente na região dos poros. De acordo com esta premissa, a forma e dimensões dos padrões poderiam ser controladas pelas características da máscara utilizada e pelos parâmetros de excitação do

plasma. Por ser executada em apenas um procedimento e em um único reator, a metodologia apresenta grande potencial de aplicação diferentemente dos métodos relatados na literatura. O processo pode ser dimensionado para produção em larga escala e, quando desenvolvido, pode ser aplicado a outras superfícies poliméricas.

2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

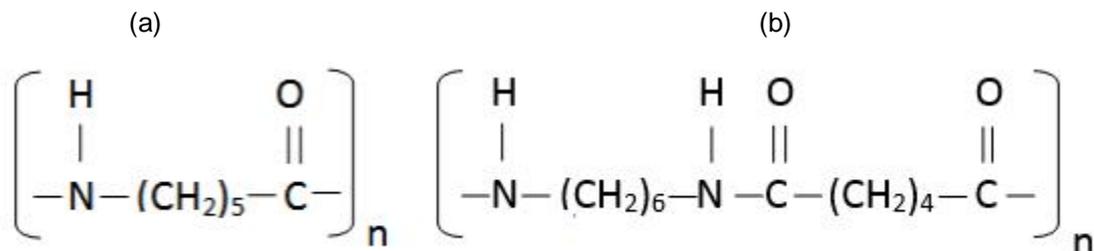
2.1 - Poliamida (PA)

Polímeros são macromoléculas formadas por uma repetição de moléculas menores chamadas de monômeros (RUDIN e CHOI, 2015). Quando esta repetição ocorre uma vez, tem-se um dímero, ou seja, há dois monômeros na cadeia. Obtém-se um trímero quando há duas repetições do monômero e polímero quando a repetição ocorre n vezes. A palavra polímero origina-se do grego *poli* que significa muitos e *meros* que significa partes (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006). Os polímeros são produzidos a partir de uma reação chamada de polimerização (CANGEMI, SANTOS e NETO, 2009). A importância dos polímeros para a sociedade moderna é evidenciada pela variedade de produtos e objetos confeccionados a partir deste material.

As poliamidas, também conhecidas como *nylon*®, são polímeros que contêm o grupo polar amida ($-\text{CONH}_2$) e apresentam longas cadeias. Quanto menor for a distância entre os grupos amida na estrutura, melhores serão suas propriedades mecânica e térmica (GUTIÉRREZ et al., 2014). As poliamidas possuem alta resistência mecânica, alta rigidez, boa tenacidade, são autoextinguíveis, resistentes ao envelhecimento e à abrasão e também ao ataque de gorduras, combustíveis e materiais aromáticos. Além disto, possuem ótima fluidez na injeção, mas absorvem umidade. Outra característica bastante interessante é que elementos como pigmentos, fibra de vidro, lubrificantes, estabilizantes, cargas minerais podem ser adicionados na sua composição. (PIATTI e RODRIGUES, 2005). A poliamida, dentre os materiais poliméricos de engenharia, é um dos mais utilizados devido a sua ótima relação custo/benefício. As poliamidas são muito empregadas em substituição a outros materiais como, por exemplo, o aço. Algumas vantagens desta troca incluem menor peso, possibilidade de obtenção de peças com geometrias mais complexas, redução nas emissões de CO_2 , redução de custos, menores investimentos em termos de manufatura, resistência à corrosão e facilidade no processamento. Dentre as desvantagens aparecem a deterioração quando utilizada em temperaturas elevadas, variação dimensional quando absorvem umidade, razões que motivam uma série de estudos focados neste material.

Basicamente, existem dois tipos principais de poliamida: a poliamida 6 (PA 6) e a poliamida 6.6 (PA 6.6), cujas estruturas químicas são apresentadas na Figura 1. A poliamida 6.6 é produzida pela reação entre a hexametilenodiamina e o ácido adípico. Como resultado da reação entre estas duas substâncias origina-se o adipato de hexametilenodiamina ou o sal de *nylon*[®], que é o monômero constituinte do polímero comercialmente conhecido como *nylon*[®]. Já a poliamida 6 origina-se por meio da polimerização do monômero caprolactama. A poliamida foi sintetizada pela primeira vez na DuPont em 1935 por um químico norte-americano chamado Wallace Hume Carothers (SEYMOUR e KIRSHENBAUM, 1986).

Figura 1 – Estrutura Química da poliamida 6 (a) e poliamida 6.6 (b).



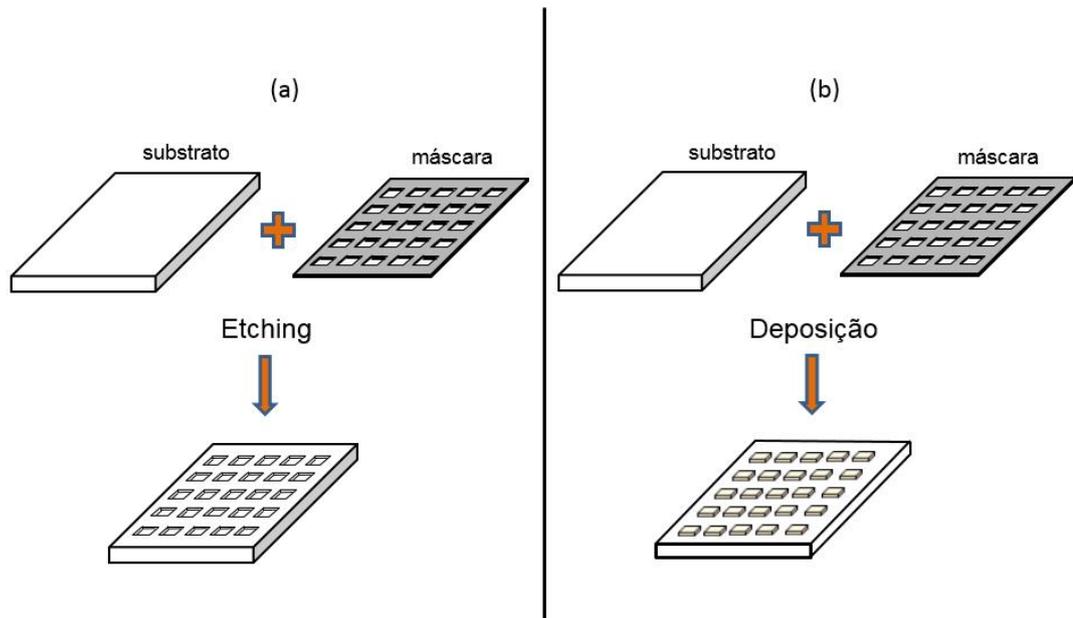
Fonte: O próprio autor.

2.2 - Classificação de padrões

A construção de padrões de diferentes formas e dimensões na superfície de polímeros tem sido bastante explorada nas áreas de engenharia e medicina para confecção de dispositivos eletrônicos plásticos (SINGH e SARICIFTCI, 2006), semicondutores (BLACK et al., 2007), estruturas porosas tridimensionais ou *scaffolds* (DHANDAYUTHAPANI et al., 2011), dispositivos ópticos (CAMPBELL et al., 2000) e superfícies microestruturadas (SEEMANN et al., 2004).

Em termos de processos de fabricação, os padrões podem ser construídos conforme as abordagens de cima para baixo (*top-down*) ou de baixo para cima (*bottom-up*) conforme ilustrado na Figura 2. O Instituto Foresight, uma organização sem fins lucrativos da Califórnia utilizou em 1989 estes termos pela primeira vez na área de nanotecnologia (BURGESS, 2012).

Figura 2 – Ilustração da sequência de produção de padrões conforme abordagem *top-down* (a) e *bottom-up* (b).



Fonte: O próprio autor.

A abordagem *top-down* utiliza equipamentos de microfabricação com o intuito de remover material para delinear as estruturas superficiais. Por exemplo, por meio da técnica de fotolitografia óptica, que é um processo que consiste em transferir a geometria de padrões para uma resina fotossensível aos raios ultravioletas, é possível construir padrões por meio de corrosão química em um filme depositado. A fotolitografia é uma técnica com bom custo benefício, indicado para modelagem de padrões em superfícies de áreas grandes e que requeiram boa qualidade no controle de alinhamento e topografia dos padrões (BURGESS, 2012).

Já a abordagem *bottom-up* está relacionada ao conceito de criação, pois o objetivo é construir estruturas a partir de pequenos componentes (Figura 2). A abordagem *bottom-up* refere-se, muitas vezes, ao conceito de construção pois, neste caso, existem elementos, sejam átomos, moléculas ou partículas que são empilhadas para a obtenção de estruturas ou dispositivos (BURGESS, 2012). Há 3 formas de construção dentro da abordagem *bottom-up*. A primeira é a síntese química, que consiste na obtenção de materiais utilizando-se moléculas e

nanopartículas. A segunda é a autoconstrução, onde nanoestruturas ordenadas são obtidas pela organização autônoma de átomos e moléculas por meio de interações químicas e a última, é a montagem posicional, onde átomos e moléculas são manipulados um a um (VARADAN et al., 2010). Geralmente, a abordagem *bottom-up* parte de elementos menores para a obtenção de estruturas mais complexas ao passo que a abordagem *top-down* objetiva construir estruturas menores a partir de um objeto maior (BURGESS, 2012).

Além da classificação quanto à forma com que os padrões são construídos, eles também podem ser classificados quanto à disposição, ou seja, podem ser padrões regulares ou aleatórios. Padrões regulares são aqueles que são distribuídos ordenadamente e estão equidistantes um em relação aos outros. Os padrões aleatórios não possuem esta uniformidade (TONG, 2014).

2.3 - Plasma

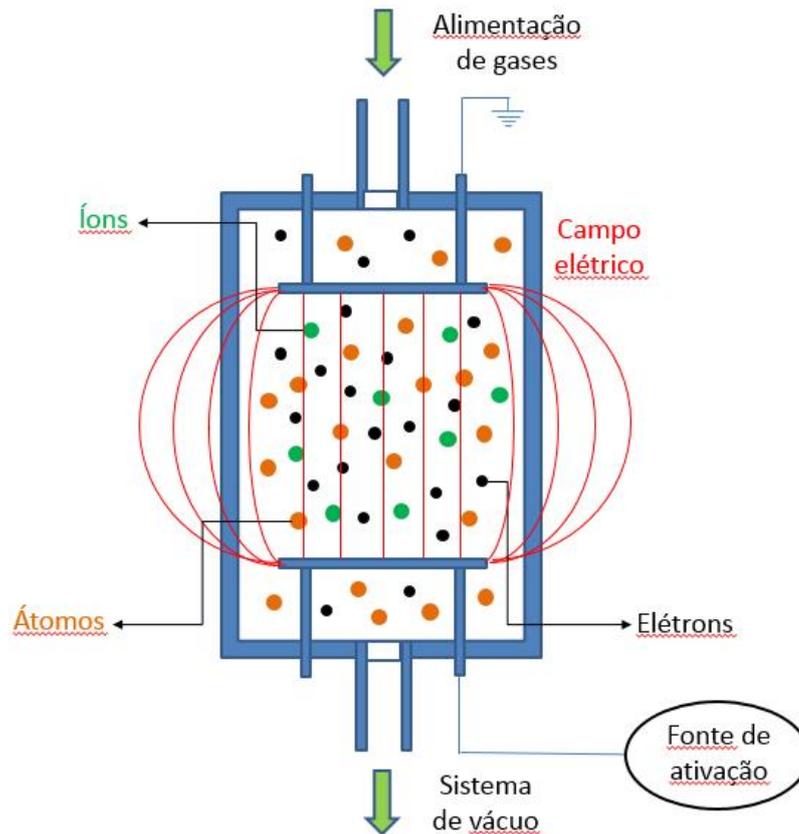
O quarto estado da matéria, como é definido o plasma, compõe de forma natural aproximadamente 99% de toda matéria existente no universo (FELIPINI, 2005), mas há algumas décadas os plasmas de baixa temperatura começaram a fazer parte também de tecnologias do dia-a-dia do ser humano com o surgimento das lâmpadas fluorescentes e do monitor de plasma. Plasma é definido como um gás ou vapor notadamente ionizado constituído de pares íons-elétrons, ou seja, de partículas carregadas positivamente na mesma proporção das carregadas negativamente, resultando em uma carga final nula. O plasma é eletricamente neutro, porém conduz eletricidade (YASUDA, 1985). Além dos íons, há a presença de radicais livres e partículas em estados excitado e neutro. Na definição moderna, plasma é conceituado como um gás consideravelmente ionizado (YASUDA, 1985). A utilização do termo plasma para definir um gás ionizado começou com o físico-químico norte-americano Irving Langmuir em 1927 durante seus estudos em equipamentos contendo gases ionizados. Ele observou que a forma como o gás ionizado transportava elétrons, íons e outras partículas era bastante similar ao sistema do plasma sanguíneo que transportava glóbulos brancos (leucócitos), glóbulos vermelhos (hemácias) e germes (ARAÚJO, 2015). Os plasmas podem ser classificados como sendo naturais ou de laboratório (FELIPINI, 2005). Plasmas

naturais são aqueles encontrados naturalmente no Universo e os de laboratório são aqueles gerados de forma controlada pelo homem. A faixa de temperatura e pressão que se encontram os plasmas é bastante ampla. Meio interestelar, interior do Sol, nebulosas gasosas, aurora boreal, vento solar, relâmpagos, chamas, ionosfera terrestre são alguns exemplos de plasma natural. Interruptores de alta potência, lâmpadas fluorescentes e de arco, letreiros de neon, monitores de plasma e a propulsão de foguetes (PIEL, 2010) são exemplos de plasma de laboratório. Os plasmas de laboratório podem ainda ser subdivididos em 3 tipos, plasmas originários de fusão termonuclear, plasmas térmicos ou “quentes” e os não-térmicos, também conhecidos como plasmas frios (FELIPINI, 2005).

Para se gerar um plasma é necessário realizar a ionização de um gás ou vapor, fornecendo energia por aumento de temperatura, irradiação, aplicação de campos elétricos e magnéticos ou por outros meios de excitação. Os plasmas frios podem ser obtidos em laboratórios aplicando-se um campo elétrico de tensão contínua ou alternada (baixa frequência, radiofrequência, micro-ondas) em um gás mantido à baixa pressão no interior de uma câmara de vácuo. O mecanismo de geração do plasma baseia-se no fato de todo gás ser constituído por elétrons livres, também conhecidos como elétrons primários, removidos de átomos e moléculas em virtude de radiações cósmicas e também de radiações ultravioleta (SILVA, 2007). Elétrons livres naturalmente presentes no gás são acelerados pelo campo atingindo níveis de energia mais elevados para que possam, por meio das colisões, ionizar outros átomos e produzir elétrons secundários (BITTENCOURT, 2004). A Figura 3 ilustra uma câmara de vácuo onde um campo elétrico é aplicado a um gás a baixa pressão. As colisões, que são inelásticas, ocorrem entre elétrons e átomos ou moléculas neutras do gás (RACK, 2011). Além da ionização, pode ocorrer fragmentação de uma molécula com o surgimento de radicais livres ou ainda a promoção de espécies para um estado eletrônico excitado. Devido a sua elevada instabilidade, espécies excitadas são propensas a retornarem ao estado fundamental em um curto espaço de tempo (10^{-8} - 10^{-9} s) emitindo energia na forma de fótons (INAGAKI, 1996). O processo de de-excitação é responsável pela luminescência característica dos estados de plasma e pela sua denominação de plasma de descarga luminescente. É necessário haver um contínuo fornecimento de

energia ao sistema para que o gás permaneça ionizado evitando assim a recombinação das partículas carregadas e a extinção do estado de plasma.

Figura 3 - Ilustração de um plasma ativado por um campo elétrico.



Fonte: O próprio autor

Em plasmas excitados em atmosfera de baixa pressão (mTorr), apesar da temperatura dos elétrons atingir a faixa de $10^4 - 10^5$ K, a do gás mantém-se próxima à da temperatura ambiente, razão pela qual eles são classificados como “plasmas frios” e são ideais para tratamentos onde a amostra não pode ser exposta a temperaturas elevadas.

2.4 - Tratamento a plasma

Plasmas são complexos formados por espécies carregadas positivamente (íons), negativamente (elétrons) e por espécies neutras no estado fundamental ou

excitado (FELIPINI, 2005). Como estas espécies são, de forma geral, reativas e/ou energéticas, suas interações com a superfície de materiais induzem alterações em sua composição e estrutura. Podem ainda proporcionar remoção de material e também deposição de filmes sobre estas superfícies. Dependendo do tipo de alteração promovida na superfície do material, pode-se classificar os plasmas como de deposição, remoção de material ou de incorporação de espécies (MOROSOFF, 1990). Para o caso de deposição a plasma, processo normalmente conhecido como polimerização a plasma, ocorre a formação de materiais devido à fragmentação de compostos orgânicos provocada pela ação do plasma, dando origem assim, à formação de filmes ou pós sobre as superfícies que se encontram em contato com o plasma. Quando o tratamento é realizado com gases não polimerizáveis, ao invés de deposição pode ocorrer remoção de material, promovendo assim uma alteração na superfície do substrato. Quando a remoção acontece por meio de reações químicas, o processo é conhecido por *etching* e quando a remoção é por meios físicos, ou seja, quando átomos são ejetados a partir da superfície do material devido à transferência de momento das espécies que compõem o plasma para os átomos do substrato, o processo é conhecido por *sputtering* (Rangel et al., 2004). Por fim, pode haver uma interação entre espécies do plasma e a superfície do substrato, resultando em uma alteração composicional do material. Neste caso, o que ocorre é uma incorporação de espécies químicas. Qualquer que seja o tipo de tratamento utilizado é importante salientar que o resultado depende fortemente dos parâmetros da descarga empregada.

Nas seções subsequentes, cada um destes processos é detalhado.

2.4.1 - Pulverização catódica - *Sputtering*

A pulverização catódica ou *sputtering* é um processo de remoção física de material em que átomos ou moléculas são retirados da superfície de um sólido devido à transferência de energia em colisões de espécies massivas presentes no plasma e átomos localizados na superfície do material. Para que o *sputtering* ocorra, a espécie projétil deve transferir energia igual ou superior à de ligação do átomo que compõe a superfície. O *sputtering* será mais efetivo se forem utilizados elementos químicos não reativos e de maior massa em virtude de uma transferência de

momento maior e por não haver incorporação da espécie projétil ao material tratado (LIMA, GUARANY e ARAÚJO, 2006). Os fragmentos gerados pelo *sputtering* podem ser retirados pelo sistema de vácuo ou continuar no plasma. Neste caso, eles podem ser redepositados no alvo ou mesmo lançados em direção a um substrato a ser recoberto, ocorrendo assim a condensação e, conseqüentemente, a formação do filme (ROSÉN, 2006). Inicialmente, o *sputtering* foi definido como um processo de bombardeamento de partículas energéticas com o objetivo de remover átomos da superfície de um material. Mas em 1853, W. R. Grove relatou ter observado deposição metálica por meio desta técnica. Atualmente, o processo de *sputtering* é amplamente utilizado tanto para limpeza de superfícies como para deposição de filmes finos (ROSÉN, 2006). O argônio é o gás normalmente empregado neste processo por ser abundante e barato em comparação aos outros gases nobres. Nos casos em que há a utilização de um gás reativo como, por exemplo, nitrogênio ou oxigênio, o processo torna-se um *sputtering* reativo. Sua vantagem em relação a outras técnicas é que ocorre uma intensificação na reatividade do plasma, aumentando assim a quantidade de radicais e demais partículas ativadas (ROSÉN, 2006).

2.4.2 - Remoção química - *Etching*

A remoção de material por vias químicas em ambiente de plasma, também chamada de *etching*, é um processo de ablação baseado na afinidade química existente entre espécies do gás que compõe a atmosfera de plasma e átomos do material. Assim, para promover o *etching* de um dado material deve-se selecionar especificamente o gás a ser empregado no processo. Os fragmentos removidos da superfície originam subprodutos voláteis que são descarregados pelo sistema de vácuo, ou reativados e incorporados na superfície. Muito utilizado como um processo de limpeza ou na preparação de superfícies que receberão algum tipo de camada (RANGEL, 1999), o *etching* pode ser classificado de acordo com a forma com que o material é removido da superfície, ou seja, isotrópico ou anisotrópico. No processo de *etching* anisotrópico, a taxa de remoção não é a mesma em todas as direções, enquanto que no *etching* isotrópico a taxa de remoção é uniforme em todas as direções (McGEOUGH, 1988).

2.4.3 - Deposição de vapor químico induzida a plasma

A deposição de vapor químico induzida a plasma ou PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) é uma técnica em que a ativação de precursores orgânicos ou metálicos (LEE e SUNDARARAJAN, 2010) é realizada por ação do plasma e não pelo calor. A deposição pode ser realizada sobre superfície de diferentes materiais como polímeros, metais, vidros e cerâmicas. A partir da ação do plasma o composto de interesse (gás ou vapor) é fragmentado e transformado em subprodutos do monômero. Espécies reativas geradas pela dissociação química reagem com espécies da superfície depositando-se sobre elas. Durante o processo, podem ocorrer as reações homogêneas e heterogêneas de polimerização e também de ablação. As taxas com que a remoção e a deposição acontecem definem a velocidade de crescimento da camada. Como ambos processos dependem dos parâmetros de excitação do plasma, pode-se priorizar um mecanismo em detrimento de outro. A polimerização em plasmas de baixa pressão pode ser realizada em descargas excitadas de diversas formas como, por exemplo, com tensão contínua ou alternada (micro-ondas, radiofrequência ou com sinais de baixa frequência), por acoplamento capacitivo ou indutivo (GARCIA e BITTENCOURT, 2010).

A técnica de PECVD vem sendo cada vez mais utilizada por ser um processo rápido, limpo, fácil de executar e de baixo custo. Como os filmes depositados por PECVD apresentam propriedades fortemente dependentes dos parâmetros de deposição pode-se realizar ajustes específicos que tornem as propriedades dos filmes mais adequadas para aplicações práticas. Exemplos são as camadas protetivas duras, lubrificantes e resistentes ao desgaste que já são utilizadas comercialmente em dispositivos metalúrgicos. Filmes transparentes com propriedades de barreira são essenciais para a produção de embalagens alimentícias e para proteção de superfícies metálicas contra a corrosão. Já as camadas absorvedoras de radiação são utilizadas na confecção de janelas óticas e na proteção de polímeros contra a degradação em aplicações externas (*outdoor*) (RABELLO, 2000).

2.4.4 - Incorporação de espécies a plasma

Plasmas estabelecidos a partir de gases não polimerizáveis, tais como, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, flúor e vapor d'água, diluídos ou não em gases nobres, também podem promover alterações na superfície de sólidos pela incorporação de espécies. O mecanismo básico de incorporação ocorre pela existência de afinidade química entre espécies ativadas pelo plasma e espécies da superfície que se recombinam introduzindo grupos inicialmente não existentes na superfície. A incorporação de espécies, que pode ocorrer simultaneamente à remoção de outras, pode afetar não somente sua composição química como também sua estrutura molecular. Exemplos deste tipo de tratamento são a nitretação, a cementação, a boretação e a oxidação a plasma, a incorporação de grupos polares ou não polares para alterações de propriedades termodinâmicas de superfície ou o coeficiente de atrito. Apesar de serem menos comuns, tratamentos de difusão de elementos metálicos, como o alumínio e o cromo também são possíveis (VETTER, 2005).

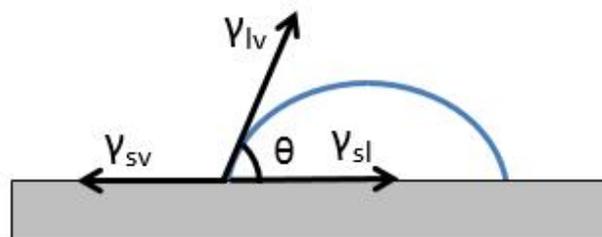
Outra forma de realizar incorporação de espécies na região próxima da superfície de sólidos é pela implantação iônica por imersão em plasmas. Neste processo, íons positivos, abundantes no plasma, são direcionados ao material pela aplicação de tensão negativa ao mesmo. Os íons atingem a superfície com energias que dependem da tensão aplicada como também dos parâmetros do plasma, e são implantados. Controlando-se os parâmetros deste processo pode-se implantar espécies com duas finalidades: dopagem ou modificação estrutural pela deposição de energia. Para implantações objetivando-se alterações estruturais, utilizam-se íons de mais alta energia (dezenas de keV). Ao penetrarem no material, os íons transferem energia para os elétrons e núcleos da amostra por colisões inelásticas e elásticas, respectivamente, e vão sendo desacelerados de forma contínua sendo implantados em profundidades que, muitas vezes, não possibilitam que seus efeitos químicos sejam detectados. Todavia, o efeito da energia transferida é notório. A vantagem desta metodologia é que a implantação ocorre independentemente da existência de um equilíbrio termodinâmico para a difusão de íons na estrutura e permite alterações mais pronunciadas que as obtidas por outros processos de plasma (RANGEL, 1999).

2.5 - Técnicas de análise

2.5.1 - Ângulo de contato

O ângulo de contato indica o grau de interação de um líquido ou meio fluido com uma superfície. Para mensurar esta propriedade é aplicado o método de gota sésil (QUÉRÉ, 2005; ZHENG, 2010). Colocando-se uma gota líquida em repouso sobre uma superfície sólida plana colocada na posição horizontal, define-se ângulo de contato como o ângulo formado entre a superfície e a linha tangente à gota no ponto de contato interface líquido-vapor (Figura 4).

Figura 4 - Ilustração da propriedade molhabilidade e suas respectivas tensões superficiais.



θ - Ângulo de contato

γ_{lv} - Tensão superficial (interface líquido-vapor)

γ_{sv} - Tensão superficial (interface sólido-vapor)

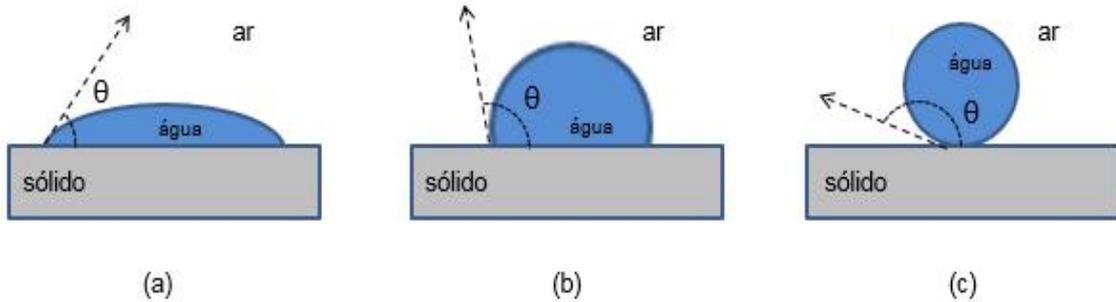
γ_{sl} - Tensão superficial (interface sólido-líquido)

Fonte: O próprio autor

Se a gota se espalhar sobre a superfície, o ângulo de contato será pequeno, ou seja, menor que 90° e a superfície em análise será considerada de alta molhabilidade, senão, a gota tenderá a permanecer na forma de uma redoma ou até mesmo na forma de uma esfera e, neste caso, o ângulo de contato será maior que 90° e conseqüentemente a sua molhabilidade será considerada baixa.

Quando a técnica de medição utiliza água como líquido de prova, o ângulo de contato tem a seguinte classificação: para ângulos de contato menores que 90° , a superfície é considerada como hidrofílica; quando é maior de 90° e menor que 150° , diz-se que a superfície é hidrofóbica e para ângulos de contato maior de 150° , as superfícies são conhecidas como superhidrofóbicas (LAFUMA e QUÉRÉ, 2003). Estas últimas possuem propriedades similares às da flor de lótus (LAFUMA e QUÉRÉ, 2003).

Figura 5 – Ilustração de uma gota em repouso sobre a superfície e as linhas que definem o ângulo de contato: (a) Superfície hidrofílica, (b) superfície hidrofóbica e (c) superfície superhidrofóbica.



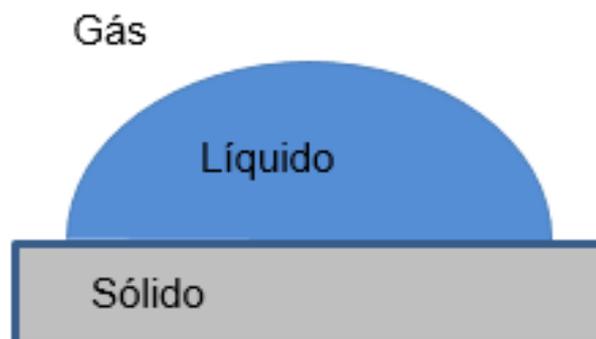
Fonte: O próprio autor

Para superfícies sólidas planas, lisas e quimicamente homogêneas (Figura 6), o ângulo de contato pode ser calculado pela equação de Young (LATTHE et al., 2012):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

onde os termos γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} referem-se às tensões interfaciais sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor respectivamente. Porém, para superfícies rugosas e quimicamente heterogêneas, o ângulo de contato pode ser obtido pela equação de Wenzel e Cassie-Baxter.

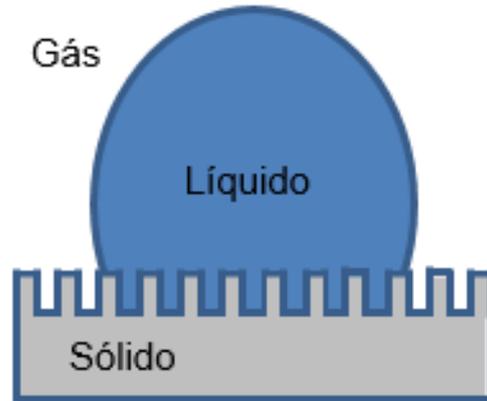
Figura 6 – Comportamento da molhabilidade de uma gota líquida sobre uma superfície conforme o modelo de Young.



Fonte: O próprio autor

O modelo de Wenzel (Figura 7) assume a gota preenchendo todas as lacunas da superfície rugosa na área de contato entre os dois meios e sua equação é baseada na equação de Young porém com um fator de correção.

Figura 7 – Comportamento da molhabilidade de uma gota líquida sobre uma superfície conforme o modelo de Wenzel.



Fonte: O próprio autor

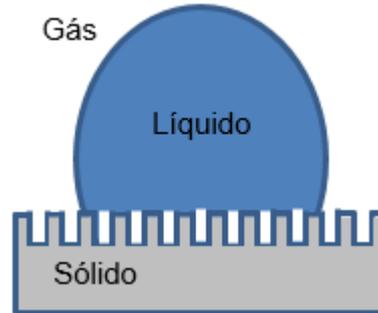
A equação de Wenzel (LATTHE et al., 2012) é dada por:

$$\cos \theta_w = r * \cos \theta = \frac{[r * (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})]}{\gamma_{lv}} \quad (2)$$

θ_w é o ângulo de contato da superfície rugosa enquanto que o termo θ se refere ao ângulo de contato de Young de uma superfície lisa semelhante e r representa o fator de rugosidade superficial do material. Como o fator r é dado pela relação entre as rugosidades real e aparente, o seu valor será igual a 1 quando a superfície for completamente lisa e maior que 1 no caso de uma superfície rugosa.

Porém, dependendo das condições de rugosidade, pode ocorrer o aprisionamento de bolhas de ar nas estruturas da superfície rugosa impedindo que o líquido penetre nestas reentrâncias (Figura 8). Para estes casos, o valor de ângulo de contato é dado pela equação de Cassie-Baxter onde é encontrado um estado composto ou heterogêneo. Para esta condição, a interface entre a gota e a superfície é bifásica, ou seja, possui uma interface líquido-sólido e outra líquido-vapor (LATTHE et al., 2012).

Figura 8 – Comportamento da molhabilidade de uma gota líquida sobre uma superfície conforme o modelo de Cassie-Baxter.



Fonte: O próprio autor

A equação de Cassie-Baxter (LATTHE et al., 2012) é dada por:

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

θ_c é o ângulo de contato aparente, que representa as contribuições das diferentes fases enquanto f_1 e f_2 representam as frações superficiais de cada fase e θ_1 e θ_2 os seus respectivos ângulos de contato na fase 1 e na fase 2. Pelo fato desta equação ser genérica, ela é extensível para superfícies não rugosas. Quando uma das superfícies está relacionada à interface ar-líquido, f é dado como a porção sólida (superfície do sólido molhado pelo líquido). Portanto, a porção ar é $1 - f$. Com $\theta = 180^\circ$ para o ar, o ângulo de contato para esta condição é dado pela seguinte equação:

$$\cos \theta_c = f * \cos \theta + (1 - f) * \cos 180^\circ = f * \cos \theta + f - 1 \quad (4) \quad (\text{LATTHE et al., 2012})$$

A histerese do ângulo de contato também pode ser quantificada pelo método de gota séssil (QUÉRÉ, 2005; ZHENG, 2010). A histerese está relacionada à resistência ou cessão da gota em escorregar para fora de uma superfície. Matematicamente, a histerese é a diferença entre o valor do ângulo de contato de avanço e de recuo e ela representa o grau de interação entre a gota e a superfície.

Estas são as duas características que permitem obter-se a caracterização da molhabilidade da superfície.

Outro conceito importante quando se trata de molhabilidade é o ricocheteamento que ocorre quando uma gota de água em queda livre salta ao entrar em contato com uma determinada superfície e, posteriormente, rola sobre a mesma. Neste caso, a superfície apresenta altos valores de ângulo de contato e baixa histerese. Isto acontece, pois não há adesão entre a gota e a superfície, ou seja, a perda de energia é muito baixa no momento do impacto (SCHEEN et al., 2011).

2.5.2 - Perfilometria

A perfilometria é uma técnica que consiste na movimentação horizontal de uma ponta de prova em uma distância pré-definida de uma superfície visando coletar dados para elaboração de seu perfil topográfico unidimensional. As variações topográficas da superfície são detectadas pelos movimentos verticais da ponta de prova, que geram sinais elétricos proporcionais a esta movimentação. Um detector acoplado à ponta transforma dados de distância em sinais elétricos que são convertidos para o formato digital e processados por programa computacional. Os perfis assim obtidos possibilitam a análise de altura ou profundidade de pontos específicos da superfície inspecionada (DEKTAK VEECO, 2007). A perfilometria é bastante utilizada em análises de rugosidade, sendo mais simples de operar e mais intuitiva que outras técnicas de maior resolução. Os dados de rugosidade são de áreas maiores, conferindo uma melhor representatividade das informações obtidas durante a caracterização.

Além da rugosidade, a técnica de perfilometria pode ser usada para medir a espessura de filmes. Para isto, é necessária uma amostra contendo um degrau entre a superfície do filme e a do substrato. Existem diferentes maneiras para delinear o degrau como, por exemplo, pela utilização de máscaras de sombreamento durante a deposição ou pela remoção da camada em região específica da superfície. Neste sistema, quando a ponta do perfilômetro encontra o degrau, ela se move na direção vertical com deslocamento igual ao da altura do obstáculo. O aparelho mede a diferença de altura gerada entre a região revestida e a descoberta, fornecendo assim a espessura da camada.

2.5.3 - Microscopia de força atômica (AFM)

O microscópio de força atômica foi desenvolvido por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber em 1986 unindo os conceitos utilizados na microscopia de varredura por tunelamento e a perfilometria (BINNIG, QUATE e GERBER, 1986). A microscopia de força atômica, AFM, surgiu para resolver um problema de limitação dos microscópios de tunelamento (STM) que não conseguem analisar superfícies de materiais isolantes, já que utilizam corrente de tunelamento. Os microscópios de força atômica, por sua vez, podem ser utilizados para análise de superfícies condutoras, semicondutoras e isolantes, pois utilizam forças de interação atômica para a geração das imagens (GARCIA e PÉREZ, 2002). A microscopia de força atômica é uma técnica de caracterização similar à perfilometria porém, utiliza ponta de prova com dimensões nanométricas. A resolução lateral da microscopia de força atômica é duas ordens de grandeza maior em comparação à perfilometria (SERRY, 2010).

A medição é realizada por meio de uma sonda ou ponta fixada a um suporte chamado *cantilever*. Basicamente, há dois tipos de ponta, uma fabricada de nitreto de silício, com um formato de uma pirâmide, e outra com a forma de um cone fino, cujo material é silício. Ocorrem deflexões no *cantilever* durante a medição devido à interação existente entre a ponta e a amostra. A força de interação pode ser atrativa ou repulsiva dependendo da distância entre a ponta e a amostra. Para grandes distâncias, o que predomina é a força atrativa como as forças de van der Waals. Com a aproximação da ponta em direção à superfície da amostra, ou seja, com a diminuição da distância, a interação passa de atrativa para repulsiva pelo surgimento da força de repulsão entre os elétrons dos átomos do substrato e os da ponta do *cantilever* (TUSSET e BALTHAZAR, 2010). Um laser, que incide sobre o *cantilever*, é refletido para um fotodetector, que recebe as informações de deflexão quando a ponta se movimenta sobre a amostra. Estas informações servem para auxiliar no controle de posicionamento da ponta e para a geração da imagem digitalizada da superfície (PINTO, RAMOS e FILHO, 2013).

Para a construção das imagens, existem 3 modos de medição: o de contato, o *tapping* e o de não-contato. O modo *tapping* é aquele em que o contato entre a ponta e a amostra é feito de forma intermitente. Este modo é frequentemente utilizado para medição de superfícies de polímero, pois propicia danos reduzidos à

superfície da amostra. O modo não-contato é parecido ao modo *tapping*, porém é menos preciso pois não há contato entre a ponta e a superfície do material analisado, sendo bastante utilizado em materiais moles (PINTO, RAMOS e FILHO, 2013).

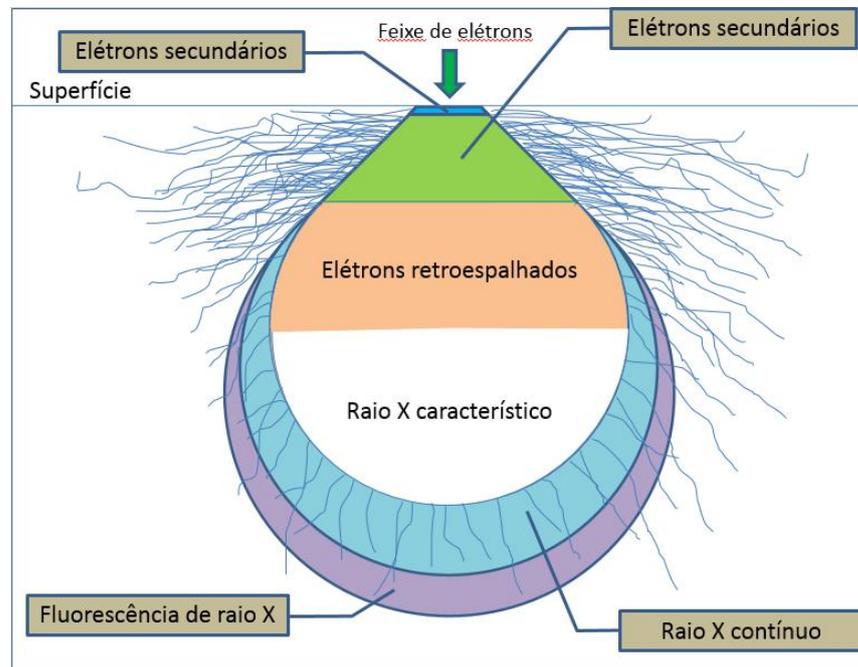
Em conjunto com outros acessórios, o microscópio de força atômica permite a determinação de diversas informações relacionadas à superfície do material analisado como propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, térmicas e também químicas (GALEMBECK et al., 2013).

2.5.4 - Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (SEM/EDS)

O limite de resolução dos microscópios ópticos convencionais ($\sim 0,5 \mu\text{m}$) é limitado pelo comprimento de onda dos fótons incidentes ao passo que os microscópios eletrônicos de varredura, que utilizam feixe de elétrons, possuem resoluções de 2 a 5 nm para aparelhos comerciais e melhor que 1 nm para aparelhos científicos (NAGATANI et al., 1987). Além disto, a ampliação de um microscópio de varredura pode chegar a 500.000 vezes.

A microscopia eletrônica de varredura, do inglês, *Scanning Electron Microscopy*, SEM (CLARKE e EBERHARDT, 2002) ou na sigla em português MEV, baseia-se no princípio de interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007). Um filamento de tungstênio aquecido produz elétrons que são acelerados por potenciais de 1 a 50 kV (REIMER, 1928). Conforme estes elétrons alcançam a superfície e a adentram, eles interagem com as espécies da amostra de forma elástica e inelástica. Nas colisões inelásticas, espécies são ionizadas gerando elétrons secundários. Já nas elásticas, há retroespalhamento dos elétrons incidentes. A partir da energia dos elétrons secundários pode-se obter informações de topografia, enquanto a dos retroespalhados permite determinar a espécie presente no material que originou o retroespalhamento. A região onde tais fenômenos ocorrem tem a forma de uma pera como ilustrado na Figura 9. Quanto maior o tamanho da pera, menor será a resolução da imagem.

Figura 9 - Ilustração detalhando as regiões de interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra.



Fonte: O próprio autor

Por meio desta técnica é possível também realizar medições de seção transversal ou com inclinação da amostra visando analisar áreas que seriam de difícil acesso para outras técnicas de caracterização. Por ser uma das técnicas mais versáteis na análise de características microestruturais de superfícies, a microscopia eletrônica de varredura mostra-se extremamente recomendada para o mapeamento de amostras que contenham padrões, sendo esta a técnica utilizada em vários outros trabalhos relacionados a este tema (QUÉRÉ, 2005; TUTEJA et al., 2007; NIE e KUMACHEVA, 2008; LATTHE et al., 2012).

Quando ocorre o bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra há também geração de radiação, como os raios X. A colisão dos elétrons com os elétrons do átomo do alvo, resulta na remoção destes últimos da sua órbita quando sua energia cinética é maior ou igual à energia de ligação dos elétrons no átomo. Ao ser removido, o elétron causa uma vacância naquela órbita. Assim elétrons das camadas mais externas passam a ocupar esta vacância. Em virtude das camadas mais internas apresentarem menor energia de ligação, o excedente de energia é emitido em forma de fótons de raios X. A este fenômeno dá-se o nome de radiação

característica. A detecção da energia dos raios X possibilita a identificação das respectivas espécies emissoras, enquanto o número de contagens permite analisar semiquantitativamente as proporções de cada elemento presente. Varrendo-se em energia, obtém-se espectros de EDS (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) que permitem identificar os elementos químicos presentes na amostra.

2.5.5 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR, é uma técnica não destrutiva e rápida que permite a análise da estrutura molecular de uma vasta gama de materiais sólidos e líquidos (SOARES, REZENDE e FORTES, 2010). Pode ser utilizada também para materiais gasosos. Trata-se de uma das técnicas analíticas de maior relevância no campo de análises de materiais. Dentre suas aplicações, há análise de polímeros e de misturas complexas como, por exemplo, poluentes atmosféricos, identificação de substâncias orgânicas e inorgânicas, sistema de catálise, movimentação de moléculas em tecidos de seres vivos, análise de semicondutores, etc (BARBOSA, 2013).

A identificação de um determinado material a partir do seu espectro infravermelho pode ser realizada comparando-se com o espectro de uma amostra padrão que pode ser encontrado em fontes de referência obtidos na literatura específica ou ainda por meio de fontes comerciais (BRANDÃO et al, 1990).

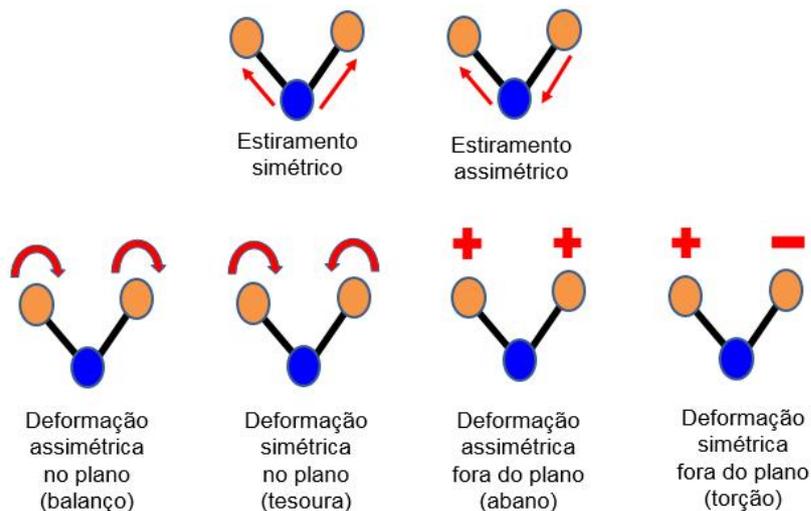
A espectroscopia no infravermelho baseia-se no princípio de interação da radiação infravermelha com o material (FORATO, 2010). A essência de funcionamento da técnica é baseada no fato que as moléculas vibram na mesma frequência que compreende a faixa da radiação infravermelha (frequências entre 3×10^{11} e 4×10^{14} Hz). Uma determinada molécula apresenta um grupo de frequências de vibração, contudo diferentes moléculas possuem grupos de frequências vibracionais diferentes.

Os compostos orgânicos, inorgânicos e minerais possuem ligações químicas cujas frequências vibracionais estão localizadas na mesma faixa do espectro do infravermelho. Assim, quando há igualdade entre as frequências do feixe e a da vibração da molécula, ocorre uma transferência da energia de radiação para a

molécula e, como resultado, há diminuição na intensidade do feixe. A diferença de energia entre os feixes antes e depois da interação com a amostra representa a quantidade de energia absorvida. Em outras palavras, as bandas de absorção que surgem no espectro do infravermelho são devido à interação que ocorre entre as vibrações moleculares e a radiação infravermelha. Assim, em virtude de cada molécula possuir uma frequência de vibração específica, é possível determinar o material em questão pela análise de posição dos picos do espectro normalmente dentro da faixa que compreende entre 4000 e 400 cm^{-1} (BRANDÃO et al, 1990).

Uma molécula absorve radiação no infravermelho quando as vibrações geram mudança de momento de dipolo. Existem dois modos de vibração molecular: os estiramentos ou deformações axiais e as deformações angulares. Os estiramentos estão relacionados à mudança da distância entre os núcleos dos átomos e as vibrações de deformação angular correspondem à alteração no ângulo de ligação de um átomo ou o deslocamento de um conjunto de átomos em relação à molécula (SILVERSTEIN, 2007). Quando o modo de vibração refere-se à elongação axial, as vibrações são classificadas como estiramento simétrico ou assimétrico. Podem ainda ser classificadas como deformações simétrica no plano (tipo tesoura) ou assimétrica (tipo balanço) ou ainda deformação angular fora do plano simétrica (tipo torção) ou assimétrica (tipo abano) (BURNS e CIURCZAK, 2007), conforme ilustração esquemática mostrada na Figura 10.

Figura 10 – Representação dos modos de vibração molecular.



Fonte: O próprio autor

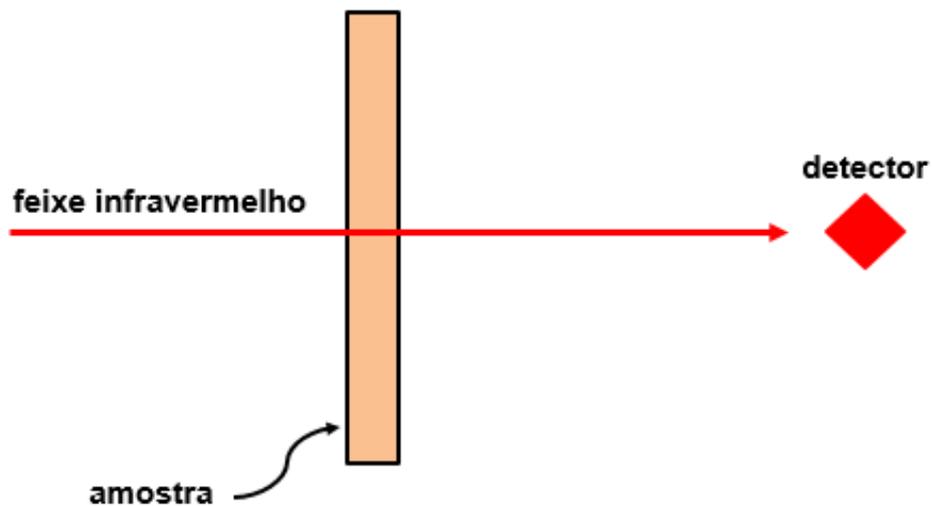
A quantidade de modos de vibração molecular pode ser calculada com base nos seus graus de liberdade de vibração. Quando há somente um átomo em movimento no espaço tridimensional, 3 coordenadas são suficientes para descrever o seu movimento, neste caso são 3 graus de liberdade e todos eles puramente translacionais. Se a condição agora é para uma molécula constituída por n átomos (ou íons), os graus de liberdade translacionais continuam sendo 3, porém como estes átomos estão unidos, além dos movimentos translacionais, verifica-se o surgimento de movimentos rotacionais e em seguida os vibracionais. Se a molécula for não-linear, os graus de liberdade devido à rotação serão 3, além do translacionais que também são 3; restando assim $3n-6$ que se referem aos graus de liberdade vibracionais. Caso a molécula seja linear, os graus de liberdade rotacionais são 2 pois a rotação ao redor do seu próprio eixo não é considerada como rotação real, pois não há uma mudança na molécula e assim restam $3n-5$ para os graus de liberdade vibracionais. (CANTOR e SCHIMMEL, 1980).

Em equipamentos de FTIR um feixe de radiação infravermelha é colimado por um espelho (alinha os raios do feixe deixando-os quase paralelos) e inserido em um interferômetro de Michelson para ser incidido na amostra. Este dispositivo é constituído por um divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. Ao passar pelo divisor, a radiação incidente é dividida em dois feixes e estes por sua vez são novamente refletidos cada um pelo seu respectivo espelho e retornam ao divisor de feixe. Neste momento, ocorre uma recombinação dos feixes, processo este conhecido como interferência. O resultado deste processo irá depender da diferença dos percursos ópticos de cada feixe ou melhor da diferença das distâncias de cada espelho em relação ao divisor de feixe. Quando as distâncias são iguais, os dois feixes recombinados estão em fase originando uma sobreposição de uma onda com a outra e a intensidade resultante é dada pela somatória das intensidades de cada feixe. Porém com o deslocamento do espelho móvel, há uma alteração no caminho óptico, resultando em uma variação na intensidade resultante. Resultante esta que pode ser desde uma amplitude máxima até a sua anulação. A radiação que passa pelo interferômetro é conduzida em direção à amostra. Um detector de infravermelho focaliza a luz transmitida através do material e a converte em um sinal digital. Variando-se a frequência do sinal incidente e tomando-se a transformada de Fourier do transmitido, elabora-se o espectro. Quanto ao modo de captura dos espectros,

existem os seguintes tipos: transmissão, refletância total atenuada (ATR) e a reflexão-absorção em ângulo rasante (IRRAS).

No modo de transmissão, que constitui o método mais antigo para obtenção de espectros, a radiação infravermelha que atravessa a amostra é parcialmente absorvida e parcialmente transmitida (Figura 11). A comparação do feixe que interagiu com o material com o de referência, enquanto variando a frequência da radiação permite a elaboração dos espectros de transmitância. É empregado para análise de materiais sólidos, líquidos e gasosos e exige substratos transparentes quando a estrutura molecular de películas é avaliada (FERREIRA et al., 2005).

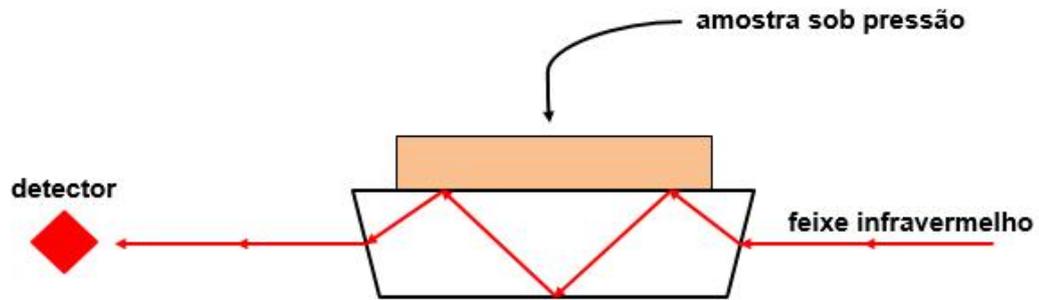
Figura 11 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier no modo transmissão.



Fonte: O próprio autor

O modo ATR é bastante utilizado na análise de superfícies de polímeros e pode ser também utilizado para analisar pós, adesivos, materiais densos e soluções aquosas. Para se realizar a medição é utilizado um cristal que apresenta índice de refração maior que o da amostra e reduzida absorção na região do IR (Figura 12). Baseia-se no princípio de que a reflexão ocorre quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso, que neste caso é o cristal, para outro menos denso (FERREIRA et al., 2005), que é a amostra.

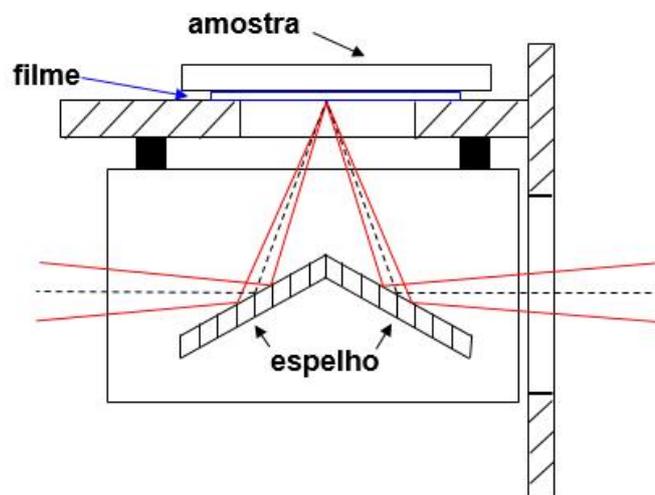
Figura 12 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier no modo ATR.



Fonte: O próprio autor

No modo IRRAS, as amostras são preparadas sobre substratos que apresentam superfícies refletivas (por exemplo, alumínio polido). Neste caso, a radiação infravermelha passa através do filme e ao atingir a superfície refletiva do substrato é refletida de volta, passando novamente pelo filme sendo então capturada ao deixar a superfície (Figura 13). Este modo de captura apresenta uma melhor relação sinal/ruído em virtude do feixe ser mais atenuado por ter que passar duas vezes pela amostra. Além de possibilitar análises de camadas mais finas, os espectros não apresentam a interferência de picos relacionados ao material do substrato (FERREIRA et al., 2005).

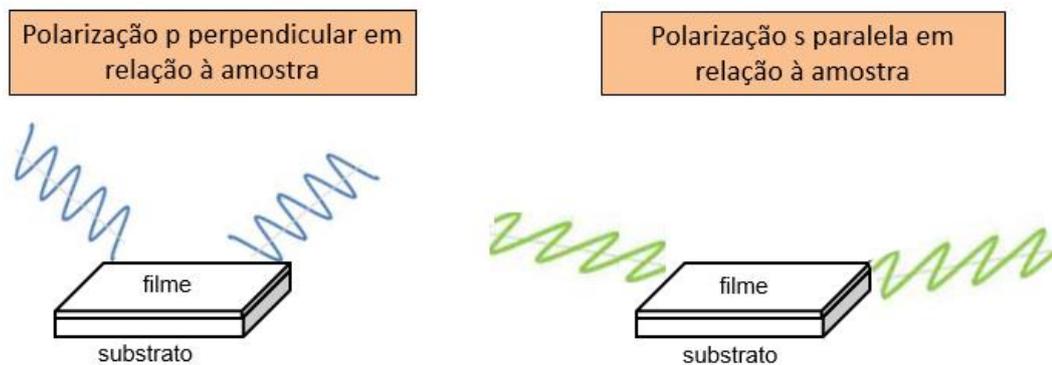
Figura 13 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier no modo IRRAS.



Fonte: O próprio autor

Há também uma outra técnica conhecida como PM-IRRAS (Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy). Além de uma fonte de luz infravermelha, o equipamento de medição ainda possui um detector e um modulador de polarização fotoelástico. Esta técnica (Figura 14) baseia-se na alternância da polarização do feixe de radiação infravermelha entre dois componentes ortogonais, s e p, a uma frequência da ordem de dezenas de kHz, proporcionando uma análise mais precisa do filme fino (PAVINATTO, 2010; DAMALIO, 2011).

Figura 14 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier no modo PM-IRRAS.



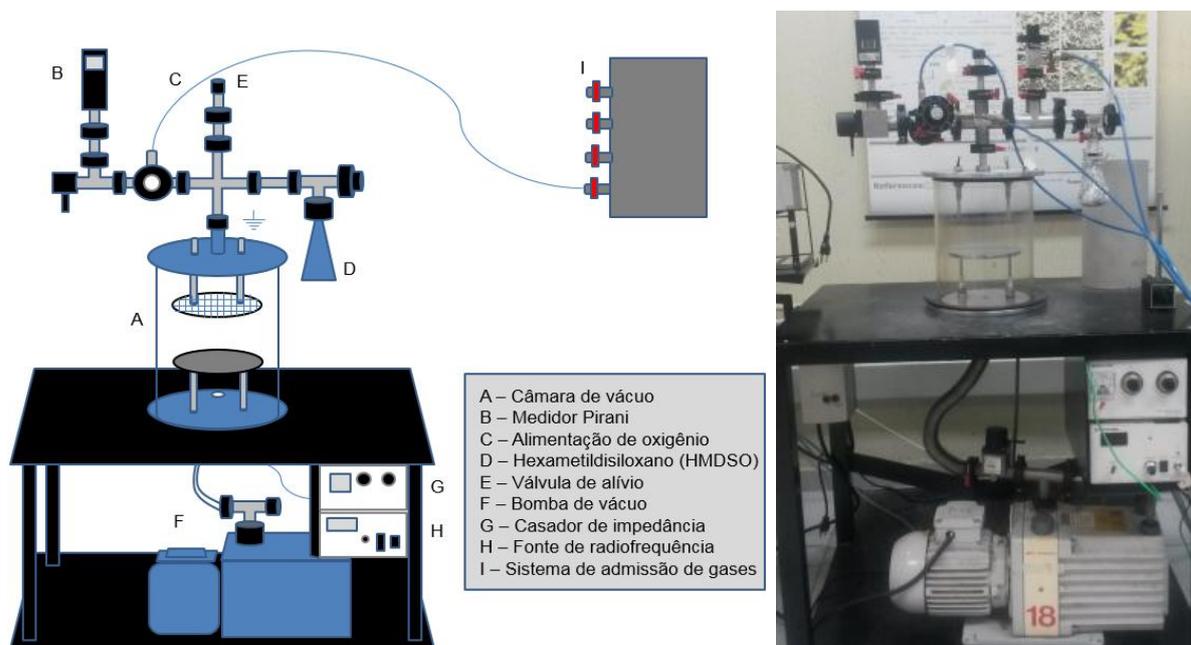
Fonte: O próprio autor

3 - DETALHES EXPERIMENTAIS

3.1 - Sistema de deposição a plasma

O aparato experimental utilizado para as deposições a plasma, esquematicamente ilustrado na Figura 15, é essencialmente constituído por uma câmara de vácuo cilíndrica de vidro (A) composta por dois eletrodos planos e circulares de aço inox, sendo que o eletrodo inferior é maciço e possui dois furos para fixação e o eletrodo superior é uma tela de aço inoxidável com aberturas quadradas. Ambos os eletrodos estão dispostos horizontalmente e de forma paralela no interior do reator. O reator é acoplado a um sistema de vácuo composto por uma bomba rotativa (F) modelo E2M18 da marca Edwards, a um sistema de admissão de gases (I) e a uma fonte de radiofrequência (H) modelo RF-300 da marca Tokyo Hy-Power (13,56 MHz, 1-300 W) em conjunto com um casador de impedância (G) modelo MB-300 da marca Tokyo Hy-Power. Linhas de aço e válvulas agulha modelo LV10K do fabricante Edwards são empregadas para inserir, de forma controlada, gases (C) para o sistema.

Figura 15 – Ilustração do aparato utilizado nas deposições. No lado direito, foto do aparato.



Fonte: O próprio autor

Um medidor do tipo Pirani (B) modelo APGX da marca Edwards foi acoplado ao sistema para monitorar a pressão em seu interior. O sistema possui também uma conexão com um balão de Erlenmeyer onde fica acondicionado o HMDSO (D) que é o precursor das deposições realizadas neste trabalho. A ventilação do sistema é efetuada pela abertura da válvula de alívio (E).

3.2 - Preparação dos substratos

Placas da poliamida comercial (PA 6), preparadas com (1,0 X 2,0) cm de área, foram utilizadas como material base para os tratamentos. Os substratos foram inicialmente limpos em banhos ultrassônicos conforme descrito por Mancini et al. (2012). No primeiro ciclo de limpeza, os substratos foram colocados em um béquer contendo água destilada e detergente Det Limp S32 para remoção de substâncias orgânicas e agitados por 2 períodos de 8 min com intervalo de repouso entre eles de 15 min. Após enxague em água destilada, as amostras foram novamente sonicadas mas desta vez em água destilada por mais 2 períodos de 8 min, mantendo-se o intervalo de repouso de 15 min.

Terminado este ciclo, os substratos foram retirados e enxaguados novamente com água destilada sendo então transferidos para um outro béquer contendo álcool isopropílico P.A.. Para este ciclo final, os substratos foram agitados por um único ciclo de 8 min e finalmente secos com o auxílio de um soprador térmico para serem acondicionados em placa de Petri.

Para a realização da medição da espessura foi empregada a técnica de perfilometria utilizando-se amostras preparadas sobre vidro. Para tal, lâminas de vidro foram cortadas com (1,0 X 2,0) cm de área, seguindo o mesmo procedimento de lavagem e secagem adotado para as poliamidas.

Já para a realização da análise da estrutura molecular e composição elementar por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, foram preparadas amostras depositadas sobre alumínio polido com (1,0 X 2,0) cm de área. O material base foi submetido ao mesmo procedimento de limpeza adotado para as poliamidas porém, ao invés do detergente Det Limp S32, foi utilizado um outro detergente, o *Oakite Aluminum Cleaner NST* (marca Chemetall), para limpeza de alumínio.

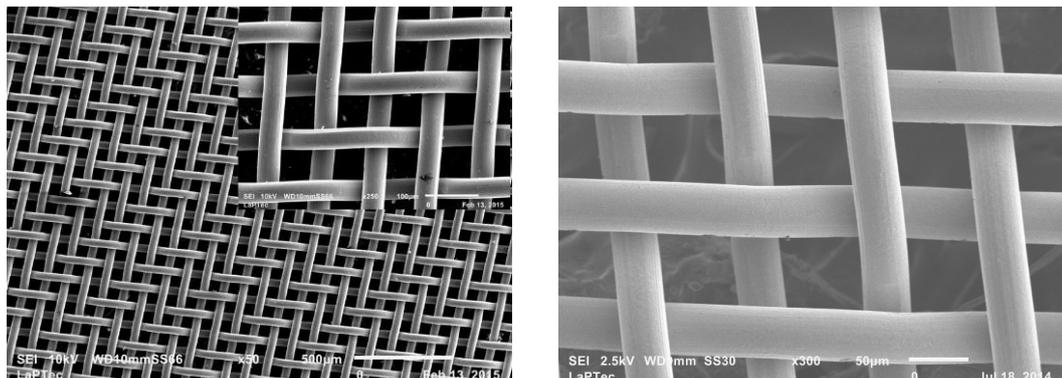
3.3 - Tratamento a plasma

Para realizar o procedimento inicial do trabalho, ou seja, recobrir uniformemente a PA com o filme produzido a partir de plasma de mistura de HMDSO e oxigênio, 3 placas de PA, 1 de alumínio polido e 2 de vidro previamente lavadas e secas foram distribuídas no porta-amostras (eletrodo inferior). O precursor HMDSO (hexametildisiloxano) é um composto orgânico siliconado que se encontra no estado líquido quando em condições de pressão e temperatura ambiente ou seja 101,325 kPa e 25°C porém quando sujeito à pressão de vácuo, este composto se evapora (PÉREZ, 2007).

Já para o procedimento de deposição das estruturas, realizado por meio da abordagem *bottom-up*, telas comerciais de aço inox com malha de 60 μm adquiridas da empresa Steel Mesh foram cortadas com dimensões próximas à dos substratos, repousadas sobre nove placas de poliamida e fixadas individualmente com auxílio de fita Kapton.

A Figura 16 ilustra a micrografia de elétrons secundários da tela de aço inoxidável comercial empregada como máscara neste trabalho. A tela metálica é constituída por fios de aproximadamente (38 ± 3) μm de largura entrelaçados uns sobre os outros de maneira tal, a dar origem a furos aproximadamente quadrados com (62 ± 3) μm de comprimento e (56 ± 1) μm de largura, conforme determinado a partir das medições realizadas durante a inspeção. O fato da máscara ser constituída por fios tramados e não por poros em uma matriz metálica contínua tem implicações importantes na construção de padrões.

Figura 16 - Micrografia de elétrons secundários obtidas com diferentes ampliações a partir da trama metálica empregada como máscara na construção de padrões na superfície da PA.



Antes do início do processo de deposição a plasma, a pressão interna da câmara foi reduzida até 3 Pa por meio do acionamento da bomba de vácuo. As tubulações instaladas antes da válvula agulha e após as válvulas de bloqueio dos gases também foram evacuadas. Este procedimento inicial foi realizado para que os gases atmosféricos fossem reduzidos ao mínimo, garantindo que somente os gases de interesse estivessem presentes durante o tratamento a plasma.

As válvulas de bloqueio foram abertas para permitir a admissão do gás oxigênio e também do vapor de HMDSO para dentro da câmara. Foi adicionado 20 Pa da mistura de HMDSO (70%) e O₂ (30%) estabelecendo-se a pressão total dos gases de 23 Pa mediante o monitoramento de pressão realizado pelo medidor tipo Pirani.

O plasma foi gerado pela aplicação de sinal elétrico, gerado pela fonte de radiofrequência (13,56 MHz, 150 W), conectada a um casador de impedância, ao eletrodo inferior onde os substratos se encontravam. O eletrodo superior foi aterrado. O tempo de deposição foi variado entre 15 e 90 min com valores intermediários de 30, 60 e 75 min.

Ao final da deposição, o reator foi ventilado para que as amostras pudessem ser retiradas e caracterizadas. Após cada tratamento específico, as amostras foram analisadas para se determinar as dimensões e geometrias dos padrões delineados tão bem como as propriedades físicas de superfície do filme depositado.

3.4 - Métodos e procedimentos de caracterização

Para as análises de morfologia e topografia superficial foram empregadas, respectivamente, as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, perfilometria e microscopia de força atômica. Para identificação da estrutura molecular e composição elementar foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. A receptividade da superfície à água foi definida por medições de ângulo de contato. A composição química das superfícies foi analisada por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS). Os procedimentos adotados em cada caso são descritos detalhadamente a seguir.

3.4.1 - Ângulo de contato

As propriedades termodinâmicas de superfície das amostras depositadas sobre poliamida foram avaliadas em um Goniômetro Ramé-Hart 100-00. Gotas de 0,2 μL de água deionizada foram gotejadas, em pelo menos três diferentes regiões de cada amostra, e o ângulo de contato medido à temperatura ambiente e sob condições controladas de umidade. Foram realizadas 10 leituras em cada lado da gota. O efeito do envelhecimento das amostras após tratamento em sua molhabilidade também foi monitorado realizando-se inspeção após 220 dias de envelhecimento.

3.4.2 - Perfilometria

O aparelho utilizado para medir a rugosidade, espessura dos filmes e altura dos pilares foi o perfilômetro Dektak modelo 150 da Veeco. A superfície foi varrida por 2000 μm pela ponta de diamante (10 μm de diâmetro) com carga de 3 mg. O tempo de varredura foi de 15 seg em todas as medições. Especificamente para realização da medição de espessura, foram preparadas amostras de vidro com dimensões de (1,0 X 2,0) cm e com a fixação de máscara de fita Kapton com (1,0 X 1,0) cm de área na região central da amostra. Após a finalização da deposição, a máscara foi retirada revelando o degrau delineado. A ponta do perfilômetro percorreu primeiramente a parte sem tratamento, ou seja, a região onde estava fixada a fita Kapton para depois prosseguir em direção à área contendo o filme. A diferença de altura entre a região depositada e a área sem tratamento corresponde à espessura do filme. Em cada amostra, foram realizadas 6 medições de espessura em diferentes pontos do degrau.

3.4.3 - Microscopia de força atômica (AFM)

Como um dos objetivos deste trabalho foi o de criar estruturas tridimensionais na superfície da PA, análises topográficas dos materiais que compõem os padrões foram necessárias para melhor entender os resultados. Tais análises foram realizadas em um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa (fabricante: Digital Instruments) instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) de CNPEM, operado em modo *Tapping* (contato intermitente). A ponteira utilizada foi a PPP-NCHR Nanosensors, com constante de força de 42 N/m, frequência de

ressonância de 320 kHz e raio de curvatura na extremidade da ponteira da ordem de 10-20 nm.

O perfil topográfico de cada amostra revestida com e sem o auxílio de máscara foi obtido e a rugosidade (RMS e média) foi determinada. As imagens coletadas referem-se a varreduras de (5 x 5) μm e (10 x 10) μm . O tratamento dos perfis coletados foi realizado com o programa Gwiddion 2.40 (KLAPETEK, NEČAS e ANDERSON, 2015).

3.4.4 - Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (SEM/EDS)

As micrografias apresentadas neste trabalho foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6010LA e amostras de poliamida como-recebidas, tratadas a plasma sem e com a utilização da máscara de aço inox. Para minimizar a influência do carregamento da superfície na obtenção das micrografias, uma fina camada condutora foi depositada sobre a superfície da poliamida a partir da pulverização catódica da liga ouro paládio (WATT, 1997). Para isso, foi utilizada uma metalizadora Denton Vacuum DESK V, aplicando-se uma corrente de 30 mA durante um período de tempo de 60 s. A pressão interna foi de 7 Pa (0,05 Torr). Um detector de raios X, da Dry SD Hyper com resolução de 129 a 133 eV, acoplado ao SEM (MEV) foi utilizado para identificar os elementos químicos que compõem a poliamida e também o filme depositado. Os parâmetros empregados para geração das micrografias e dos espectros de EDS estão mencionados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros empregados para geração das micrografias e espectros EDS das superfícies analisadas.

	Micrografia	Espectro EDS
Energia do feixe	10 kV	3 kV
Spot size (aproximadamente)	6 nm	6 nm
Distância de trabalho	8 a 12 mm	-
Área inspecionada	-	10 mm ²

3.4.5 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Para identificação da estrutura molecular e composição elementar dos filmes foi utilizado um espectrômetro Jasco 410 FTIR. Os espectros foram obtidos a partir de amostras depositadas sobre alumínio polido, no modo IRRAS. Para cada amostra, 128 varreduras foram realizadas com resolução de 4 cm^{-1} e faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

O espectrômetro no infravermelho, o goniômetro, o perfilômetro assim como o microscópio eletrônico de varredura acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva estão instalados no LapTec da Unesp campus Sorocaba.

Os gráficos das medições em cada um dos métodos de caracterização foram obtidos por meio do software OriginPro (versão 8).

3.4.6 - Termometria

A medições de temperatura foram realizadas com a utilização do termômetro infravermelho com mira laser Fluke modelo 62 MAX+. O termômetro apresenta precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$ ou 1% de leitura, o que for maior, para temperaturas acima ou igual a 0°C .

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Efeito do tempo de deposição nas propriedades dos filmes depositados sem máscara

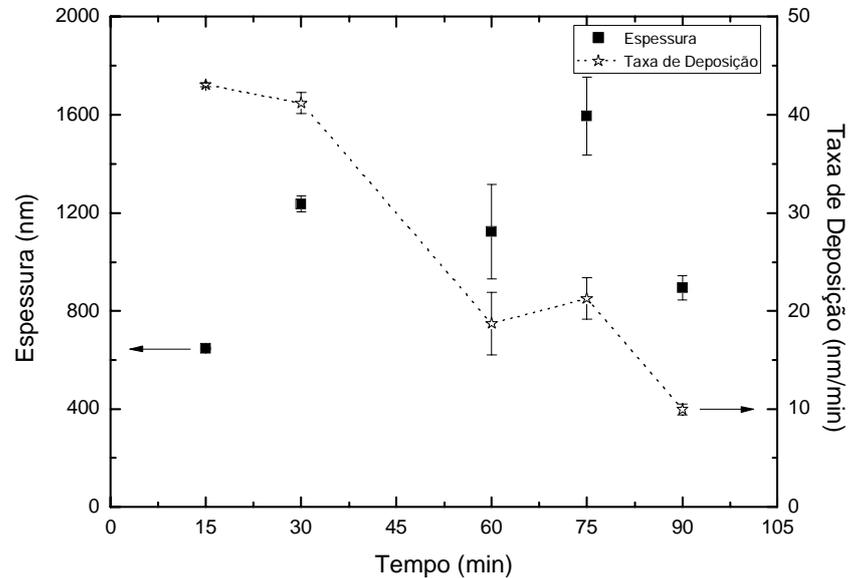
Nesta seção são apresentados os resultados de filmes depositados sobre a PA a partir de plasmas de misturas de 70% de HMDSO e 30% de O₂. A atmosfera de plasma foi estabelecida incorporando-se 20 Pa desta mistura ao sistema que encontrava-se com pressão de base de 3 Pa, criando uma atmosfera de trabalho de 23 Pa. O plasma foi excitado aplicando-se radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) ao eletrodo inferior, também utilizado como porta-amostras. O eletrodo superior permaneceu aterrado. Variou-se, em cada um dos 5 ciclos de deposição, o tempo de exposição entre 15 e 90 min. Investigou-se o efeito do tempo nas propriedades da camada resultante preparada sobre a poliamida sem a utilização de máscaras.

4.1.1 - Espessura e taxa de deposição

O comportamento da espessura dos filmes, h , em função do tempo de deposição, t , é apresentado na Figura 17. Nota-se elevação em h com o aumento no tempo de deposição entre 15 e 75 min, seguida de queda abrupta para $t = 90$ min. A elevação observada em h é consistente com o crescimento no número de espécies precursoras que alcançam o substrato com o aumento do tempo de exposição ao plasma. Já a queda para o maior valor de t é inconsistente com esta interpretação e pode ser uma consequência de efeitos de elevação de temperatura ou até mesmo de desprendimento parcial do filme em virtude de sua elevada espessura. Sabe-se que a tensão interna tende a crescer com o aumento da espessura (YASUDA, 1985) superando, em alguns casos, a força coesiva da estrutura ou as forças que mantêm o filme preso ao substrato.

Filmes produzidos a partir de plasmas de misturas de HMDSO e oxigênio com espessura de até 2,0 μm são relatados na literatura (MASCAGNI, 2009) apresentando ótima estabilidade física, porém quando a espessura excede 2,0 μm , a camada torna-se pouco estável com o descolamento completo do filme, a partir da borda até o centro da amostra em poucas horas após a deposição.

Figura 17 - Espessura e taxa de deposição dos filmes em função do tempo de exposição ao plasma de deposição.



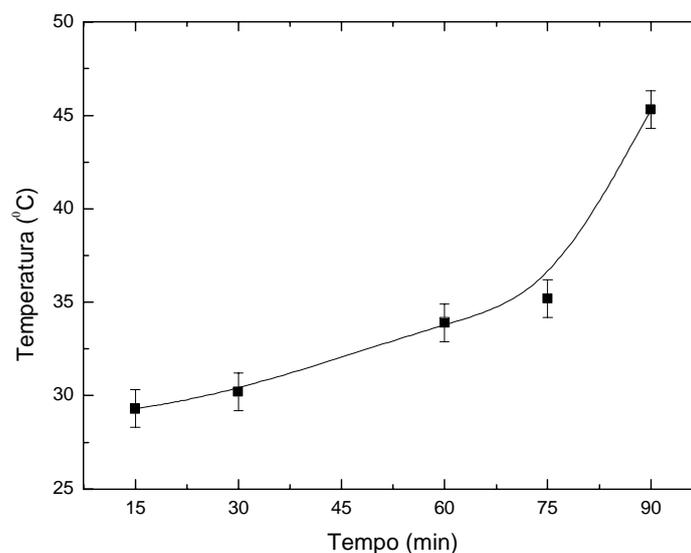
No presente trabalho, a espessura do filme depositado por 75 min foi de $(1,59 \pm 0,16) \mu\text{m}$. Pode-se pensar que, com o aumento no tempo de deposição além de 75 min, a camada tenha atingido $2,0 \mu\text{m}$, aumentando assim a tensão interna da estrutura que pode ter levado ao descolamento.

A taxa de deposição dos filmes, R , também apresentada na Figura 17, ilustra a tendência geral de queda com o aumento de t . Para a faixa de tempos de deposição investigadas aqui, R cai de 43 para 10 nm/min. Vendemiatti et al. (2015) obtiveram taxa de deposição de 36,8 nm/min para filmes depositados a partir de plasma de 150 W de misturas de HMDSO (70%) e oxigênio (30%). Taxas de deposição entre 10 e 35 nm/min foram obtidas no trabalho de Mascagni (2009) para deposições conduzidas em plasmas de 50% de HMDSO e 50% de O_2 , variando-se a potência de excitação do plasma de 10 a 80 W. A espessura da camada depositada aumentou gradativamente à medida que a potência foi elevada. Já no trabalho realizado por Rangel et al. (2012), utilizando-se plasmas de iguais proporções de HMDSO e O_2 , a taxa de deposição e espessura crescem com o aumento da potência entre 50 e 200 W e caem abruptamente quando a deposição é conduzida com potências maiores (250 W). Os resultados revelam indícios de regiões com

filme remanescente, mas desprendimento total do mesmo na maior parte do substrato (aço carbono). Estes resultados da literatura indicam que o descolamento pode ter sido o fator responsável pela queda na espessura da amostra preparada por 90 min.

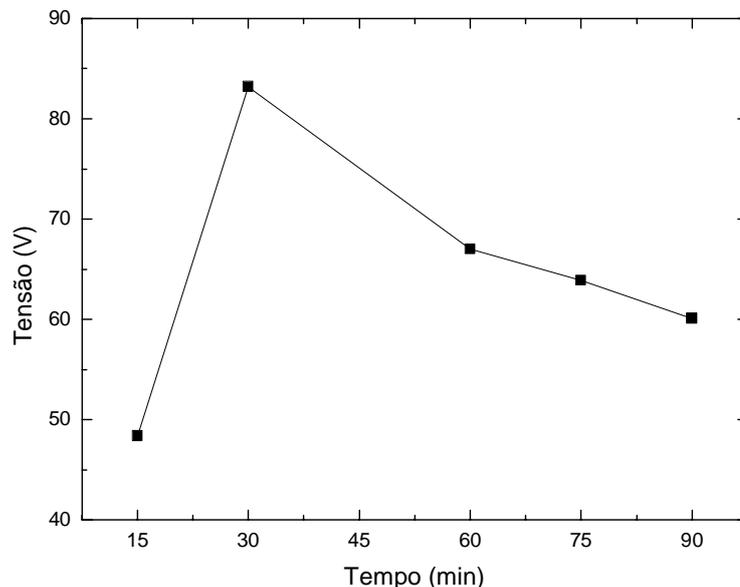
Todavia, no trabalho de Pelegrini e Pereyra (2009) foi demonstrado que o aumento na temperatura de deposição (40 a 250°C) de filmes à base de silício torna a estrutura mais densa, diminuindo a espessura e a taxa de deposição do filme resultante. Para investigar tal aspecto, a temperatura do porta-amostras foi medida utilizando-se um termômetro infravermelho com mira laser Fluke modelo 62 MAX+ no final de cada ciclo de deposição e é apresentada na Figura 18 em função de t. Para o processo conduzido por 90 min a variação foi mais pronunciada produzindo alteração na inclinação da curva. Ou seja, tanto o desprendimento quanto a densificação da estrutura induzida pelo aquecimento podem ter afetado na queda da espessura do filme preparado por 90 min. Contudo, a queda contínua na taxa de deposição com t, e não somente para a condição de 90 min, é um indicativo de que a redução na espessura da amostra preparada nesta condição tenha sido causada por variações na cinética de deposição que incluem alterações na fase plasma e na fase sólida (estrutura).

Figura 18 – Temperatura na superfície do porta-amostras em função do tempo de deposição.



Sabe-se que o plasma pode ser modificado com o aumento de t . Conforme postulado por Ricci et al, 2011, todavia, para as condições aqui empregadas, somente esta alteração não explicaria o fato de filmes depositados por menores tempos (75 min) terem espessura maior que os preparados por mais longos períodos (90 min). Outro parâmetro que pode afetar a cinética de deposição é a tensão de autopolarização, V_b , induzida no porta-amostras, que produz bombardeamento iônico da camada em crescimento. A energia total dissipada na camada por este processo pode alterar de forma substancial as características finais do filme (DEUTSCH e SVHWARZ, 1996). Muito embora o sinal de excitação do plasma não tenha sido alterado entre os diferentes experimentos, nota-se que a tensão de autopolarização varia com t , conforme demonstrado pelo gráfico da Figura 19. Inversões de tendência são observadas com o crescimento de t fazendo o potencial de autopolarização oscilar entre 50 e 90 V. Como o substancial crescimento em V_b entre 15 e 30 min não afeta a taxa de deposição nesta faixa de t , postula-se que a queda em R para maiores tempos de deposição também não seja influenciada pelas alterações de V_b . Esta hipótese é amparada pelo fato da tensão de autopolarização assumir valores reduzidos o suficiente para não afetarem o fluxo e energia dissipada pelos íons na superfície em crescimento.

Figura 19 – Tensão de autopolarização medida no porta-amostras em função do tempo de deposição.



Por isto, acredita-se que a inversão de tendência observada no gráfico de espessura seja majoritariamente um efeito de aumento na temperatura. Os resultados obtidos por outras técnicas de análises serão considerados para verificar a validade destas hipóteses.

4.1.2 - Estrutura molecular e composição elementar

Na Figura 20 são apresentados os espectros de infravermelho das amostras preparadas com diferentes tempos de deposição. O espectro do substrato espelhado sem filme também é apresentado para comparação. As bandas de absorção presentes nestes espectros foram listadas e identificadas na Tabela 2.

Figura 20 - Espectros de infravermelho das amostras preparadas com diferentes tempos de deposição. O espectro do substrato espelhado também é apresentado para comparação.

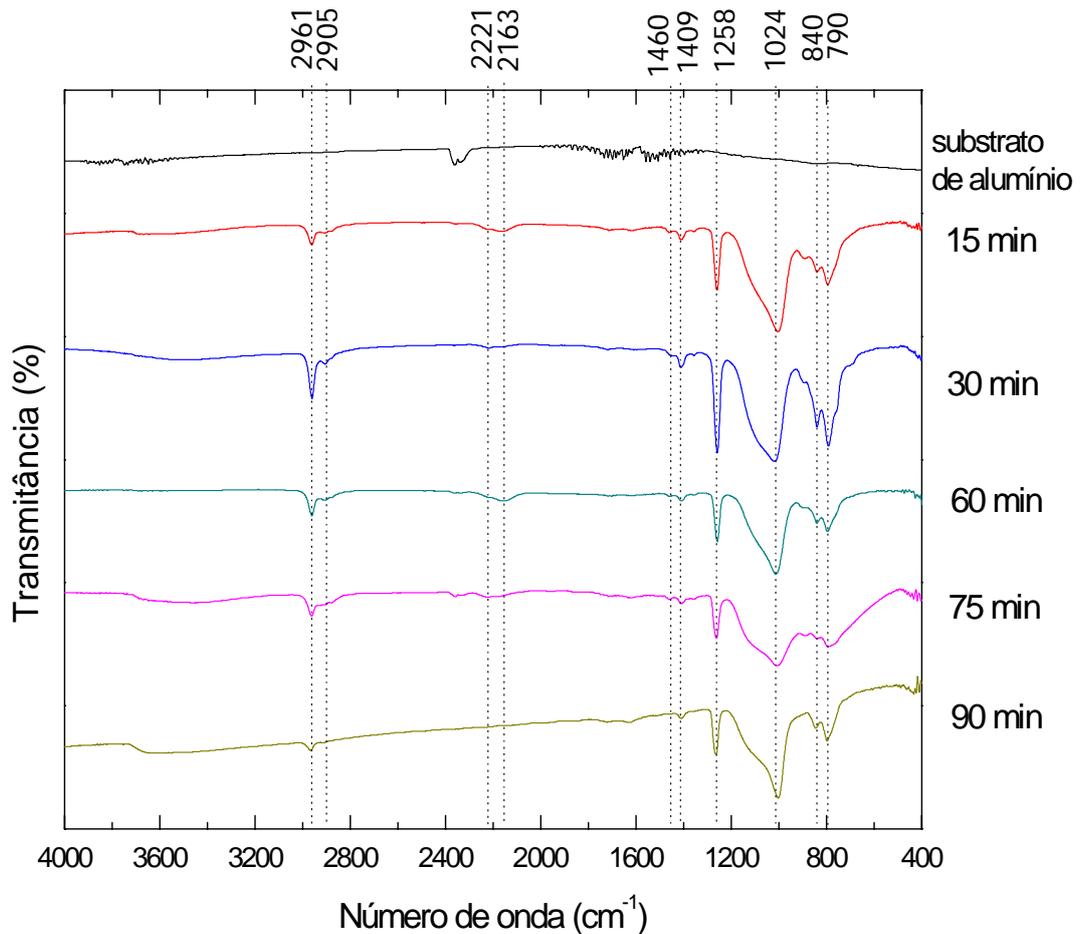
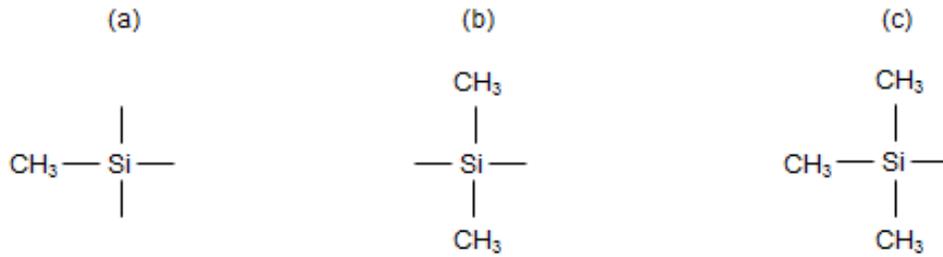


Tabela 2 - Bandas de absorção identificadas nos espectros de infravermelho das amostras e suas respectivas atribuições.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração	Grupo	Referência
2961	v C-H estiramento assimétrico	CH ₃	Gengenbach et al., 1999 e Scheinmann, 1970
2905	v C-H estiramento simétrico	CH ₂	Gengenbach et al., 1999
2163, 2221	v Si-H estiramento simétrico		UI et al., 2000
1409, 1460	δ C-H vibração assimétrica	Si-(CH ₃) _x	Rao et al., 2010 e UI et al., 2000
1258	δ C-H ₃ deformação angular simétrica	Si-(CH ₃) _x	Gengenbach et al., 1999 e Choudhury et al., 2010
1024	v Si-O estiramento assimétrico	Si-O-Si	Gengenbach et al., 1999 e Fracassi et al., 2003
840	v Si-C estiramento	Si-(CH ₃) ₃	Rao et al., 2010
790-800	v Si-C estiramento	Si-(CH ₃) ₂	Gengenbach et al., 1999 e Scheinmann, 1970
	δ C-H ₃ deformação		
	v Si-O estiramento	Si-O-Si	Choudhury et al., 2010

Nota-se nos espectros de todos os filmes a presença da banda de absorção em 2961 cm⁻¹ devida ao estiramento assimétrico da ligação C-H no grupo CH₃ (GENGENBACH et al., 1999), enquanto que a contribuição relacionada ao estiramento simétrico da mesma ligação no grupo CH₂ pode ser identificada pela absorção em 2905 cm⁻¹ (GENGENBACH et al., 1999). A presença de grupos C-H alifáticos é confirmada pela absorção em 1460 cm⁻¹, referente à deformação angular desta molécula (UI et al., 2000). Grupos Si-H não característicos da molécula do composto precursor do filme são evidenciados pela banda em torno de 2163 cm⁻¹ (UI et al., 2000). Vibrações assimétricas de C-H em Si-(CH₃)_x são identificadas pela banda em 1409 cm⁻¹ (RAO et al., 2010), confirmando a incorporação de Si na estrutura. O surgimento de uma forte absorção em 1258 cm⁻¹, (GENGENBACH et al., 1999 e CHOUDHURY et al., 2010), atribuída à deformação angular simétrica de ligações C-H em Si-(CH₃)_x, é outra constatação da presença de Si na estrutura. Esta banda pode ter a contribuição de absorções promovidas pelo metilsilil (Si-[CH₃]) em 1270 cm⁻¹, dimetilsilil (Si-[CH₃]₂) em 1260 cm⁻¹ e trimetilsilil (Si-[CH₃]₃) em 1250 cm⁻¹, esquematicamente ilustrados na Figura 21, apontando para a formação de uma estrutura organosilicone, bastante semelhante ao do polidimetilsiloxano, ou silicone. O espectro de infravermelho deste composto obtido por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier pelo método ATR apresentado no topo da Figura 22, comprova a semelhança na estrutura destes materiais.

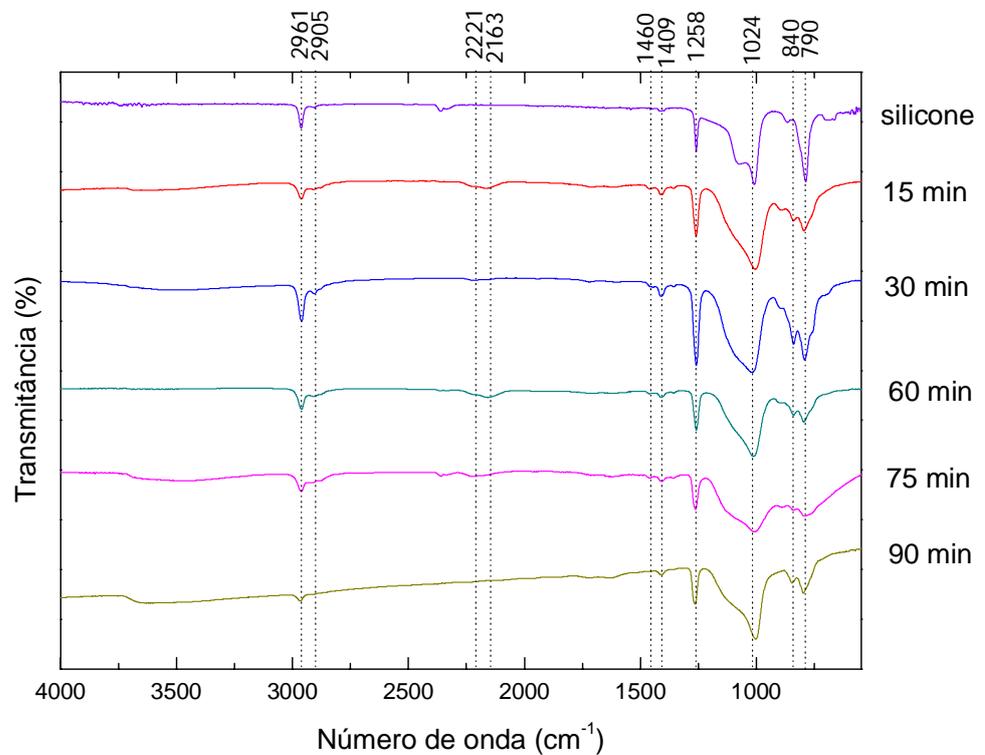
Figura 21 - Representação esquemática dos grupos metil, dimetil e trimetil.



Fonte: O próprio autor

Consistentemente, o grupo Si-O, típico da estrutura organossilicone, é identificado pela banda em 1024 cm^{-1} (GENGENBACH et al., 1999) atribuída ao estiramento assimétrico de grupos Si-O. Esta banda pode ser decomposta em duas outras em 1080 e 1030 cm^{-1} que se sobrepõem e que são geradas pela vibração de grupos Si-O em Si-O-C e em Si-O-Si, respectivamente.

Figura 22 – Gráfico comparativo entre os espectros de infravermelho do composto polidimetilsiloxano convencional e as amostras depositadas.



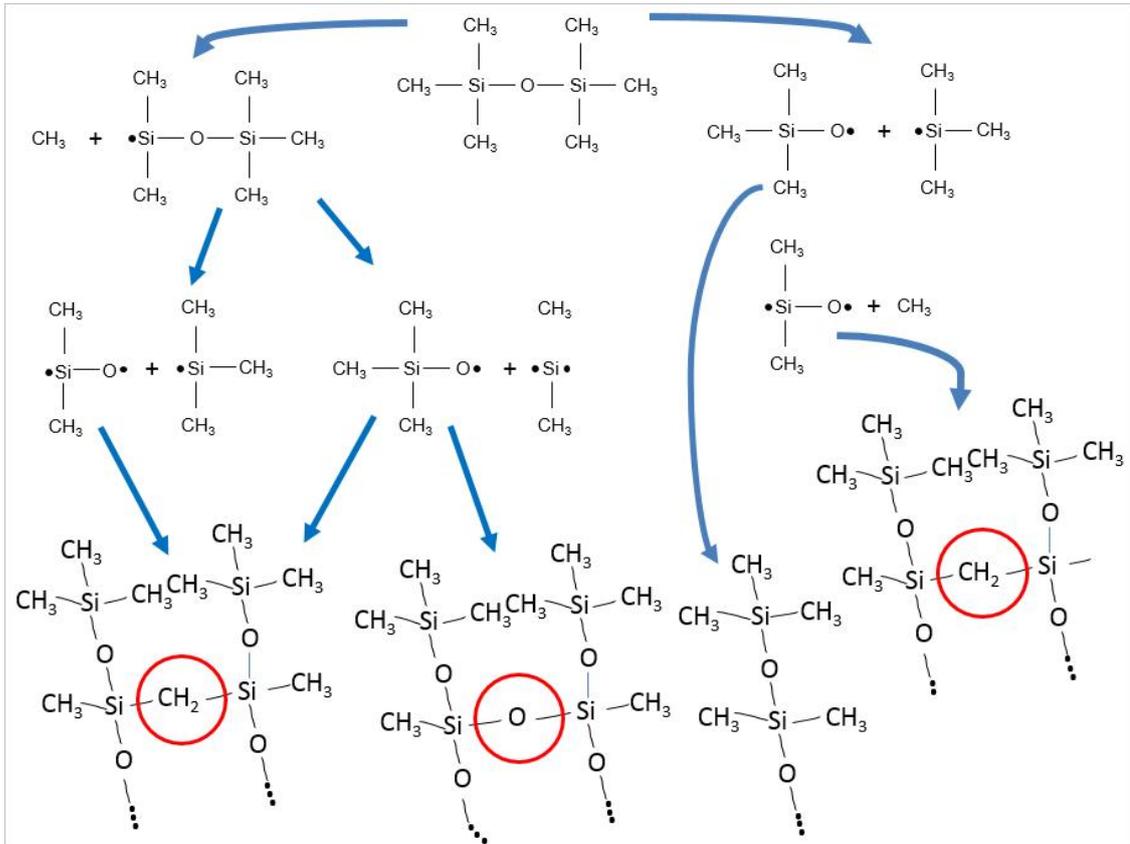
Por fim, há duas bandas de absorção na região abaixo de 1000 cm^{-1} , uma em 840 cm^{-1} (RAO et al., 2010) e outra entre 800 e 790 cm^{-1} (GENGENBACH et al., 1999 e SCHEIMANN, 1970), sendo a primeira devida ao estiramento do grupo Si-C em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ e a segunda devida à deformação do grupo CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ como também ao estiramento do grupo Si-C em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$. É importante ressaltar que nesta última faixa mencionada, além da absorção devida ao grupo Si-C, também pode ocorrer uma absorção devido ao estiramento de ligações Si-O em Si-O-Si.

De uma forma geral, nota-se aumento na intensidade das bandas quando t é aumentado de 15 para 30 min. A intensidade das absorções volta a ser reduzida aumentando-se t para 60 min e mantém-se praticamente inalterada com a variação de t entre 60 e 90 min. Apesar de existirem variações na intensidade das bandas, elas são sutis e não indicam alterações na natureza organosilicone dos filmes.

A diminuição na intensidade das bandas de absorção quando o tempo de deposição é aumentado entre 30 e 75 min, em conjunto com o crescimento da espessura da camada neste mesmo intervalo de t , sugere a formação de uma estrutura menos densa em que a absorção da radiação pelos grupos funcionais presentes é menor. Já para a amostra depositada com 90 min, a manutenção na intensidade das bandas aliada à redução da espessura da camada implica em uma camada mais densa em comparação às anteriores.

A densificação parece ocorrer com a perda de grupos metil (2961 , 1258 , 840 , 790 cm^{-1}) induzida, muito possivelmente, pelo aumento da temperatura. Quando tais grupos são perdidos, geram-se radicais e lacunas na estrutura organosilicone, como esquematicamente ilustrado na Figura 23, aumentando a porosidade do material. Este fenômeno explicaria a redução na densidade dos filmes depositados com t entre 30 e 75 min. Por outro lado, quando grupos orgânicos são removidos em cadeias adjacentes, os radicais gerados podem se recombinar originando o entrelaçamento ou reticulação dos esqueletos, processo que também é ilustrado na Figura 23. Todavia, para que a reticulação das cadeias seja favorecida é necessário que a concentração de radicais gerados na estrutura cresça substancialmente para que a probabilidade de que as recombinações aconteçam aumente, afetando o grau de entrelaçamento e, conseqüentemente, de densificação do material. Para tal, a perda de grupos orgânicos deve ser substancial.

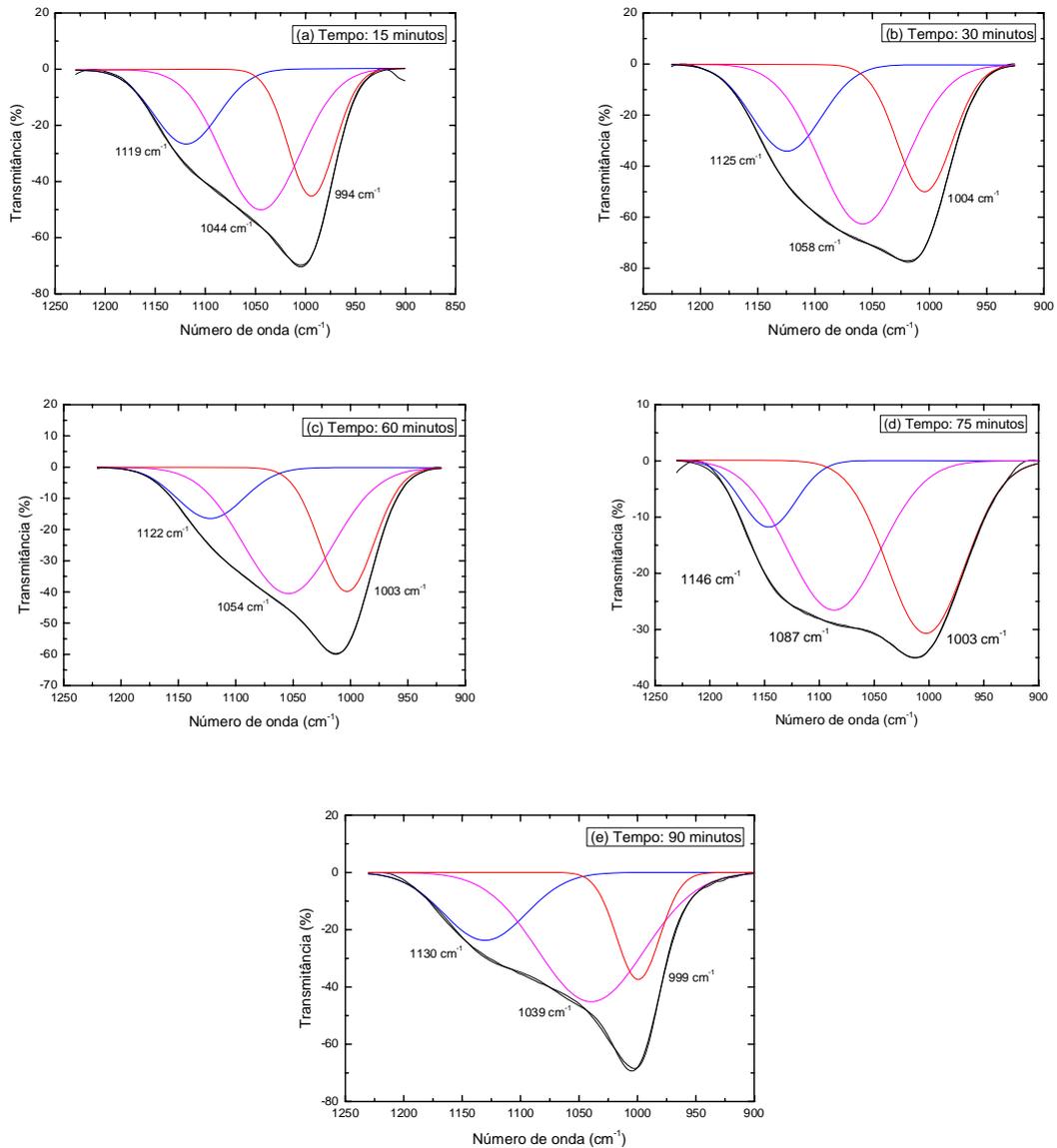
Figura 23 - Diagrama esquemático de dissociação e reticulação em um plasma de HMDSO. Adaptado de Blanchard et al (2015).



Outro aspecto interessante de ser analisado nestes resultados é a alteração de formato da banda relacionada a grupos Si-O (1024 cm^{-1}) com o aumento do tempo. A contribuição de maior número de onda (1080 cm^{-1}) desta banda destaca-se, sutilmente, com o aumento de t. Como esta contribuição é relacionada à vibração de Si-O-C do esqueleto, seu incremento indica a criação de uma rede interconectada de Si-O-Si (cadeia da vertical na Figura 23) e outra contendo grupos Si-O-C (cadeia da horizontal na Figura 23). Para a formação desta rede deve haver entrelaçamento da estrutura pelo compartilhamento de elétrons do C e não somente do oxigênio com o Si (Figura 23). Ou seja, o entrelaçamento ocorre também em sítios onde houve a perda de H e O e não necessariamente de grupos metil.

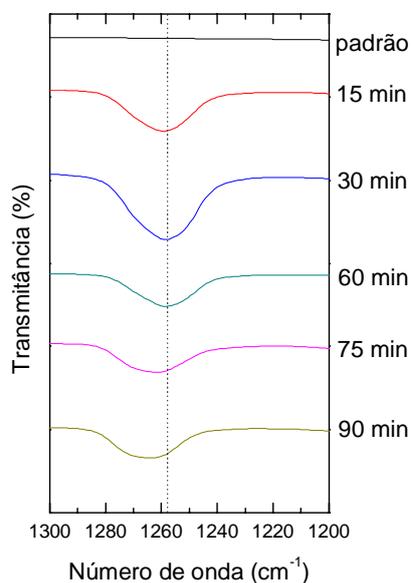
Utilizando-se o espectro FTIR obtido na região entre 950 e 1150 cm^{-1} e com o auxílio do software Origin, foi realizada a deconvolução dos picos em 1024 cm^{-1} dos espectros de todas as amostras. Os resultados são apresentados, em função de t na Figura 24.

Figura 24 - Espectro de infravermelho das amostras na região entre 950 e 1150 cm^{-1} .
Deconvolução em contribuições em 1130, 1065 e 1000 cm^{-1} .



Como pode ser constatado na Figura 25, a posição da larga absorção em torno de 1250 cm^{-1} , varia de 1258 para 1265 cm^{-1} quando t é aumentado de 15 para 90 min. O deslocamento desta contribuição para maiores números de onda também foi observado por Mascagni (2009) com o aumento da potência do sinal de excitação do plasma. Este deslocamento pode ser relacionado ao aumento nas contribuições em 1265 e 1275 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, a grupos dimetilsilil ($\text{Si}-[\text{CH}_3]_2$) e metilsilil ($\text{Si}-[\text{CH}_3]_1$) na estrutura, resultado consistente com a perda de grupos metil pela sua completa abstração ou pela perda de H.

Figura 25 - Espectros de infravermelho dos filmes na região de 1300 a 1200 cm^{-1} . O espectro do substrato espelhado também é apresentado para comparação.



Finalmente, deve-se notar que a razão entre as áreas das bandas Si-O (1024 cm^{-1}) e Si-(CH₃)_x (1260 cm^{-1}) muda com o tempo de deposição, conforme apresentado na Tabela 4, confirmando a perda de grupos orgânicos para os maiores tempos, muito possivelmente devido ao aumento de temperatura.

Tabela 4 - Razão entre as intensidades das bandas Si-(CH₃)_x (1260 cm^{-1}) e Si-O (1024 cm^{-1}) dos espectros dos filmes depositados com diferentes tempos.

Tempo de Deposição (min)	$I_{\text{Si}(\text{CH}_3)_x} / I_{\text{Si-O}}$
15	0,63
30	0,99
60	0,62
75	0,64
90	0,51

Os resultados apresentados nesta seção revelam que a variação do tempo de deposição produz alterações sutis na estrutura molecular dos filmes, de forma que todos os filmes podem ser identificados como organossilicones. Todavia, o tempo de

deposição afeta a proporção de orgânicos e o grau de entrelaçamento da estrutura, lançando subsídios para explicar a queda na taxa de deposição com o aumento de t.

A Figura 26 ilustra o espectro de EDS bem como o mapeamento de C, O e N da PA como recebida e a Figura 27, da exposta ao plasma de deposição por 15 min, que é representativo dos resultados das amostras depositadas nas demais condições. No espectro da PA não exposta ao plasma foram detectados C, O e N, elementos característicos deste polímero, conforme evidente na estrutura química da PA apresentada na Figura 28. Já para a amostra que recebeu o recobrimento a plasma, C, O e Si foram detectados nos espectros e nos mapas, consistentemente com a composição do composto HMDSO (Figura 28), sugerindo a presença do filme uniformemente distribuído sobre a superfície. A ausência de N no espectro da amostra tratada indica que o feixe de elétrons empregado na análise elementar não alcança o substrato onde N está presente. Simulações computacionais com o programa Casino v2.48 (DROUIN et al., 2007) revelam que a profundidade média de penetração dos elétrons do feixe é de 130 nm. Considerando-se que a espessura dos filmes variou entre 640 e 1600 nm, conclui-se que as informações obtidas nos espectros de EDS são referentes ao filme sem a interferência do substrato.

Figura 26 - Espectro de energia dispersiva e mapas de C, O e N da amostra de poliamida sem tratamento.

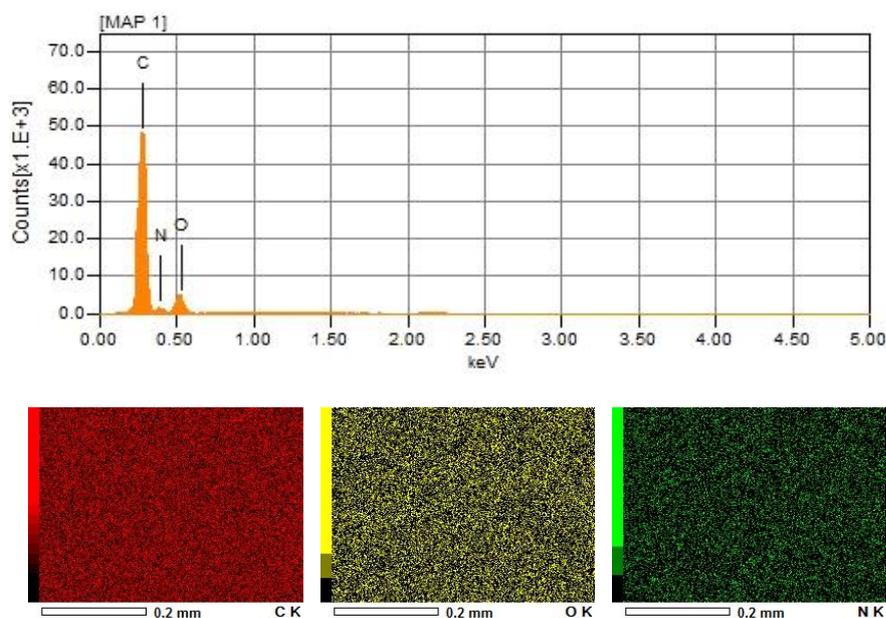


Figura 27 - Espectro EDS e mapas da amostra de PA exposta ao plasma de deposição por 15 min.

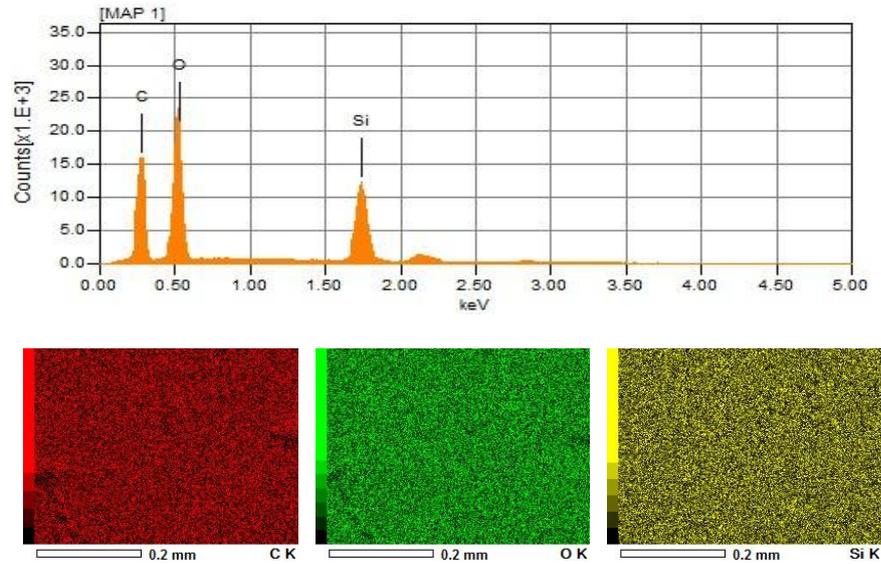
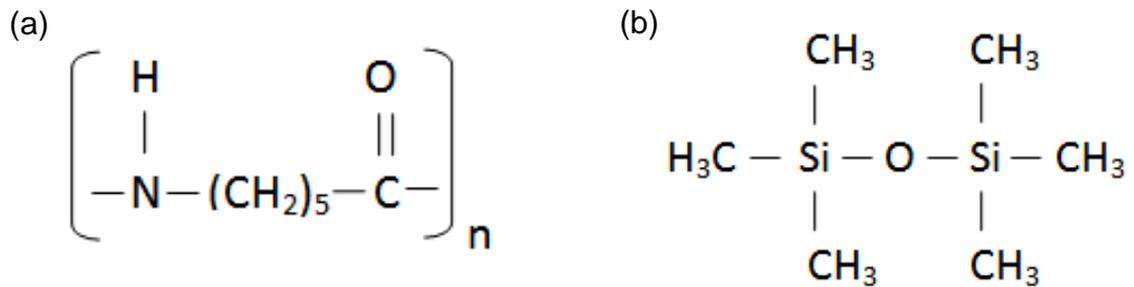


Figura 28 - (a) Estrutura química da Poliamida 6 e (b) do Hexametildisiloxano.



As concentrações atômicas dos elementos detectados nos espectros de todas as amostras são apresentadas na Tabela 5. Para a PA como recebida obteve-se 73% de C, 11% de O e 16% de N, consistentemente com as concentrações dos elementos derivados da estrutura química deste composto quando H não é considerado, ou seja, 75% de C, 12,5% de O e 12,5% de N. Muito embora a quantificação de elementos leves por EDS não seja precisa, a boa concordância obtida aqui para a amostra padrão permite inferir que resultados igualmente confiáveis também sejam obtidos para os filmes. Foi demonstrado no trabalho de Blanchard et al. (2015) que, filmes depositados a partir de plasmas de baixa pressão (7 Pa, 150 W) em atmosferas de misturas de HMDSO e argônio, apresentam 48% de C, 27% de O e 25% de Si, valores derivados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X, XPS. Por outro lado, no trabalho de Wavhal et al. (2006), que

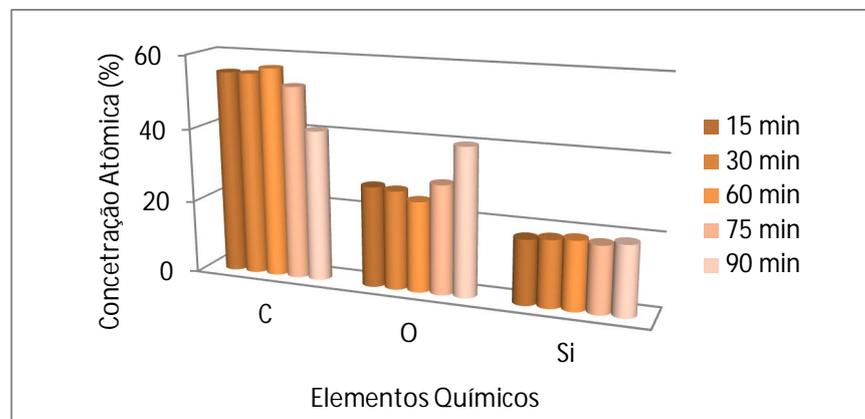
depositaram filmes a partir do HMDSO diluído em elevadas proporções de O₂ (80%) em plasmas de 125 W, 6% de C, 66% de O e 28% de Si foram quantificados a partir dos espectros XPS. Os resultados apresentados no presente trabalho apresentam boa concordância com os obtidos pelo grupo de Blanchard et al. (2015) em que a estrutura é classificada como um organossilicone.

Tabela 5 - Proporções atômicas de C, O e Si nas amostras expostas por diferentes tempos ao processo de deposição a plasma tão bem como de C, O e N no substrato de poliamida não revestido. Os valores previstos pelas estruturas químicas do silicone, óxido de silício, hexametildisiloxano e poliamida 6 também são apresentados. Todos os valores foram obtidos desconsiderando-se o hidrogênio. A estequiometria de todos os compostos também é apresentada.

Tempo de Deposição (s)	<u>Valores Medidos</u>				Estequiometria	
	Concentração Atômica (%)	[Si]	[O]	[C]		[N]
15		18	27	55	Si _{1,0} O _{1,5} C _{3,1}	
30		18	27	55	Si _{1,0} O _{1,5} C _{3,1}	
60		19	24	57	Si _{1,0} O _{1,3} C _{3,0}	
75		18	30	52	Si _{1,0} O _{1,7} C _{2,9}	
90		19	40	41	Si _{1,0} O _{2,1} C _{2,2}	
Poliamida		0	11	73	16	C _{6,7} O _{1,0} N _{1,5}
Material	<u>Valores Previstos</u>				Estequiometria	
	Concentração Atômica (%)	[Si]	[O]	[C]		[N]
Silicone		25,0	25,0	50,0	Si _{1,0} O _{1,0} C _{2,0}	
Óxido de Silício		33,3	66,7		Si _{1,0} O _{2,0}	
Hexametildisiloxano		22,2	11,1	66,7	Si _{1,0} O _{0,5} C _{3,0}	
Poliamida		0	12,5	75,0	12,5	C _{6,0} O _{1,0} N _{1,0}

O gráfico da Figura 29 apresenta o comportamento das concentrações atômicas de C, O e Si em função do tempo de tratamento. Um contínuo decréscimo na concentração de C (41%) e elevação na de O (40%) são observados com o aumento de t além de 60 min. Para as demais condições as concentrações de carbono, oxigênio e silício encontram-se em torno de 55, 25 e 18%, respectivamente. Ou seja, o tempo de deposição não afetou de forma substancial a natureza química dos filmes.

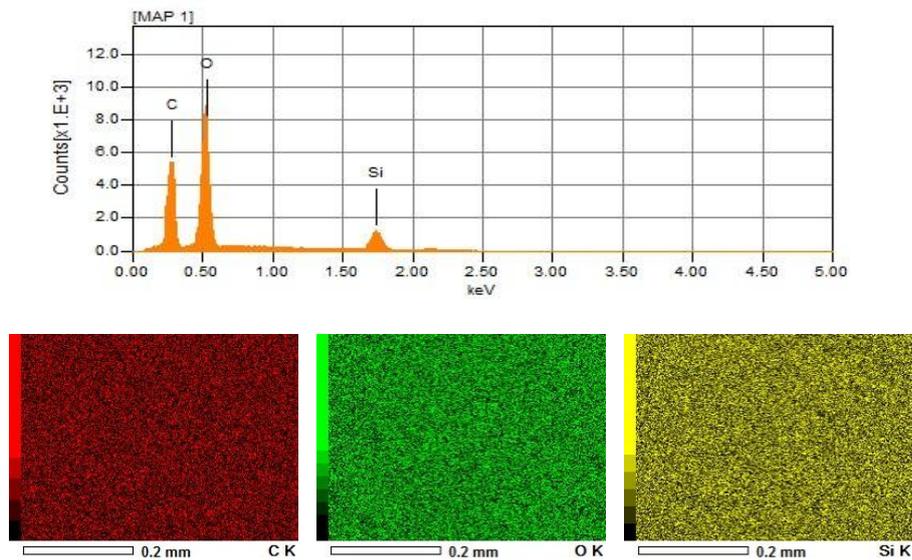
Figura 29 - Concentrações atômicas de C, O e Si nos filmes depositados com diferentes tempos de deposição.



Apesar das oscilações nas concentrações de C e O para os maiores tempos de deposição, C ainda é um elemento abundante na estrutura (25-50%). Isto é uma decorrência da reduzida proporção de oxigênio empregada quando comparada à de outros trabalhos como de Wavhal et al. (2006), em que filmes óxidos foram obtidos. A maior incorporação de O (40%) no filme depositado por 90 min poderia ter sido uma consequência do processo de desprendimento parcial ter criado sítios ativos na fração restante nos quais oxigênio atmosférico se conecta quando em contato com ar. Todavia, esta interpretação torna-se inconsistente quando se considera os resultados de taxa de deposição discutidos na seção anterior e também que o mapeamento da superfície por EDS não revela gradientes e sim elementos uniformemente distribuídos pela superfície (Figura 30). Desta forma, a interpretação mais viável torna-se a relacionada ao aumento na temperatura de deposição. O aumento na energia térmica fornecida às espécies em deposição promove perda de

grupos mais fracamente conectados (H, CH_x) aumentando a concentração de oxigênio no percentual total de espécies tão bem como de radicais residuais na estrutura. Os radicais não absorvidos pelo processo de entrelaçamento ficam ativos na estrutura incorporando grupos atmosféricos quando a amostra é exposta ao ar. Esta interpretação sugere que a concentração de radicais gerados na amostra preparada por 90 min tenha sido maior, elevando a possibilidade de conexão de cadeias vizinhas por ligações químicas. Isto diminuiria espaços intermoleculares aumentando a compactação da estrutura.

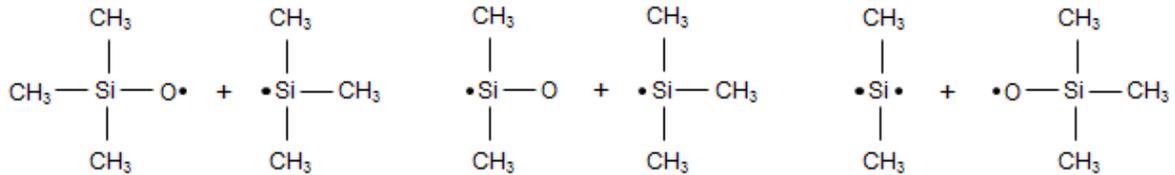
Figura 30 - Espectro EDS e mapas da amostra de PA exposta ao plasma de deposição por 90 min.



Considerando-se que tais filmes foram depositados a partir do HMDSO, cuja estrutura química é apresentada na Figura 28, nota-se que o composto tem de perder C e ganhar O para atingir a estequiometria observada no filme. De acordo com o trabalho de Blanchard et al. (2015), existem dois mecanismos principais de dissociação do HMDSO gerando (CH₃)₃-Si-O mais (CH₃)₃-Si ou (CH₃)₃-Si-O mais (CH₃)₂-Si-O, conforme ilustrado na Figura 31. A recombinação destes na fase plasma leva à formação de grupos de massa molar maior que o da molécula do HMDSO, tais como hexametiltetrasiloxano, octametiltrisiloxano, octametiltetrasiloxano e decametiltetrasiloxano apresentados no trabalho de Fanelli et al. (2009). Além disto, o rompimento de ligações laterais nesta estrutura,

consideradas como reações heterogêneas (plasma-sólido), permite explicar o enriquecimento em oxigênio e a reticulação das cadeias.

Figura 31 - Fragmentos devido ao processo de dissociação do HMDSO.



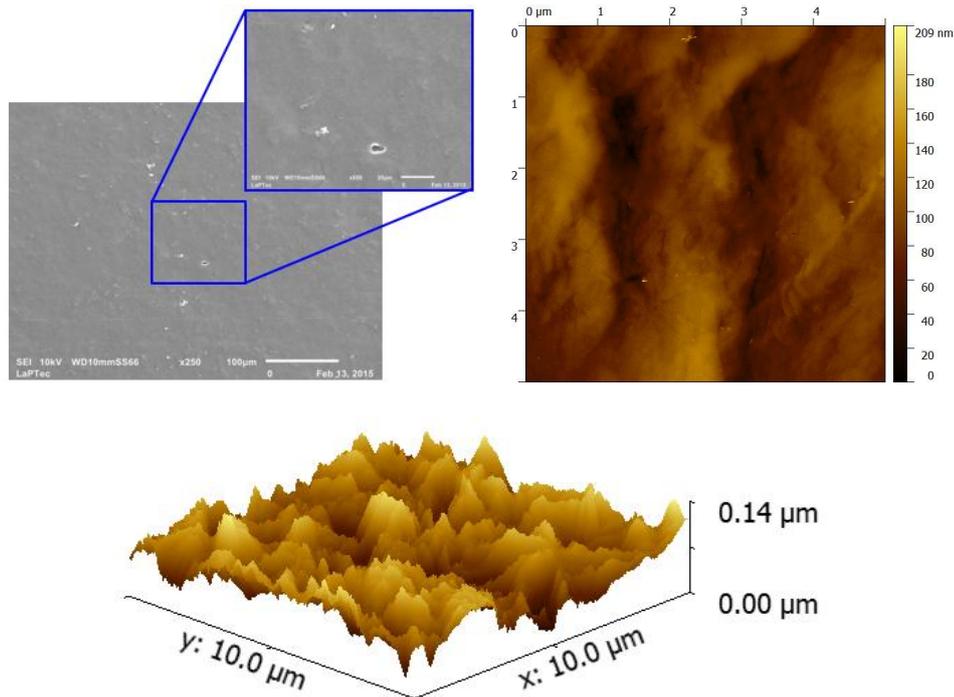
Considerando-se a estrutura molecular proposta para os filmes aqui investigados, reproduzida do trabalho de Blanchard et al. (2015) na Figura 23, nota-se a possibilidade da existência de reticulação de unidades vizinhas na molécula pela perda de um H do grupo metil conectado ao esqueleto de Si-O. Outra possibilidade de reticulação ocorre pela perda total do grupo metil e a conexão dos fragmentos pelo oxigênio que torna-se comum à ambas. Neste último processo, a perda de grupo metil proporciona aumento na concentração do oxigênio e queda na de carbono como os evidenciados nos resultados da Figura 29 quando t é aumentado de 75 para 90 min. Portanto, esta variação pode estar relacionada a um crescimento no grau de reticulação da estrutura. Considerando-se os resultados apresentados na Figura 29, determinou-se a estrutura química representativa de cada amostra, apresentada na Tabela 5. Comparando-se os resultados obtidos com os esperados para o óxido de silício e o silicone (polidimetilsiloxano), nota-se que a estrutura química dos filmes é mais similar à obtida no silicone que na sílica, corroborando os resultados de espectroscopia no infravermelho. Portanto, muito embora t afete somente de forma suave a estrutura molecular e composição química dos filmes, suas espessuras são alteradas, conforme necessário para a construção de estruturas com diferentes alturas.

4.1.3 - Morfologia e topografia das amostras

A Figura 32 ilustra a micrografia (esquerda) e a imagem topográfica (direita) da PA como-recebida. O inserto na figura da esquerda representa a micrografia de maior ampliação onde são detectados grãos inseridos em uma matriz relativamente

uniforme. Na micrografia de maior ampliação, tão bem como no perfil topográfico, são observados os veios e poros característicos do material de partida. Tais aspectos são devidos ao acabamento fornecido ao material durante a sua produção.

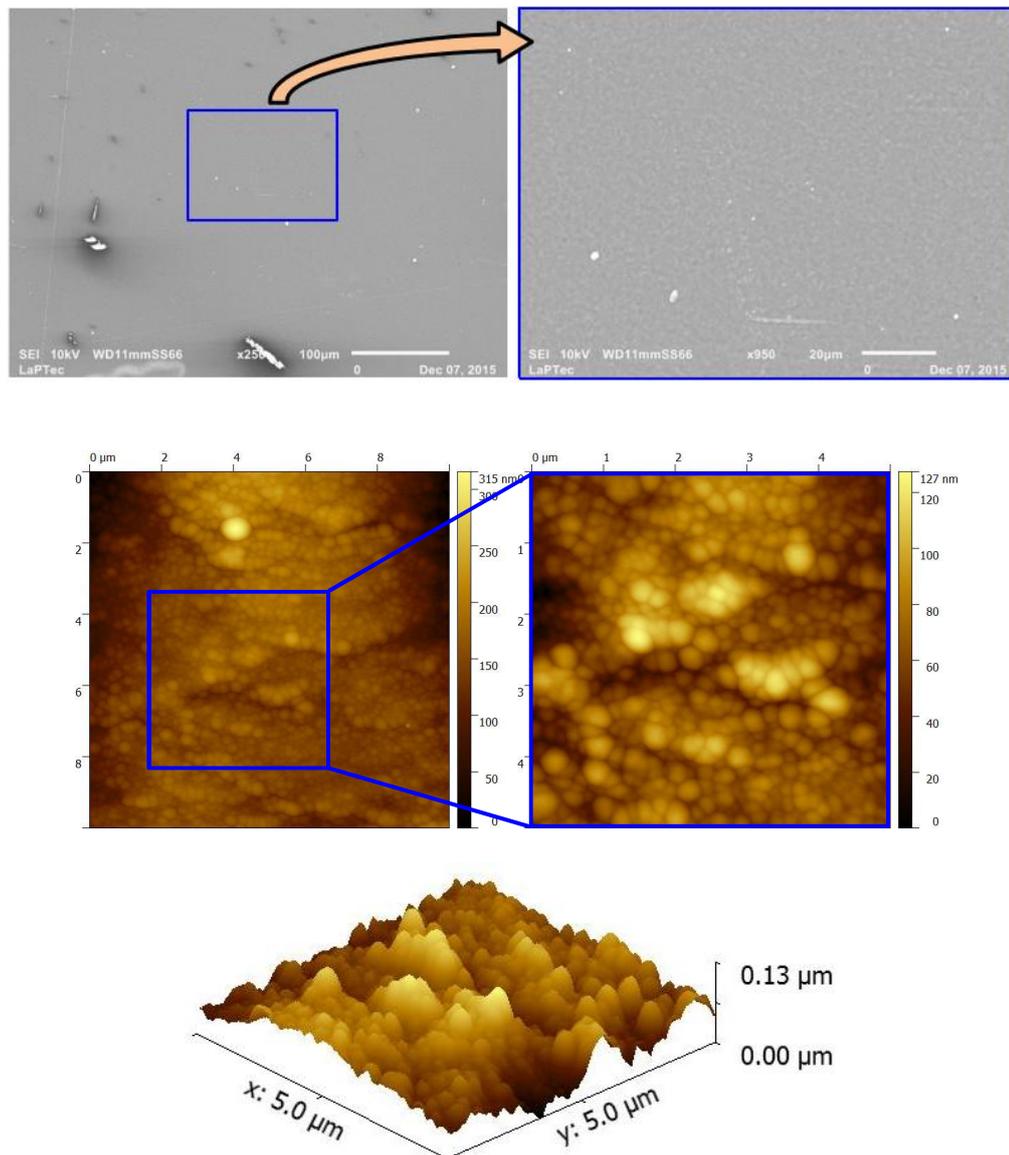
Figura 32 - Micrografia de elétrons secundários (superior esquerda e inserto), perfil topográfico com (5 X 5) μm (superior direita) e imagem topográfica em 3D da superfície da Poliamida sem tratamento (inferior). O inserto na figura da esquerda representa a micrografia de maior ampliação.



A Figura 33 apresenta as micrografias (superior esquerda e direita), as imagens topográficas (meio esquerda e direita) e mais abaixo, o perfil em relevo da amostra que foi exposta por 15 min ao plasma de deposição. Notam-se alterações morfológicas significativas em relação ao material como-recebido pelo aparecimento de estrias constituídas pela associação de grânulos. Há também evidente redução na profundidade dos veios indicando que o filme fino segue os defeitos do substrato. Pelas inspeções realizadas constata-se que o filme recobre uniformemente a superfície do substrato, não sendo observada a ocorrência de falhas ou descolamentos. Resultados apresentados por Fanelli, d'Agostino e Fracassi (2011) mostram que filmes organosilicones depositados a partir de plasmas de HMDSO apresentam estrutura granular devido ao processo de polimerização na fase plasma, induzir a formação de espécies de alto peso molecular, maior que o da própria

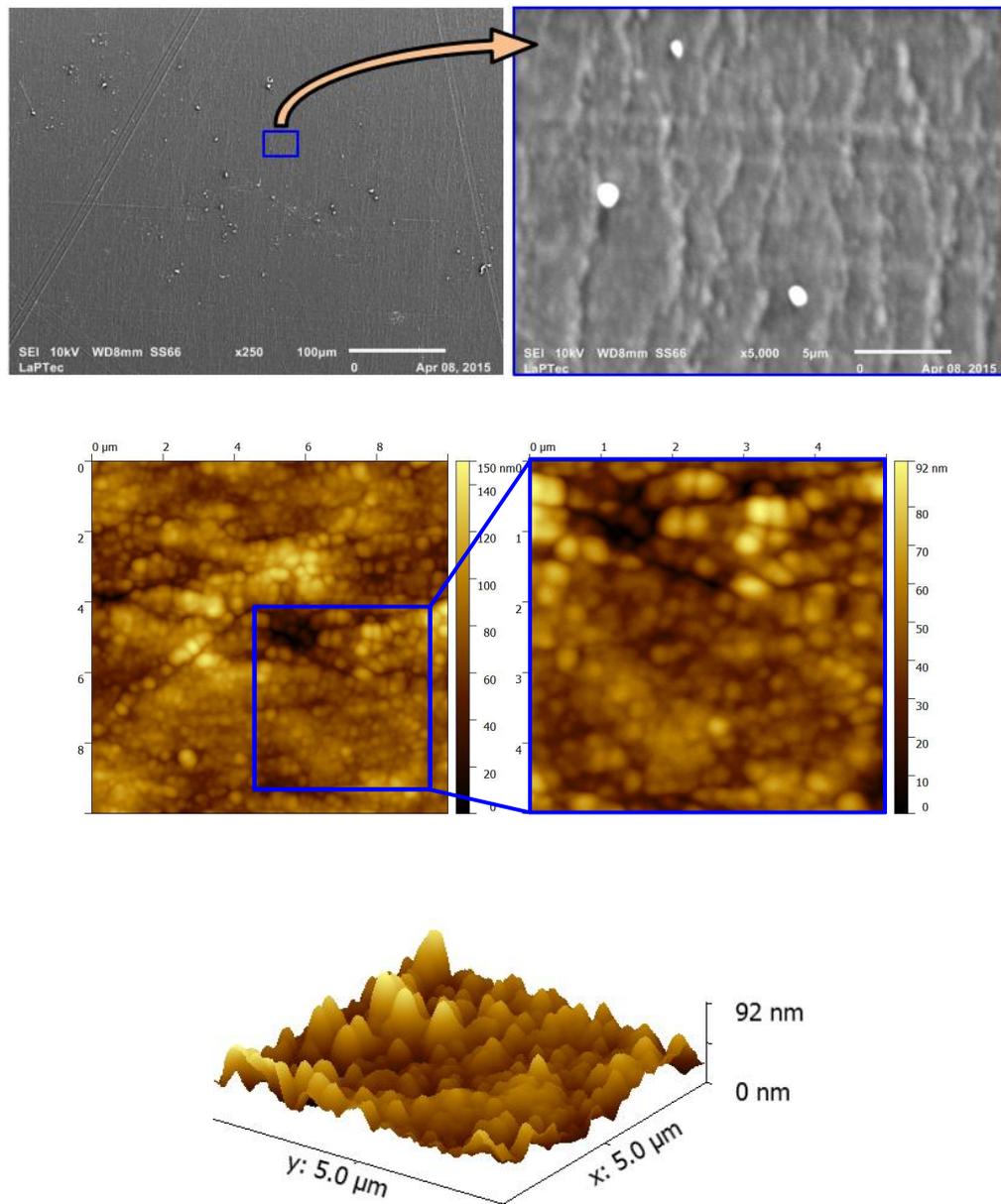
molécula precursora, que chegam à superfície pela difusão ou por ação das forças gravitacional e eletrostática. A presença destas estruturas granulares é mais facilmente observada nas imagens topográficas onde pode-se notar a existência de grãos com diferentes dimensões que parecem ser coesos. Em alguns pontos são observadas depressões, representadas pelas regiões mais escuras na imagem de menor varredura (5 X 5) μm . Estas regiões vazias incorporadas na estrutura são atribuídas ao processo de deposição ocorrer com a chegada de fragmentos de alto peso molecular tornando a conformação estrutural incompleta.

Figura 33 - Micrografia de elétrons secundários (superior esquerda e direita), perfil topográfico com (10 X 10) μm (meio esquerda) e (5 X 5) μm (meio direita) e imagem topográfica em 3D da superfície do filme depositado para o tempo de deposição de 15 min (inferior). A figura superior direita representa a micrografia de maior ampliação.



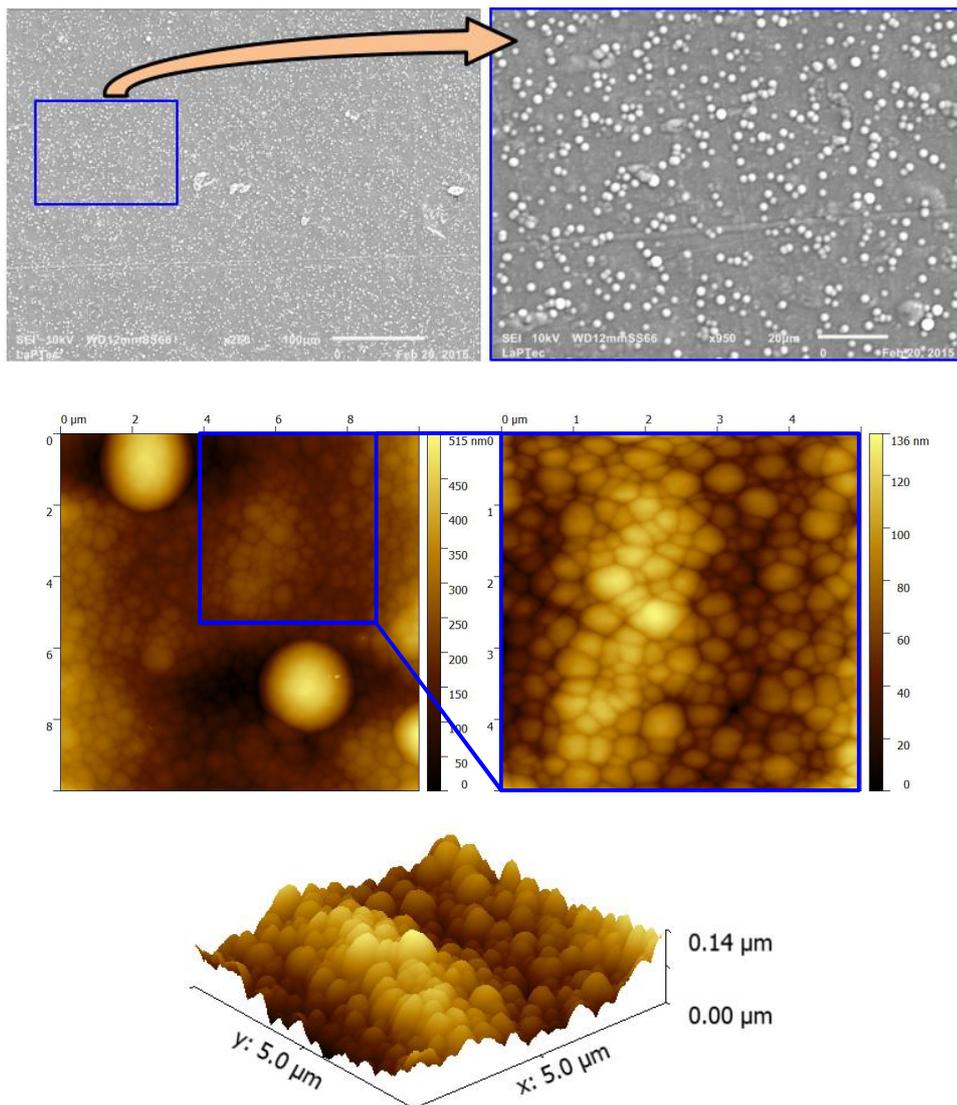
Os resultados obtidos para a amostra exposta por 30 min ao plasma, apresentados na Figura 34, revelam aspectos bastante semelhantes aos anteriormente discutidos. Estes resultados são consistentes com os originados no trabalho de Vendemiatti et al. (2015), em deposições de organossilicones a partir de plasmas de 70% HMDSO e 30% de O₂ por 30 min.

Figura 34 - Micrografia de elétrons secundários (superior esquerda e direita), perfil topográfico com (10 X 10) μm (meio esquerda) e (5 X 5) μm (meio direita) e imagem topográfica em 3D da superfície do filme depositado para o tempo de deposição de 30 min (inferior). A figura superior direita representa a micrografia de maior ampliação.



Já nos resultados obtidos para a amostra exposta por 60 min ao processo de deposição, apresentados pelas micrografias e imagens da Figura 35, alterações morfológicas e topográficas são notadas. Primeiramente, a dimensão e concentração das partículas assentadas sobre a superfície crescem com o desaparecimento das estruturas em forma de estrias. Os contornos dos grãos presentes na superfície tornam-se mais definidos enquanto sua conectividade com a estrutura parece diminuir. De acordo com estimativas realizadas com o programa Gwyddion (KLAPETEK, NEČAS e ANDERSON, 2015), o diâmetro médio dos grãos maiores é de $0,6 \mu\text{m}$ enquanto o dos menores é de $0,2 \mu\text{m}$.

Figura 35 - Micrografia de elétrons secundários (superior esquerda e direita), perfil topográfico com $(10 \times 10) \mu\text{m}$ (meio esquerda) e $(5 \times 5) \mu\text{m}$ (meio direita) e imagem topográfica em 3D da superfície do filme depositado para o tempo de deposição de 60 min (inferior). A figura superior direita representa a micrografia de maior ampliação.



Pelas imagens de AFM pode-se perceber que os grãos maiores também são constituídos por partículas menores e que os mesmos assentam nas regiões da superfície onde existem as depressões. Abaixo dos grãos maiores observa-se a existência de uma estrutura granular mais compacta que a observada nas amostras antes discutidas. Ou seja, o aumento no tempo de deposição parece aumentar o grau de compactação da estrutura com diminuição na concentração e profundidade dos poros antes que o assentamento dos particulados maiores ocorra.

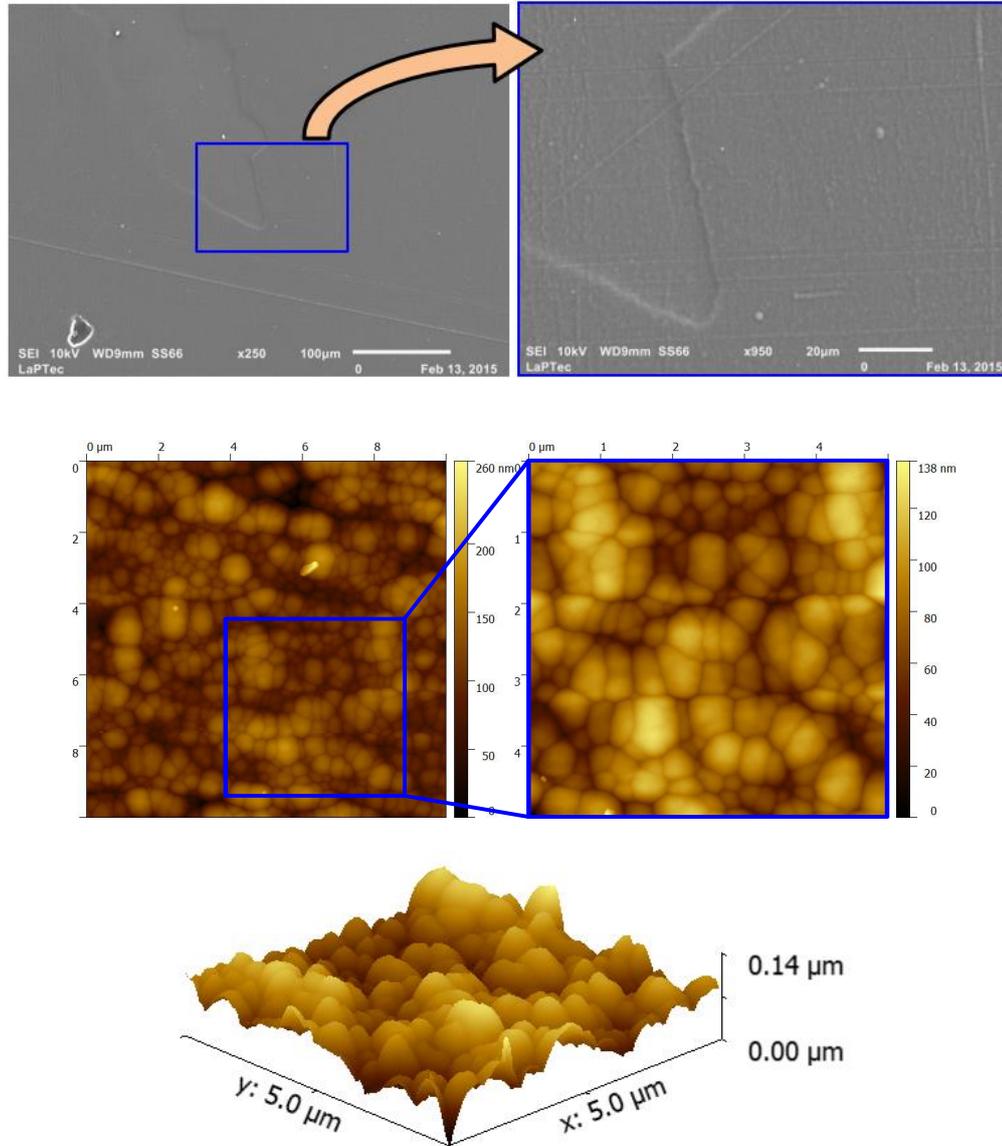
No trabalho de Lopes et al. (LOPES et al., 2012), deposições realizadas em atmosferas de HMDSO puro ou diluído em oxigênio (tempo de 60 min e potência de 200 W), resultaram em estruturas semelhantes às obtidas no presente trabalho. Ainda conforme Lopes et al. (2012), estes particulados seriam formados na atmosfera do plasma altamente reativo por intermédio da recombinação dos fragmentos do HMDSO. Tais particulados possuem diâmetro médio de 2,65 μm e uma área transversal média de 5,5 μm^2 .

Conforme demonstrado por Ricci et al. (2011), mantendo-se as demais condições de plasma inalteradas, o diâmetro das partículas aumenta com o tempo de deposição, originando, assim, uma estrutura de partículas organosilicones de maior diâmetro assentadas sobre outra contendo grãos de menor diâmetro. Então, conforme postulado anteriormente, a alteração em t afeta não somente a temperatura no ponto de deposição dos filmes mas também a cinética do plasma.

A Figura 36 ilustra as micrografias (superior esquerda e direita), imagens topográficas (meio esquerda e direita) e mais abaixo, o perfil em relevo da amostra que foi exposta por 75 min ao plasma de deposição. Nota-se redução substancial na concentração dos particulados assentados na superfície, tornando novamente evidente os defeitos do substrato. O perfil topográfico revela que houve aumento nas dimensões dos grãos (0,8 μm de diâmetro médio) que passam a ser novamente compactados originando estrutura com mais poros que as anteriormente discutidas (30 e 60 min).

Analisando-se atentamente os grãos maiores na imagem de menor varredura (5 X 5) μm nota-se que estes são compostos pela associação de grãos menores em uma estrutura tipo fractal.

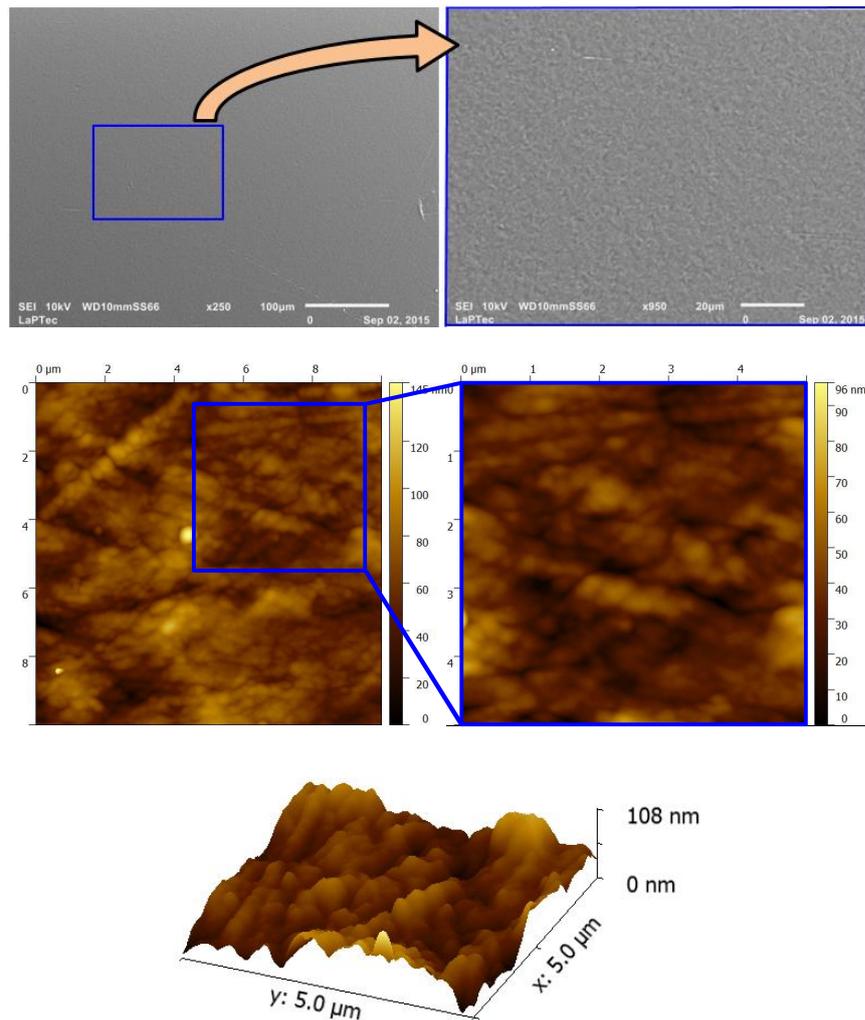
Figura 36 - Micrografia de elétrons secundários (superior esquerda e direita), perfil topográfico com (10 X 10) μm (meio esquerda) e (5 X 5) μm (meio direita) e imagem topográfica em 3D da superfície do filme depositado para o tempo de deposição de 75 min (inferior). A figura superior direita representa a micrografia de maior ampliação.



Conforme Grimoldi et al. (2009), deposições realizadas com HMDSO puro apresentaram inicialmente partículas com diâmetros da ordem de 50 a 100 nm que tenderam a se aglomerar formando grãos de aproximadamente 300 nm após tempos de deposição de 30 min. Considerando-se tal aspecto e comparando-se as imagens topográficas de menor varredura é possível constatar o aumento no diâmetro médio dos grãos com o aumento de t . A maior proporção de poros incorporados neste caso pode explicar a amostra mais espessa porém menos densa, proposta pelos resultados de espectroscopia no infravermelho.

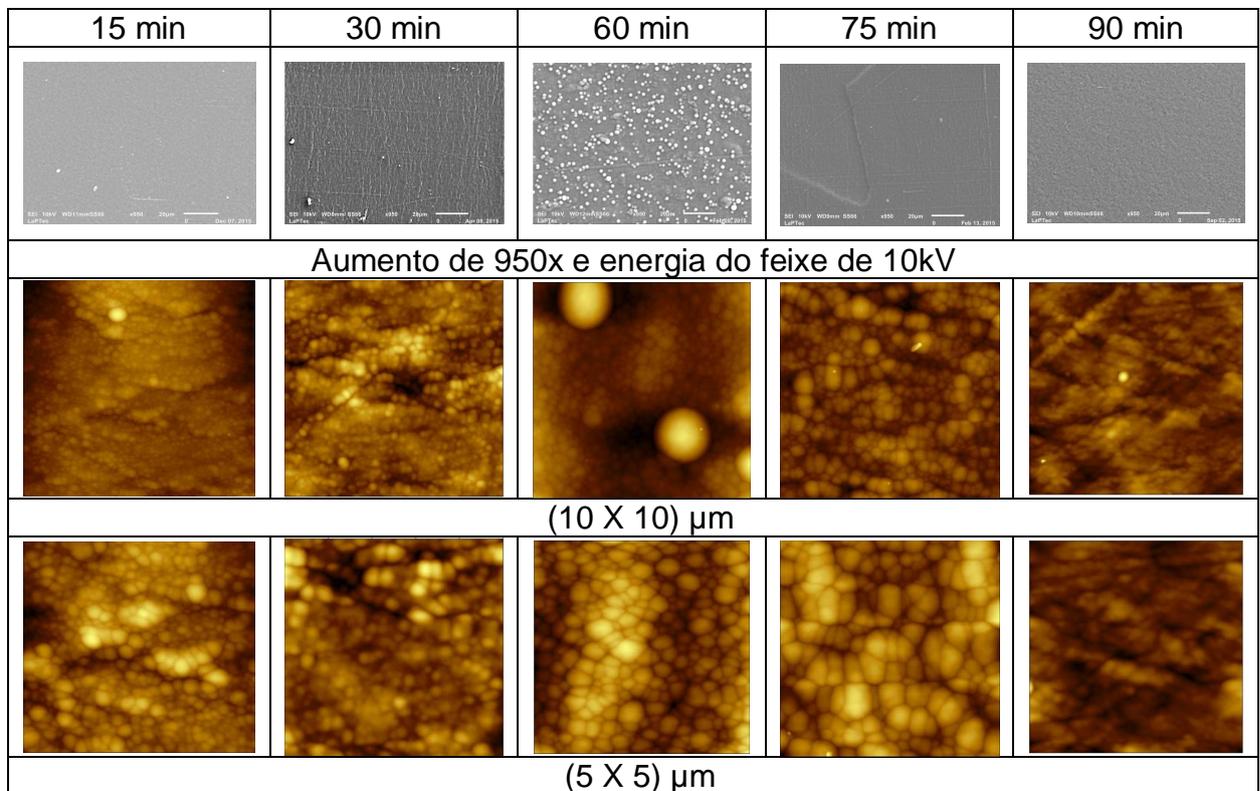
As maiores alterações morfológicas e topográficas foram observadas naquela exposta por 90 min ao plasma de deposição. Os resultados apresentados na Figura 37 apontam para o surgimento de uma estrutura diferente da observada nas amostras anteriores como também na PA. A dimensão dos grãos é subitamente reduzida dando origem a uma estrutura mais fina. Devido à menor espessura desta camada (Figura 17) as imperfeições do substrato são mais visíveis. A alteração morfológica identificada nesta amostra pode ser explicada em termos da perda de grupos laterais e terminações de cadeia promovidos pelo aquecimento e pela subsequente conexão de cadeias adjacentes pelo entrelaçamento. Tais fenômenos, que acontecem em escala atômica, podem transformar uma estrutura inicialmente granular em outra tridimensionalmente conectada e então mais uniforme (Figura 37).

Figura 37 - Micrografia de elétrons secundários (superior esquerda e direita) e perfil topográfico com (10 X 10) μm (meio esquerda) e (5 X 5) μm (meio direita) e imagem topográfica em 3D da superfície do filme depositado para o tempo de deposição de 90 min (inferior). A figura superior direita representa a micrografia de maior ampliação.



De acordo com os resultados apresentados nesta seção nota-se que o filme depositado apresenta estrutura granular com dimensões dependentes de t . Alterações morfológicas são observadas em virtude da variação na cinética de deposição e pelo aumento na temperatura das amostras. A concentração de poros, dimensão dos particulados e conectividade da estrutura variam com t . A evolução da morfologia superficial das amostras com t variando de 15 a 90 minutos pode ser visualizada na Figura 38.

Figura 38 - Micrografia de elétrons secundários (1ª linha). Perfis topográficos com (10 X 10) μm (2ª linha) e (5 X 5) μm (3ª linha) da superfície do filme com t variando de 15 a 90 min.



4.1.4 - Considerações finais

Filmes organosilicones foram depositados de forma uniforme na superfície da PA com espessuras dependentes de t . Em geral, o aumento no tempo de deposição promove queda na taxa de deposição gerando, em alguns casos, filmes mais finos mesmo com maiores tempos de deposição. Ou seja, o tempo de deposição afeta a cinética de plasma como também a temperatura das amostras. Muito embora a composição química e estrutura molecular dos filmes sejam afetadas, a natureza do

material mantém-se inalterada com modificações apenas na proporção de orgânicos e no grau de entrelaçamento da estrutura. A morfologia das amostras revela que t afeta as dimensões dos grãos que chegam à superfície enquanto a elevação da temperatura influencia na conectividade dos mesmos. A morfologia revela, em concordância com as interpretações estruturais, variação na concentração de poros incorporados e no grau de compactação do material resultante. Portanto, além de afetar a espessura, fator primordial para a construção de pilares, a variação do tempo de deposição afeta também a química e estrutura do material resultante. Postula-se que se t fosse ainda mais aumentado, estruturas ricas em óxido de silício ou em carbeto de silício pudessem ser formadas.

4.2 - Criação de padrões na superfície da PA pela deposição a plasma com utilização de máscara

4.2.1 – Caracterização dos padrões

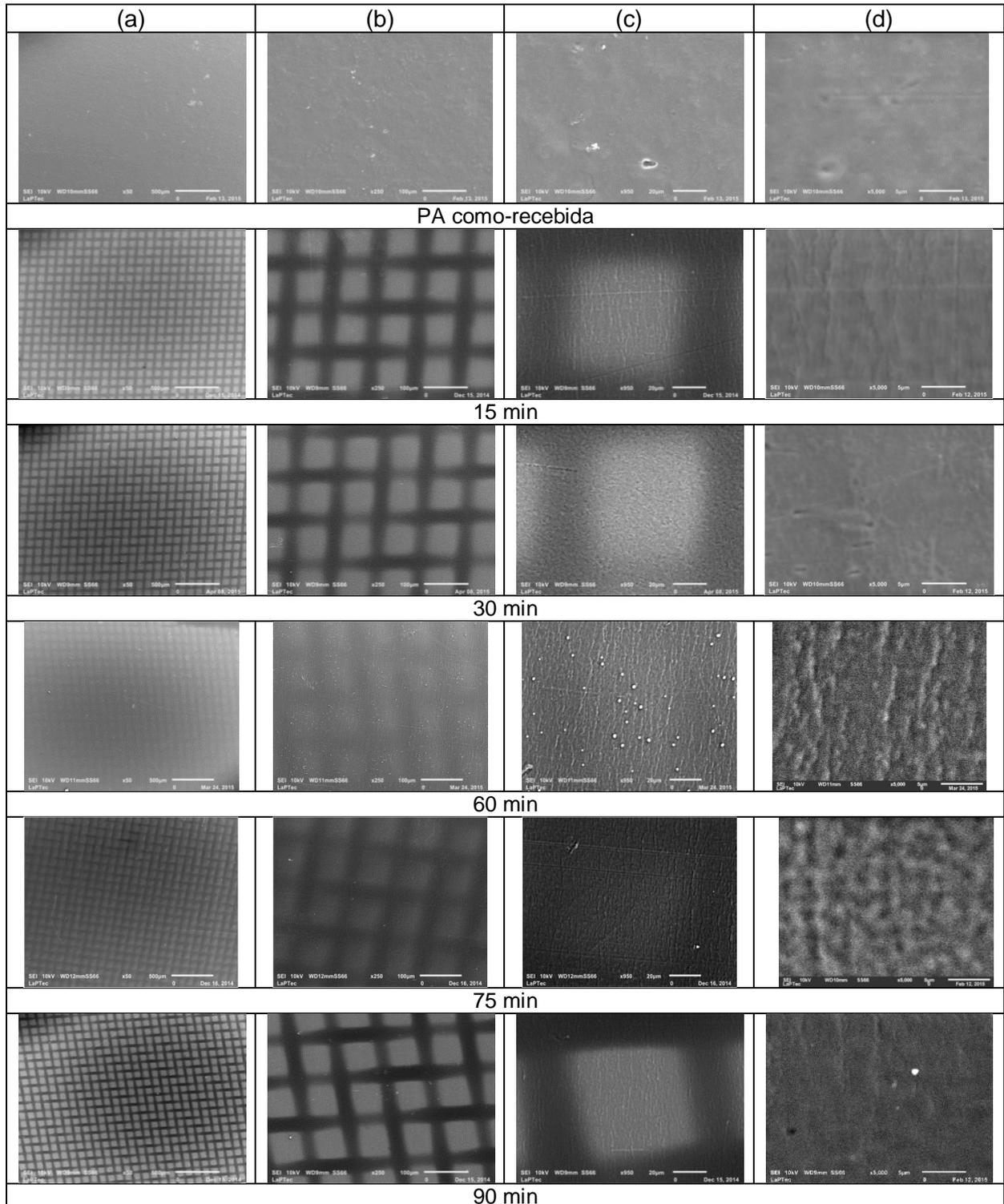
As condições empregadas nesta seção são idênticas às usadas na seção anterior, todavia neste caso, uma tela metálica contendo poros foi posicionada na superfície das amostras para guiar o crescimento do filme somente na região dos furos. A morfologia e topografia da superfície foram avaliadas por perfilometria, microscopia eletrônica de varredura e de força atômica. Já a composição química e molhabilidade da superfície tratada foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva e ângulo de contato, respectivamente.

4.2.2 – Morfologia e topografia da superfície

A Figura 39 ilustra as micrografias de elétrons secundários da PA como-recebida e das expostas, por diferentes tempos, ao plasma de deposição cobertas com a máscara metálica. As micrografias (c) com ampliação de 950x e (d) 5000x, representam, respectivamente, a superfície da PA na região do furo e sob o fio da máscara metálica. Nota-se, para todos os tempos de deposição, a criação de

padrões tipo pilar (60 X 60) μm regularmente espaçadas e uniformemente distribuídas na superfície da PA onde se encontrava o furo da máscara (a, b, c).

Figura 39 - Micrografia de elétrons secundários da PA como-recebida e da exposta ao plasma de deposição com t variando de 15 a 90 min. As micrografias (c) e (d) representam, respectivamente, a superfície da PA na região do furo e abaixo da trama da máscara metálica enquanto as micrografias (a) e (b) são as de menor ampliação. Energia do feixe: 10 kV.



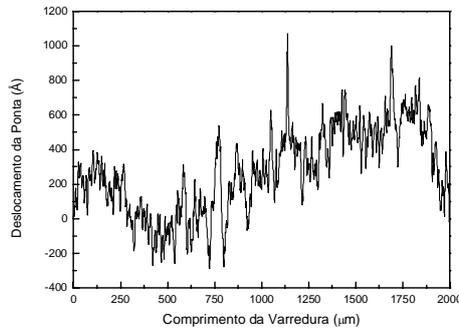
Nas micrografias b (250x) e c (950x) das amostras depositadas por 60 e 75 min, nota-se a presença de particulados assentados na superfície do material representados pelos pontos mais claros. Estes são gerados pelo processo de oligomerização de fragmentos do HMDSO gerando particulados que se assentam na superfície por ação da força gravitacional ou eletrostática. A formação destes aglomerados foi demonstrada depender da proporção de oxigênio diluído no HMDSO tão bem como do tempo de deposição (RICCI et al., 2011). A morfologia da poliamida é alterada após tratamento a plasma, inclusive na região que ficou coberta pela trama da máscara metálica (d). Em algumas situações aparecem rachaduras na estrutura do polímero, não identificadas na PA como-recebida. A ação do plasma mesmo nas regiões cobertas pelos fios da máscara também é evidenciada pela presença dos particulados.

A Figura 40 ilustra os perfis de linha obtidos da superfície da poliamida como-recebida e da revestida com os filmes organossilicones por diferentes tempos de exposição ao plasma e com o auxílio da máscara. O perfil da amostra como-recebida revela a presença de irregularidades características do acabamento fornecido ao material comercial.

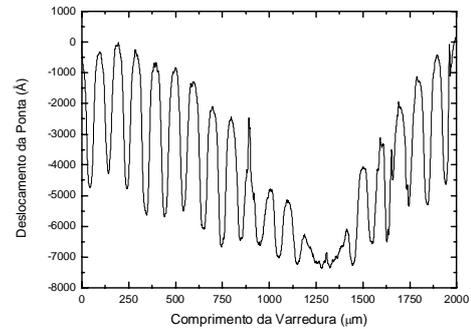
A rugosidade média (R_a) da PA como recebida, calculada a partir de perfis como estes é de 26 nm. Já para as amostras expostas por diferentes tempos ao plasma de deposição nota-se que, independentemente do tempo utilizado, há o surgimento de um perfil senoidal repetitivo na superfície. Cinco senóides são observadas em uma extensão de 500 μm neste perfil. Considerando que a espessura do fio da máscara é de cerca de 38 μm e sua abertura de 60 μm , cinco estruturas ocupariam 300 μm (5X60 μm) somados a mais 190 μm correspondentes às regiões ocupadas pelos fios (5X38 μm) totalizando 490 μm , valor que concorda bem com os resultados experimentais. Ou seja, os padrões e suas dimensões são consistentes com a presença da máscara. Considerando-se uma área superficial de (500 X 500) μm , encontram-se 25 padrões, resultando em densidade igual a 10.000 pilares/ cm^2 . A distância média entre o topo dos pilares é de (100 \pm 2) μm enquanto o valor esperado, considerando-se as dimensões da máscara, é de 98 μm .

Figura 40 - Perfis de linha da superfície da poliamida como-recebida e das revestidas com o filme organossilicone com o auxílio de máscara. Os diferentes perfis produzidos com a máscara foram obtidos variando-se o tempo de deposição entre 15 e 90 min.

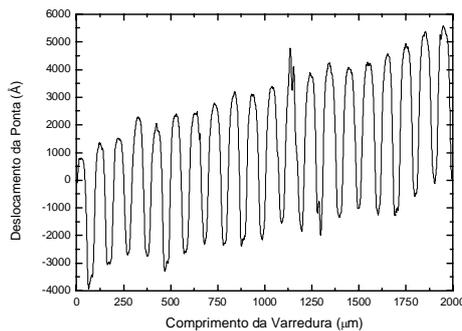
Perfil da PA como-recebida



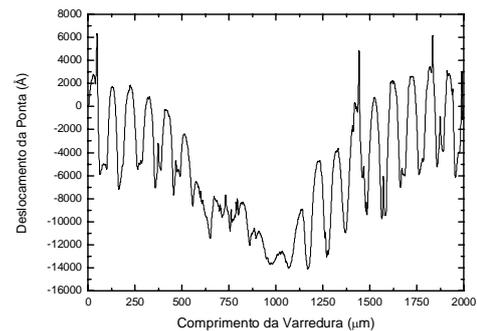
15 min



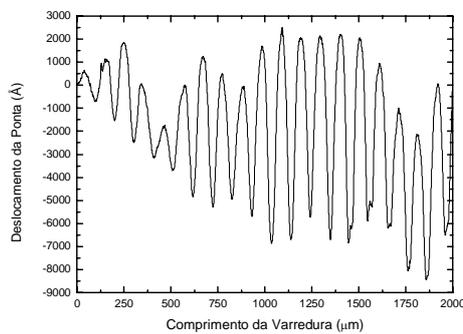
30 min



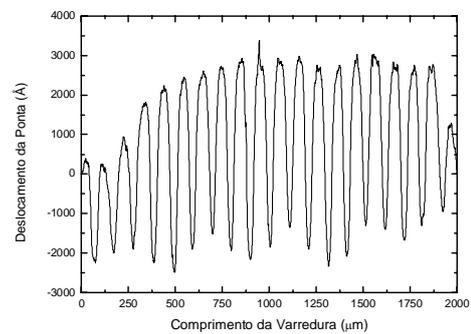
60 min



75 min



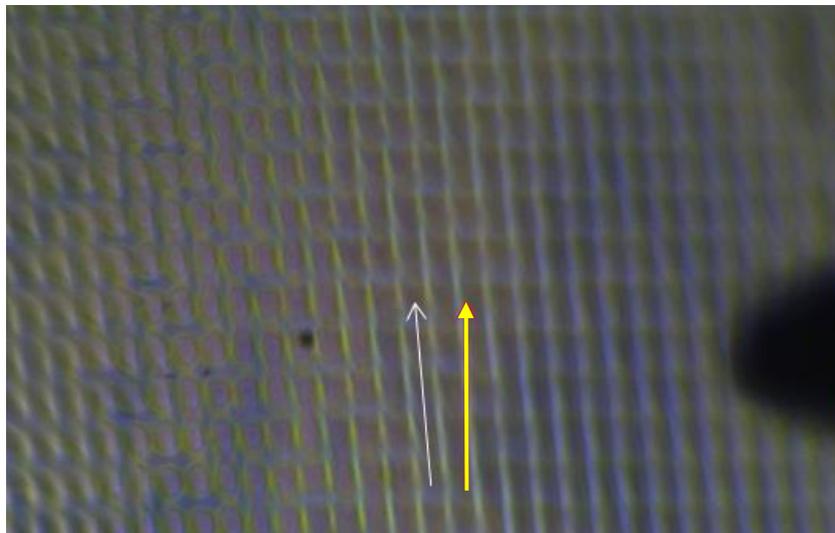
90 min



As senóides não são simétricas, pois são mais finas no topo que na base. Em algumas situações, em que a fileira de padrões adjacentes testados estava alinhada

com a trajetória da ponta do perfilômetro, conforme esquematizado pela seta branca na imagem ótica da superfície da Figura 41, os perfis resultaram em funções senoidais de mesma altura. Em outras, quando a ponta deslocou-se diagonalmente à direção de alinhamento das estruturas, como ilustrado pela direção da seta em amarelo na Figura 41, padrões mais baixos foram obtidos junto com outros maiores. Isto acontece quando a amostra não está perfeitamente alinhada com a direção de varredura do perfilômetro, fazendo com que a ponta inicie em uma região sobre o padrão e cruze regiões em que nenhum filme foi depositado. Isto explica a presença de senóides com amplitudes distintas em um mesmo perfil de linha. Nota-se também que alguns picos e vales das senóides apresentam ruídos em virtude da presença de particulados na superfície dos padrões.

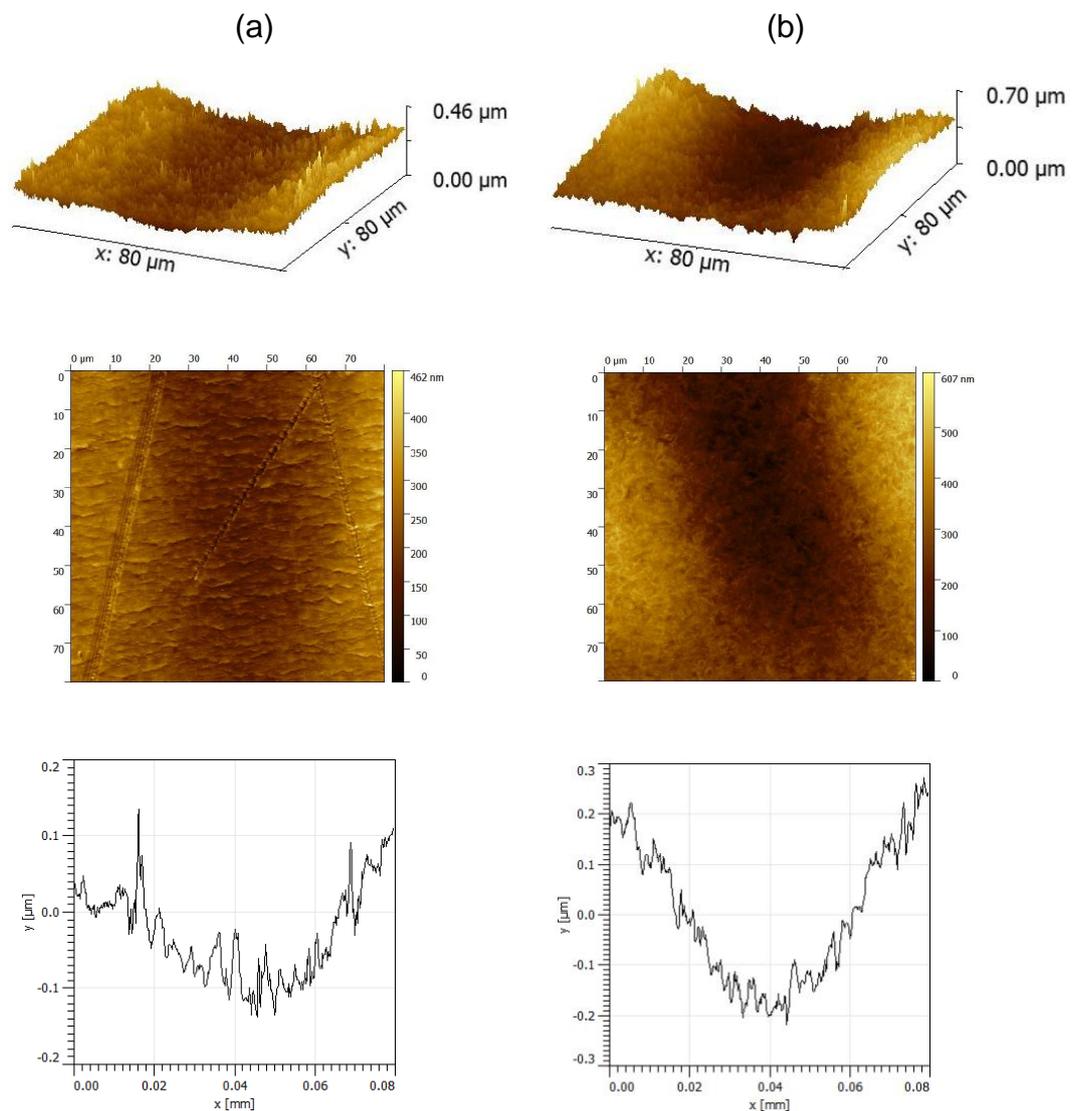
Figura 41 - Imagem obtida por microscopia ótica com 166 vezes de ampliação imediatamente antes do levantamento do perfil de linha por perfilometria. As setas na imagem ilustram a direção de movimento da ponta do perfilômetro com relação ao alinhamento dos padrões. A região escura na imagem representa o reflexo da ponta do perfilômetro na superfície.



Como a região vazada da máscara é quadrada, o formato das estruturas resultantes nos perfis da Figura 40 não é consistente. Como as inspeções foram realizadas com uma ponta de 10 μm de diâmetro pode-se ter realizado o levantamento do perfil da ponta pela borda aguda da estrutura do padrão. Para se investigar tal possibilidade, imagens topográficas de mais alta resolução (AFM)

foram obtidas a partir da superfície das amostras depositadas por 15 e 90 min e são apresentadas na Figura 42.

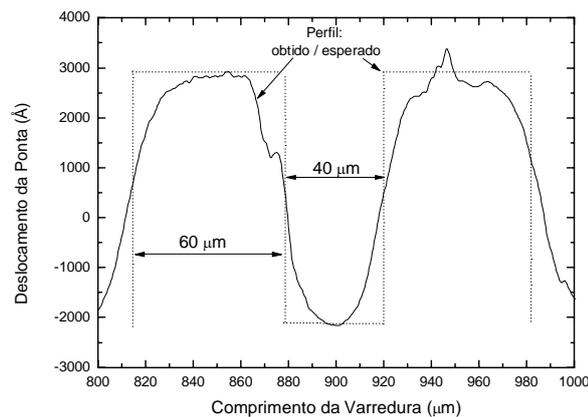
Figura 42 - Imagens topográficas em 3D (1ª linha) e 2D (vista por cima na 2ª linha) da superfície da PA exposta ao plasma de deposição por 15 min (coluna a) e 90 min (coluna b) com a utilização da máscara metálica. Os respectivos perfis topográficos são apresentados na 3ª linha.



Nas imagens são evidenciados pontos mais claros que representam a parte mais alta onde o filme foi depositado e regiões mais escuras que representam os pontos que ficaram protegidos pelo fio da máscara. Analisando-se o aspecto destes perfis pode-se concluir que, assim como evidenciado nos perfis de linha da Figura

40, as estruturas criadas na superfície possuem o topo arredondado e não quadrado, formato inicialmente visualizado para estes pilares, como mostrado no exemplo da Figura 43.

Figura 43 – Comparativo entre os formatos dos pilares obtidos experimentalmente (linha contínua) e os esperados (linha pontilhada).



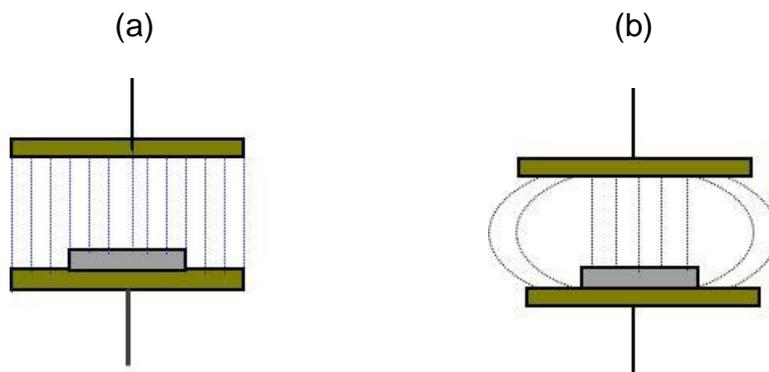
Perfis na forma de pilares cilíndricos com extremidade arredondada também foram obtidos no trabalho de Chen et al. (2009). Tais estruturas foram obtidas na superfície do vidro associando os processos fotolitográfico, para a criação das máscaras, e ablação química por íons, para a remoção seletiva de material das regiões desprotegidas da superfície.

O formato dos perfis obtidos no presente trabalho é interpretado em termos do efeito de borda que ocorre durante os processamentos a plasma. Sabe-se que a homogeneidade dos tratamentos a plasma depende, dentre outros fatores, da configuração das linhas de campo elétrico na região de tratamento (MOROSOFF, 1990). Conforme esquematizado na Figura 44a, quando a distância entre os eletrodos é pequena relativamente ao diâmetro dos mesmos, as linhas são predominantemente paralelas entre si. Todavia, se tal imposição não é satisfeita, as linhas de campo se curvam nas extremidades (Figura 44b). Este fato geralmente acarreta em resultados diferentes na região central e na borda dos eletrodos, razão pela qual, as amostras são geralmente colocadas na região central para qualquer processamento a plasma. Todavia, o gradiente nos resultados do tratamento é fortemente dependente das condições experimentais de forma que, em algumas

situações, a deformação das linhas de campo é compensada por outros fatores (pressão, potência) e ele não é nem mesmo observado.

A colocação da máscara sobre a superfície da poliamida pode afetar o campo elétrico na superfície da amostra no sentido que cada uma das celas da máscara pode passar a ser enxergada como uma pequena amostra com cerca de (60 X 60) μm , na qual alterações substanciais na direção das linhas de campo podem ser promovidas em virtude das reduzidas dimensões das celas em relação à de separação dos eletrodos. Isto pode acarretar em taxas de deposição/ablação diferentes das obtidas ao longo da área total da amostra. Tal fenômeno favoreceria a deposição mais rápida na região central e mais lenta nas bordas, explicando o formato dos perfis obtidos na metodologia aqui proposta.

Figura 44 - Ilustração esquemática da configuração das linhas de campo elétrico na região entre os eletrodos, (a) na superfície da amostra e (b) nos poros da máscara.

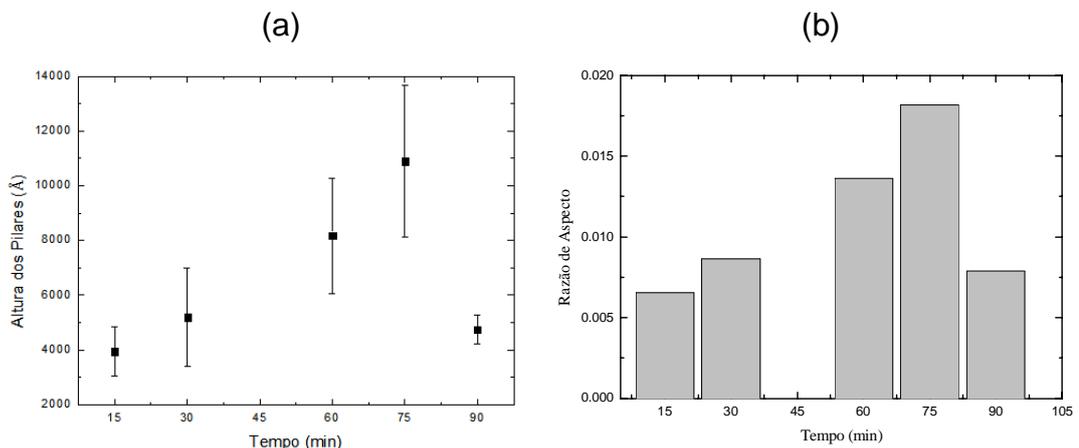


Outro ponto relevante é o fato da máscara não molhar perfeitamente os substratos, como acontece com as produzidas pelos métodos fotolitográficos. Como a tela é constituída por uma trama de fios entrelaçados passando uns sobre os outros, o sombreamento não é perfeito. Isto, aliado ao fato do plasma ser constituído por espécies gasosas que podem permear por sob os fios da máscara, faz com os padrões não tenham o formato exato do furo da máscara. Em outras palavras a deposição do filme alcança também a região que está sob a máscara, conforme já constatado pela presença de particulados na região da PA coberta pelos fios da máscara. Este fenômeno, associado ao fato da ponta do perfilômetro ter diâmetro próximo da dimensão destes canais, explica a razão pela qual a base dos perfis da Figura 40 não é retilíneo como se esperava.

Utilizando-se os perfis da Figura 40 e obtendo-se a média de 5 leituras de altura medidos pelo perfilômetro, determinou-se a altura dos pilares, h , que é apresentada na Figura 45 (a) em função do tempo de exposição ao plasma de deposição. Nota-se crescimento progressivo em h com o aumento de t até 75 min com subsequente tendência de queda. As tendências observadas neste gráfico estão de acordo com as obtidas na espessura e na taxa de deposição dos filmes discutidos na seção 4.1 (Figura 17). Comparando-se os valores de altura dos pilares com os de espessura anteriormente obtidos (Figura 17) nota-se que a discrepância entre eles varia de 32% a 47%, ou seja, ela é relativamente grande, indicando que a presença da tela tem efeito sobre os resultados de espessura da camada depositada. Esta discrepância pode ser justificada pelo fato de haver deposição do filme também sob os fios da máscara, diminuindo a altura do degrau formado entre a base e topo dos pilares. Este efeito deve ser tão maior quanto maior for o tempo de deposição, justificando as maiores diferenças obtidas para os maiores valores de t .

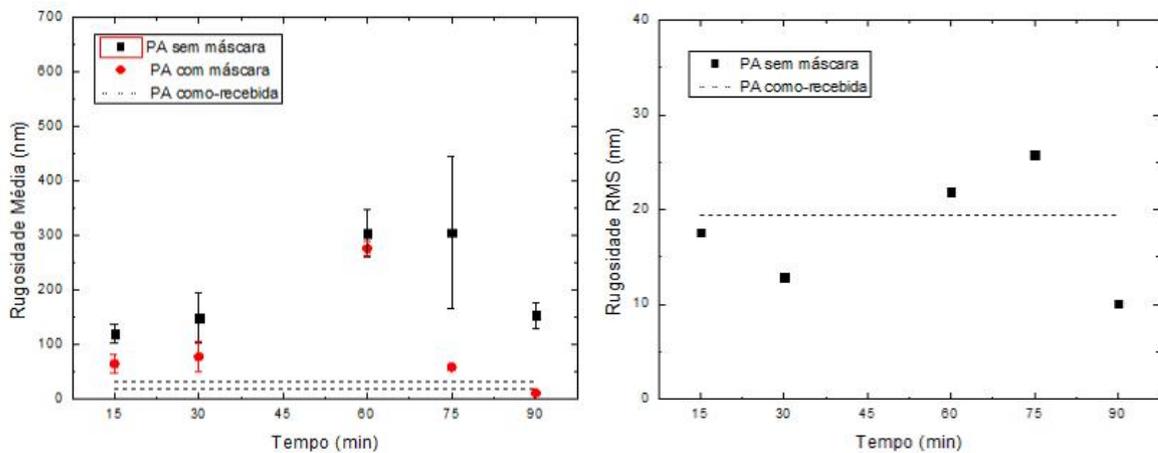
A Figura 45 (b) ilustra o efeito do tempo de deposição na razão de aspecto dos padrões, definida como a fração entre a altura (h) e a largura (L) dos pilares. Neste gráfico, h/L cresce com o aumento de t , alcança um máximo em $t = 75$ min e subsequentemente cai. Como a largura dos padrões manteve-se constante em todas as condições de deposição, as variações na razão de aspecto seguem a mesma tendência da espessura da camada. Comparando-se com outros resultados da literatura (FROMMHOLD, ROBINSON e TARTE, 2012), nota-se reduzidos valores de h/L em decorrência dos altos valores de L dos padrões.

Figura 45 - (a) Altura dos pilares criados na superfície da PA em função do tempo de exposição ao plasma de deposição. (b) Razão de aspecto (h/L) dos pilares em função de t .



O efeito da deposição da camada organossilicone na rugosidade média das amostras é apresentado na Figura 46 em função do tempo de deposição. As diferentes curvas representam os resultados obtidos para as amostras que foram revestidas com e sem o auxílio de máscara. Também é apresentada na figura a faixa de valores obtidos para a PA como-recebida, representada entre as linhas pontilhadas.

Figura 46 - Rugosidade média (Ra) das amostras revestidas com o filme organossilicone com e sem o auxílio de máscara. Rugosidade RMS das amostras revestidas com o filme organossilicone sem a utilização da máscara. Os valores compreendidos entre as linhas pontilhadas representam a faixa de valores de rugosidade da PA como-recebida.

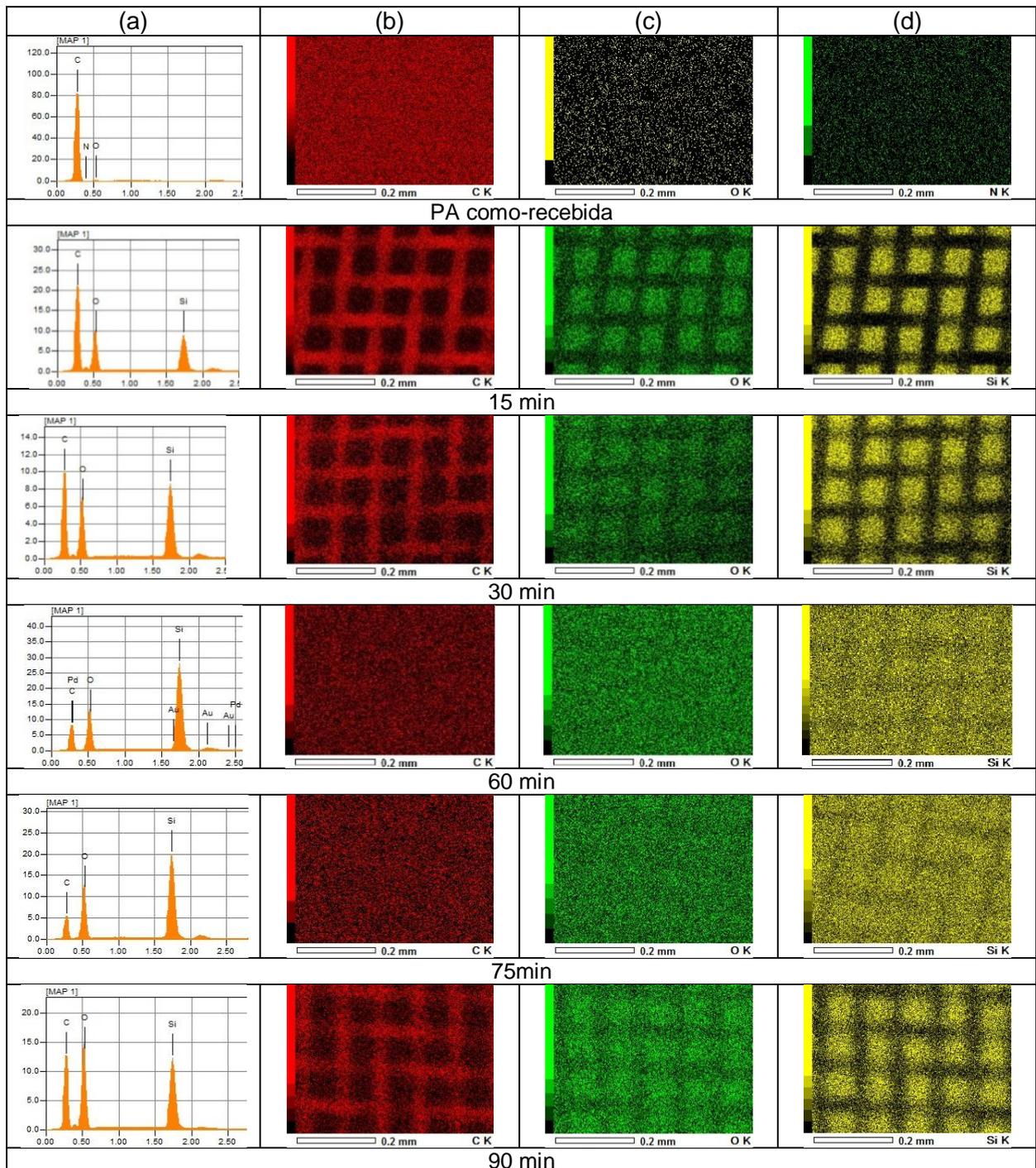


Três pontos devem ser destacados nestes resultados. Primeiramente, nota-se que a rugosidade cresce após a deposição do filme com ou sem a colocação da máscara. A única exceção ocorre para a amostra preparada sem a máscara por 90 min, condição em que Ra está abaixo da faixa de valores obtida para a PA como-recebida. Em segundo lugar, verifica-se que o crescimento é maior quando a máscara é associada ao processo de deposição. Um dado interessante é que para a condição $t = 60$ min, observa-se que os valores de rugosidade são muito parecidos, comportamento que pode ser atribuído à presença de particulados assentados sobre a superfície desta amostra (Figura 35). Finalmente, nota-se que a rugosidade nas amostras contendo os padrões cresce com o aumento de t até 75 min, consistentemente com o comportamento da altura dos pilares com t (Figura 45). Conclui-se a partir destes resultados que a utilização da máscara afeta de forma substancial Ra somente para os maiores tempos de deposição (75 e 90 min).

4.2.3 – Composição química dos padrões

Os espectros de EDS e a distribuição de átomos de C, O e Si nas superfícies expostas ao plasma de deposição são apresentados na Figura 47.

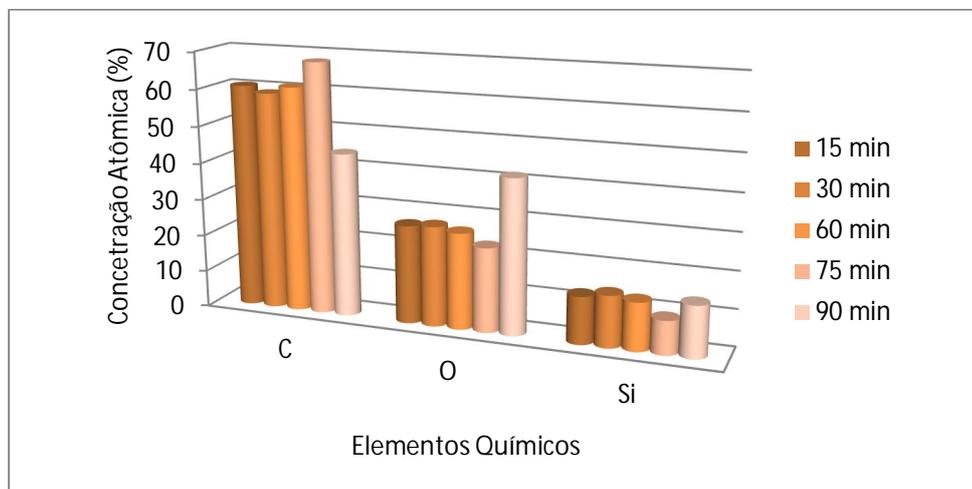
Figura 47 - Espectros de energia dispersiva (a), e mapeamento de C (b), O (c) e Si (d) nas amostras expostas ao plasma de deposição por diferentes tempos. O espectro de energia dispersiva (a) e o mapeamento de C (b), O (c) e N (d) também são apresentados para a PA como-recebida.



O espectro de EDS e o mapa composicional para a PA como-recebida, também apresentados nesta figura, revelam a presença de C, O e N uniformemente distribuídos. Após tratamento a plasma, é evidente a presença de um novo material onde ficaram as regiões vazadas da máscara, revelando a composição química distinta com relação à do substrato de PA. Como o filme organosilicone apresenta proporção de C (50%) menor que a da poliamida (C=75%) a intensidade da cor correspondente a este elemento é menor nas regiões dos pilares que fora deles. Para o oxigênio, acontece o contrário: a intensidade da cor que representa este elemento é maior na região dos pilares que dos canais consistentemente com a maior concentração deste elemento no organosilicone (25%) que na poliamida (12,5%). Muito embora Si esteja presente somente no material do filme, ele foi detectado nas regiões que ficaram cobertas com o fio da máscara. Este resultado corrobora o surgimento de material particulado na mesma região tão bem como a deposição dos filmes na região onde ficaram os fios da máscara. É interessante notar também que a proporção de Si na região contendo a máscara segue a mesma tendência da espessura dos filmes (Figura 17) e altura dos pilares (Figura 45 (a)).

Pelos espectros de EDS (a) nota-se que a relação entre as alturas dos picos de Si, C e O são alteradas com o tempo de deposição. De modo a investigar tal aspecto as proporções atômicas de C, O e Si foram determinadas na região dos pilares e é apresentada na Figura 48 em função de t.

Figura 48 - Proporções atômicas de C, O e Si nas regiões dos pilares em função do tempo de deposição.

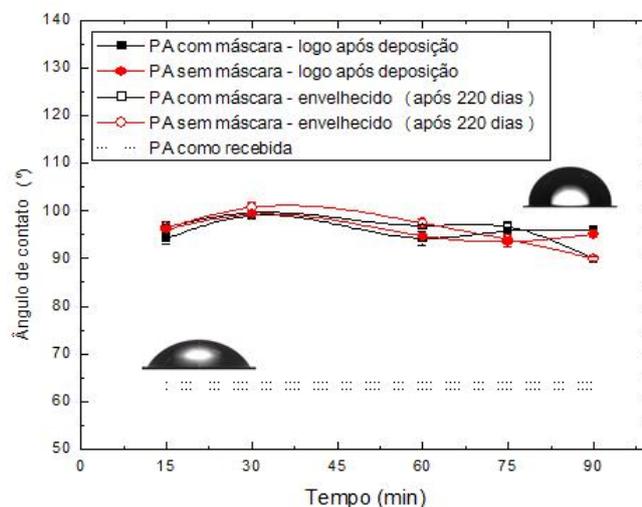


Nota-se tendência de leve aumento em [C] e redução em [O] e [Si] com o crescimento de t até 75 min. Uma inversão de tendência é obtida para t = 90 min. Comparando-se estes resultados com os obtidos na Figura 29 da seção 4.1, nota-se que a proporção de C aqui encontrada (~ 60%) é ligeiramente maior que a relatada na seção anterior (~ 50%). Apesar desta diferença de 16 pontos percentuais, a alteração na composição elementar para a amostra preparada por 90 min é similar em ambos os casos resultando em cerca de 40% de C e 40% de O na estrutura. As discrepâncias, apesar de relativamente reduzidas, especialmente quando se considera a precisão dos resultados em questão, podem estar relacionadas ao efeito da tela de aço nas linhas de campo elétrico, afetando o mecanismo segundo o qual a deposição ocorre.

4.2.4 - Ângulo de contato

O efeito da deposição do filme no ângulo de contato da poliamida, realizada com e sem a utilização de máscaras, é mostrado na Figura 49 em função do tempo de deposição. Os pontos fechados representam valores de θ adquiridos no mesmo dia em que a deposição foi realizada enquanto os abertos representam os resultados medidos após 220 dias de envelhecimento. A faixa de valores obtida para a PA como-recebida também é apresentada para comparação.

Figura 49 - Ângulo de contato da PA revestida com filme organossilicone com e sem a utilização de máscara. A faixa de valores de θ para a PA como-recebida é apresentada entre as linhas pontilhadas.



Considerando-se os resultados colhidos no mesmo dia do tratamento nota-se que, independentemente da metodologia usada (com ou sem máscara), o material torna-se menos receptivo à água que a amostra como-recebida, apresentando ângulo de contato na faixa de 90 a 100°. Para interpretar este resultado deve-se observar no esquema da Figura 21 (seção 4.1) que, muito embora haja abundância de grupos polares na estrutura (Si-O) estes são envoltos por grupos metil não-polares. A presença de grupos metil como terminações de cadeia e grupos laterais blinda o efeito eletrostático entre as moléculas de água e as de Si-O, explicando a baixa afinidade da superfície a este composto. Resultados similares foram obtidos quando se variou a proporção de oxigênio incorporado ao HMDSO na atmosfera de plasma no trabalho de Vendemiatti et al. (2015).

Nota-se também que a variação em t não produz alterações substanciais em θ indicando que as alterações químicas e estruturais promovidas no material não são suficientes para afetar a molhabilidade destas amostras. A finalização da estrutura com grupos metil torna as modificações estruturais e composicionais, induzidas durante a deposição, imperceptíveis. Comparando-se as tendências de rugosidade com as de ângulo de contato da amostra preparada sem máscara nota-se que não há intercorrelação entre elas. Muito embora os padrões tenham afetado a rugosidade das amostras (Figura 46), o ângulo de contato também não é alterado por eles, indicando que a composição química e estrutura molecular da superfície é o fator mais importante para os resultados de molhabilidade. A baixa razão de aspecto dos padrões é o fator considerado como responsável por estes resultados.

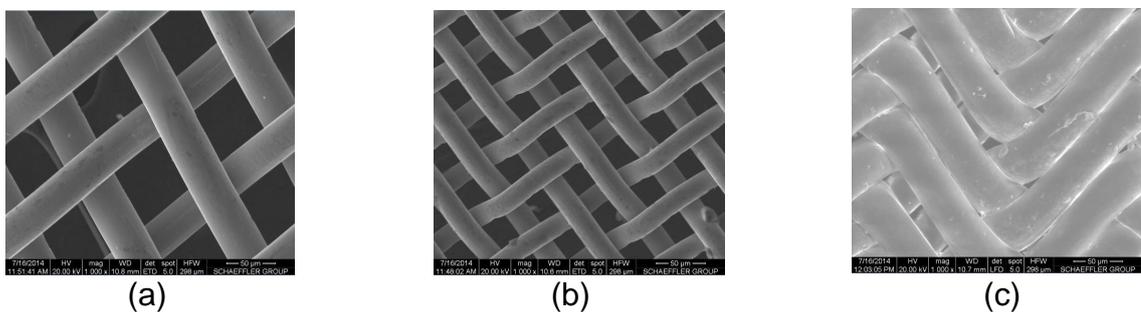
Quando se consideram os resultados obtidos após envelhecimento, nota-se que as amostras são temporalmente estáveis apresentando somente oscilações em torno dos valores inicialmente encontrados. A amostra preparada por 90 min apresentou uma variação maior que as demais, mas ainda assim mantendo-se hidrofóbica. Apesar de pequena, esta variação pode estar relacionada com a maior proporção de radicais livres incorporados nesta amostra com o aumento da temperatura de deposição. Estes radicais têm tempos de vida longos visto que dependem da permeação de espécies atmosféricas na estrutura para que sejam saturados.

4.3 - Criação de padrões na superfície da PA pela deposição a plasma utilizando máscaras de materiais e dimensões diferentes para avaliação no comportamento de cultivo celular

4.3.1 - Microestrutura superficial

As micrografias das telas empregadas na delimitação dos padrões na superfície da PA são apresentadas na Figura 50. Enquanto as duas primeiras (a e b) são constituídas de trama de aço inoxidável a última (c) é composta de nylon. Nas micrografias são apresentadas algumas das dimensões das regiões dos furos das máscaras que permitiram caracterizar as máscaras em função de suas aberturas: 60 μm (a), 25 μm (b) e 20 μm (c). Os fios das máscaras de aço inoxidável com abertura de 60 μm e 25 μm apresentam espessura de $(38 \pm 3) \mu\text{m}$ e $(25 \pm 2) \mu\text{m}$, respectivamente, enquanto que os fios da máscara de nylon possuem $(37 \pm 3) \mu\text{m}$.

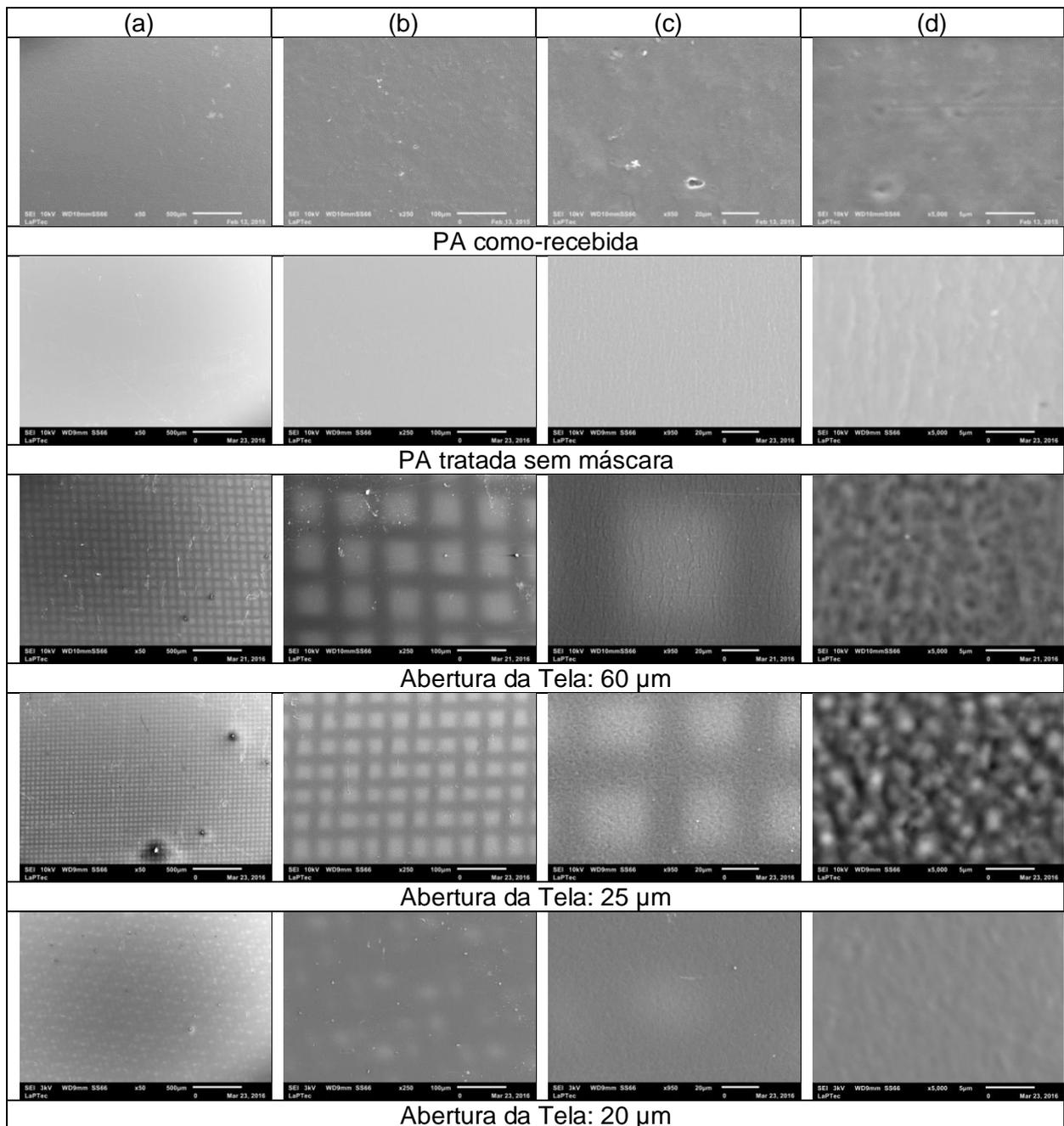
Figura 50 - Micrografias de elétrons secundários das telas de aço inoxidável (a e b) e de nylon (c) utilizadas para delinear os padrões na superfície da PA pela deposição a plasma.



A Figura 51 ilustra as micrografias de elétrons secundários da PA como-recebida e das expostas ao plasma de deposição com e sem máscara. Na coluna (a) são apresentadas as micrografias com menor ampliação (aumento de 50x) enquanto as de maior ampliação (250x) são apresentadas na coluna (b). As micrografias em (c) e (d) representam, respectivamente, a superfície da PA na região do furo e sob o fio da máscara. É claramente observado pela análise destes resultados o surgimento de regiões mais claras que coincidem com a abertura das máscaras revelando a criação de padrões na superfície da poliamida pela deposição do filme nestas regiões. Os substratos que foram expostos ao plasma de deposição com o auxílio das telas de aço inox (60 e 25 μm) apresentaram estruturas

regularmente espaçadas e uniformemente distribuídas sobre a superfície da amostra. Muito embora a trama da tela polimérica seja diferente das demais, as estruturas geradas também podem ser consideradas regulares e uniformemente distribuídas quando a micrografia de menor ampliação (a) da amostra é considerada.

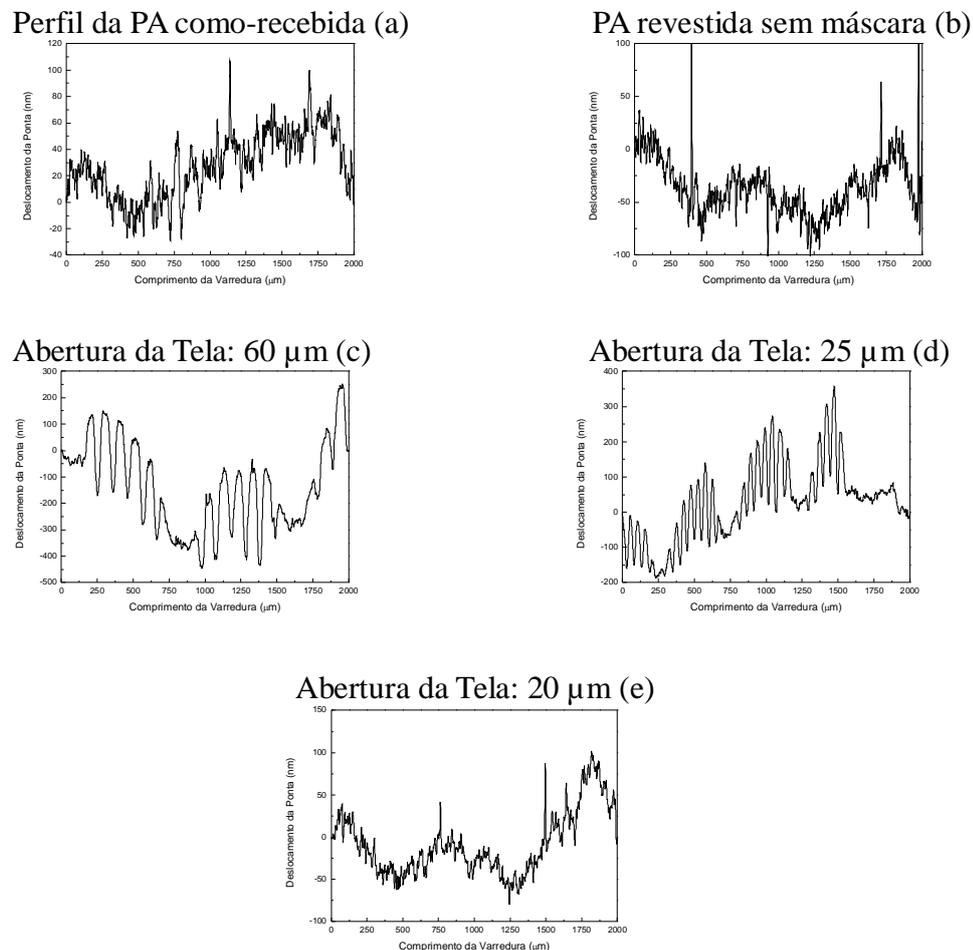
Figura 51 - Micrografias de elétrons secundários da poliamida como-recebida e da exposta ao plasma de deposição com e sem o auxílio de máscara. Para as amostras preparadas com o auxílio de máscaras, as micrografias (c) e (d) representam, respectivamente, a superfície da PA na região do furo e abaixo da trama da máscara.



É interessante notar também que mesmo a região que ficou protegida pelo fio da máscara (d) apresenta alterações morfológicas com relação à PA como-recebida. Os poros e os aglomerados, evidentes no material de partida, desaparecem dando lugar a uma morfologia granular e com poros. Com a diminuição na abertura da tela este efeito é reduzido, mas ainda assim alterações sutis, que podem estar relacionadas ao aquecimento da amostra ou ao próprio efeito do plasma de deposição, são detectadas na morfologia da PA. Vale ressaltar também que os defeitos observados na região protegida da deposição são essencialmente diferentes dos observados no filme não estruturado. Finalmente, os resultados das micrografias revelam a formação de estruturas com diferentes dimensões e taxas de repetição na superfície da PA.

A Figura 52 ilustra os perfis de linha obtidos da superfície da PA como-recebida e da revestida com filmes organosilicones com e sem a fixação das telas.

Figura 52 - Perfis de linha da superfície da poliamida como-recebida (a) e das revestidas com o filme organosilicone com (c-e) e sem o auxílio de máscara (b).



O perfil da amostra como-recebida revela uma superfície contendo oscilações de maior e menor frequência. As de menor frequência indicam um material não perfeitamente plano contendo regiões mais altas e outras baixas, consistentemente com os defeitos observados na micrografia desta amostra (Figura 51 b). Já as oscilações de maior frequência revelam defeitos de menores dimensões relacionados ao material particulado detectado na superfície como-recebida (Figura 51 b). Comparando-se este perfil topográfico com o obtido a partir da amostra revestida com o filme não estruturado (Figura 52 b), nota-se a permanência das oscilações de menores e maiores frequências indicando que o filme segue as imperfeições do substrato. Além disto, picos com amplitudes substancialmente maiores surgem após o processo de deposição.

Por outro lado, quando o filme é depositado com o auxílio da máscara de maior abertura (Figura 52 c), nota-se o desaparecimento destas imperfeições de menores dimensões e o surgimento de um padrão senoidal regularmente espaçado seguindo a superfície não plana do material. São detectadas variações de altura dos padrões como consequência da ponta do perfilômetro não estar perfeitamente alinhada com a fileira de padrões, cruzando regiões mais altas como também mais baixas. Imperfeições na superfície dos padrões são evidenciadas pelo surgimento de oscilações estreitas sobre alguns dos picos. A micrografia desta amostra (Figura 51 b) de fato revela a presença de aglomerados em diferentes regiões da superfície analisada. Ainda na mesma amostra, cinco senóides são observadas em uma extensão de 500 μm em boa concordância com cálculos derivados das dimensões da máscara (seção 4.2.2). Considerando-se que 25 estruturas foram detectadas em uma extensão de (500 X 500) μm desta amostra, nota-se uma densidade de 10.000 pilares/ cm^2 .

Já para as amostras depositadas com o auxílio da máscara com 25 μm de abertura, o perfil topográfico (Figura 52 d) revela mais claramente a falta de planicidade do substrato como também a presença de senóides regularmente espaçadas, mas com maior frequência: dez senóides são detectadas na mesma extensão de 500 μm . Considerando que a espessura do fio da máscara tem cerca de 25 μm de largura e sua abertura também é de 25 μm , dez estruturas ocupariam 250 μm (10x25 μm) somados a mais 250 μm correspondentes às regiões ocupadas pelos fios (10x25 μm) totalizando 500 μm , valor este que concorda com os

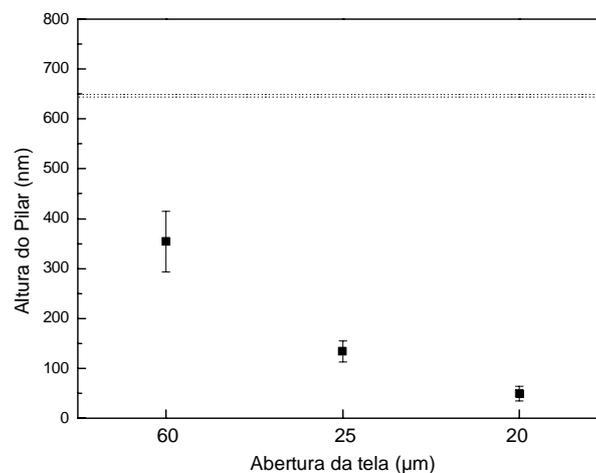
resultados experimentais. Ou seja, os padrões e suas dimensões são consistentes com a presença da máscara. Em uma área superficial de (500 X 500) μm desta amostra, encontram-se 100 padrões, resultando em densidade igual a 40.000 pilares/ cm^2 . Ou seja, há crescimento substancial na densidade de pilares com a alteração da máscara. A distância média entre o topo dos pilares é de (50 ± 2) μm enquanto o valor esperado, considerando-se as dimensões da máscara, é de 49 μm . A altura dos pilares é notadamente reduzida com a redução na abertura da máscara de 60 para 25 μm . Quando a máscara de 20 μm de abertura é utilizada, observa-se um perfil topográfico muito parecido ao da PA como-recebida, tornando a identificação das estruturas difícil. A amplitude dos picos é reduzida indicando formação de estruturas de menores dimensões e há forte interferência do perfil topográfico do material de partida na topografia da amostra resultante. Ou seja, a razão de aspectos dos pilares é diferente dependendo da máscara utilizada.

De uma forma geral, nota-se que as senóides não são simétricas apresentando uma geometria mais fina no topo do que na base. Este resultado é explicado em termos do efeito de borda que ocorre durante os processamentos a plasma, conforme mencionado na seção 4.2.2. Além disto, em certas medições em que a fileira de padrões adjacentes estava alinhada com o curso da ponta do perfilômetro, os perfis detectados apresentaram funções senoidais de mesma altura.

Utilizando-se os perfis da Figura 52 determinou-se a altura dos pilares, h , apresentada na Figura 53 em função da abertura da malha, para a qual nota-se queda em h com a redução da abertura da malha. Como o tempo de deposição foi mantido constante em todos os experimentos (15 min), as tendências observadas neste gráfico não estão de acordo com as obtidas na espessura dos filmes não estruturados, cujo resultado é representado no mesmo gráfico pela linha pontilhada (~ 650 nm). Comparando-se os valores de altura dos pilares com os de espessura de camada nota-se uma diferença bastante significativa. Esta diferença pode ser justificada pelo fato de haver deposição do filme também sob os fios da máscara, diminuindo a altura do degrau formado entre a base e topo das estruturas. Todavia, a redução na abertura da tela tenderia a amenizar este efeito. Portanto, a redução da espessura com a diminuição da abertura da tela também pode indicar que os furos sejam preenchidos em determinado instante do processo, não permitindo mais a chegada de precursores na superfície da PA em crescimento. Este efeito deve

influenciar principalmente na deposição em que foi utilizada a tela mais entrelaçada e de menor abertura. Outro fenômeno que pode explicar este resultado é a configuração das linhas de campo elétrico do sinal de excitação do plasma quando as telas estão presentes.

Figura 53 - Altura dos pilares criados na superfície da PA para deposições com a utilização de máscaras de inox (60 e 25 μm) e de nylon (20 μm). A linha pontilhada representa a espessura média da camada depositada sem o auxílio das máscaras.

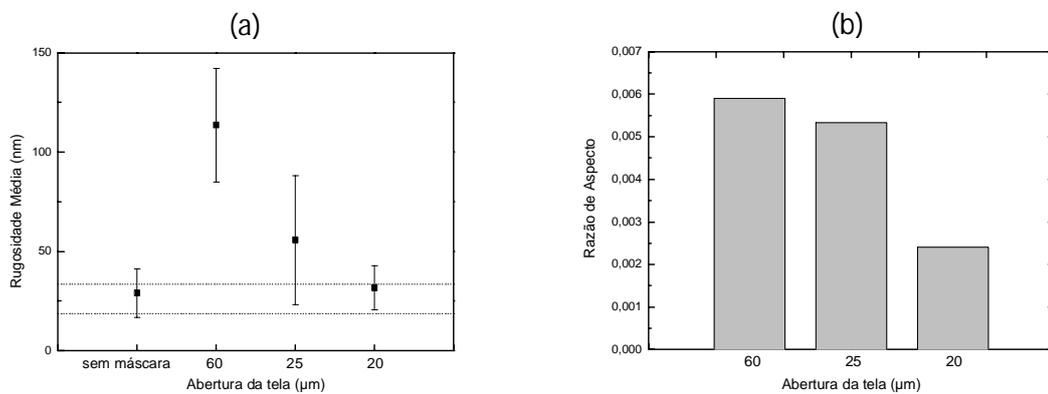


O efeito da abertura da máscara empregada no processo de deposição do filme na rugosidade média (R_a) da PA pode ser avaliado pelo gráfico da Figura 54. O valor correspondente para a amostra não estruturada também é apresentado. A linha pontilhada no gráfico representa a faixa de valores obtida para a PA como recebida.

Nota-se que o filme não estruturado, apesar de mais espesso, não afeta a rugosidade da amostra, ou seja, o filme segue as imperfeições do substrato. Todavia, quando a deposição é realizada com a máscara de maior abertura (60 μm) há aumento substancial na rugosidade superficial. O tipo de tela utilizado no processo também afeta a rugosidade: há progressiva queda em R_a com a diminuição da abertura da tela, caindo de (114 ± 29) nm para (32 ± 11) nm. É interessante notar que para a amostra preparada com a máscara de menor abertura (20 μm) a rugosidade volta a apresentar os valores da PA como-recebida. Comparando-se os resultados de rugosidade aos de altura dos pilares nota-se

correlação direta entre eles. Considerando-se que a razão de aspecto dos padrões é mais representativa para a análise de rugosidade, ela foi calculada e é apresentada na Figura 54 (b) em função da abertura da tela. Nota-se correlação direta entre a razão de aspecto dos padrões e a rugosidade superficial, explicando as tendências observadas no gráfico da Figura 54 (a).

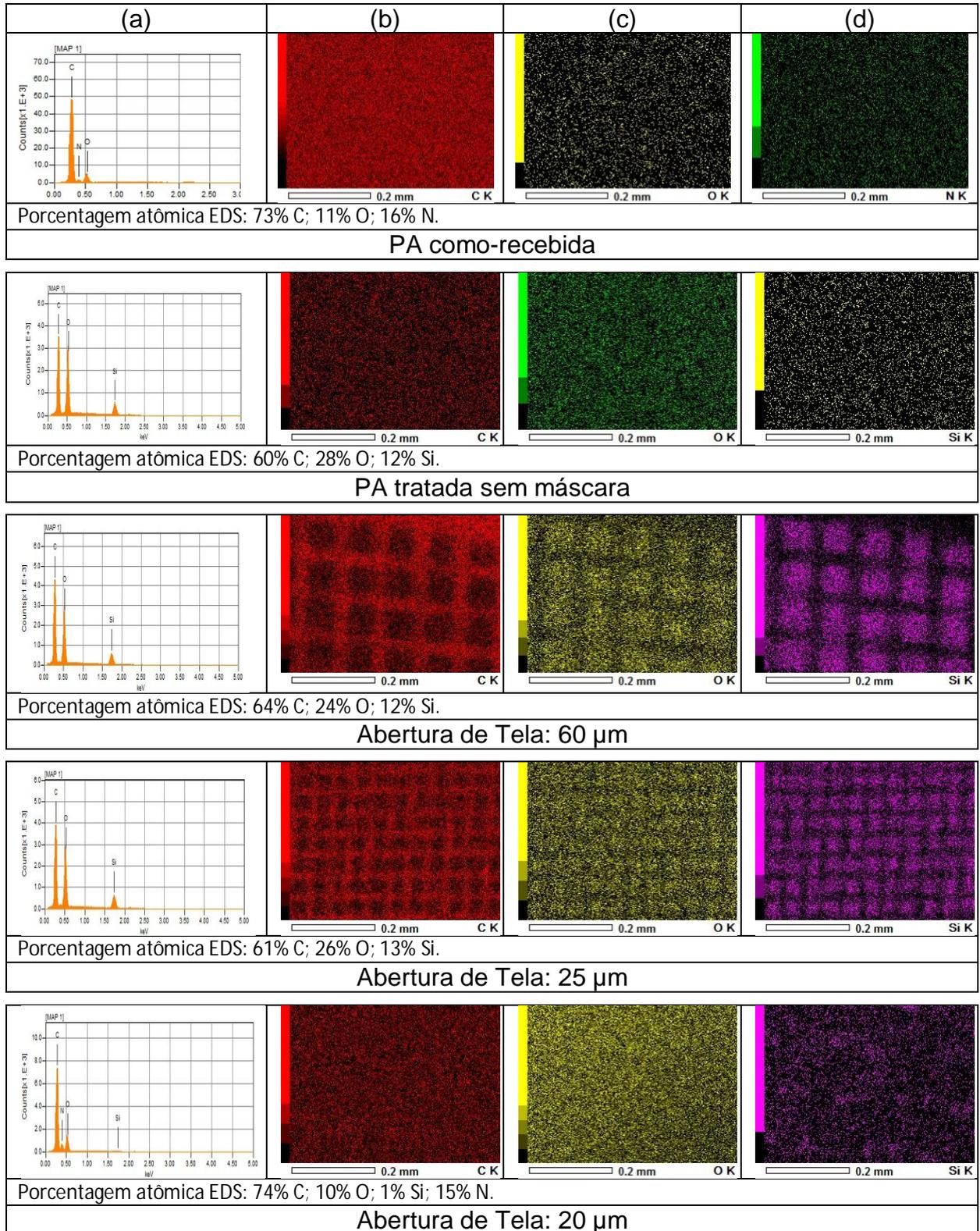
Figura 54 – (a) Rugosidade média das amostras de PA como-recebida (faixa entre as linhas pontilhadas) e das expostas ao processo de deposição com e sem o auxílio de máscara. (b) Razão de aspecto (h/L) dos pilares em função da abertura da tela.



4.3.2 - Composição química

Os espectros de EDS (a) e a distribuição de átomos de C (b), O (c) e Si (d) nas superfícies expostas ao plasma de deposição com e sem a utilização de máscaras podem ser visualizados na Figura 55. Nas amostras contendo os padrões, os espectros de EDS foram coletados na região dos pilares. Já na amostra de PA como-recebida e uniformemente recoberta com o filme os espectros foram capturados a partir da área total inspecionada. O espectro de EDS e o mapa composicional para a PA como-recebida indicam a presença de C (73%), O (11%) e N (16%) uniformemente distribuídos. Esta constatação está de acordo com a estrutura química deste material (Figura 28 da seção 4.1.2) que prevê 75% de C, 12,5% de O e 12,5% de N. Para a amostra exposta ao plasma sem o emprego de máscara, nota-se o desaparecimento de N e o surgimento de Si nos espectros. Ou seja, a análise está limitada à região do filme, não evidenciando o material do substrato. Considerando-se as proporções atômicas obtidas a partir deste espectro pode-se caracterizar o filme como sendo um organosilicone com estrutura química muito parecida com a do silicone convencional.

Figura 55 – (a) Espectros de energia dispersiva e mapeamento de (b) C, (c) O e (d) Si nas amostras expostas ao plasma de deposição com e sem o auxílio da máscara. O espectro de energia dispersiva (a) e o mapeamento de C (b), O (c) e N (d) também são apresentados para a PA como-recebida.



Comparando-se os mapas das superfícies estruturadas, nota-se que a deposição possibilitou a criação de padrões composicionais na superfície da PA pela redução na proporção de C, aumento na de O e incorporação de Si nas regiões da abertura da máscara com exceção da amostra depositada com máscara de nylon com abertura de 20 μm onde a espessura da camada depositada é muito reduzida, resultando no surgimento de elementos constituintes do substrato no espectro de energia dispersiva. Muito embora Si seja inerente ao material do filme, este elemento foi detectado nas regiões cobertas com o fio da máscara indicando que o sombreamento promovido não é totalmente efetivo neste processo, especialmente para o conduzido com a máscara de menor abertura. No mapa desta amostra, Si aparece espalhado sobre toda a extensão da superfície indicando que as diferenças morfológicas observadas entre a região sob o fio da máscara e a PA como-recebida (Figura 51 d) devem-se, em grande parte, à presença de material do filme nesta região.

A partir destes resultados nota-se a possibilidade de aliar a criação de padrões geométricos com padrões composicionais na superfície da PA utilizando-se a metodologia aqui proposta. A possibilidade de se controlar as características de ambos alterando-se a abertura e geometria da máscara também é demonstrada.

4.3.3 - Molhabilidade

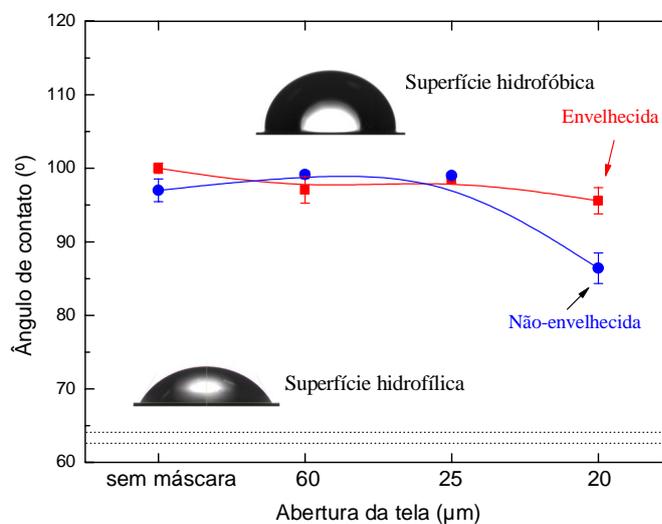
A Figura 56 ilustra o ângulo de contato, medido com água deionizada, nas diferentes superfícies aqui investigadas. Os círculos em azul representam valores de θ adquiridos no mesmo dia em que a deposição foi realizada enquanto os símbolos quadrados em vermelho são os valores adquiridos após 120 dias de envelhecimento do tratamento em ar. A faixa de valores obtida para a PA como-recebida também é apresentada para comparação (linhas pontilhadas).

A PA como-recebida é hidrofílica, com ângulo de contato em torno de 63° , em boa concordância com resultados da literatura (VENDEMIATTI et al., 2015). Analisando-se a estrutura química da PA, ilustrada na Figura 28 da seção 4.1.2, nota-se a presença de grupos polares amida ($-\text{CONH}_2$) tão bem como de grupos não polares metileno ($-\text{CH}_2$). Assim, o caráter hidrofílico da PA é explicado pela

similaridade das polaridades da água e dos grupos laterais polares da PA assim como pela atuação das ligações de hidrogênio (RATNER e GERBER, 1986).

Figura 56 - Ângulo de contato da PA revestida com filme organosilicone com e sem a utilização de máscara. A faixa de valores de θ para a PA como-recebida é apresentada entre as linhas pontilhadas.

Diferentes curvas representam os valores de θ adquiridos das amostras após envelhecimento do tratamento em ar por 120 dias (quadrados em vermelho) e imediatamente após tratamento (círculos em azul). A gota em detalhe na parte superior do gráfico se refere à amostra envelhecida (depositada com máscara de 60 μm) e a gota na parte inferior é referente à PA como-recebida.



Com a deposição do filme não estruturado, o ângulo de contato das amostras é substancialmente elevado, tornando a superfície da PA hidrofóbica. Este resultado é explicado pela blindagem dos grupos polares Si-O, presentes no esqueleto principal da estrutura organosilicone, pelos grupos apolares CH₃, impedindo as interações com dipolos da água. Nota-se também que as superfícies compostas pelos padrões apresentaram essencialmente o mesmo resultado obtido na superfície uniformemente revestida com a camada organosilicone, mostrando que o efeito geométrico dos padrões não afeta a receptividade da superfície à água. Este resultado revela dois importantes aspectos. Primeiro, que o sombreamento promovido não é de fato efetivo, fazendo com que material do filme seja depositado mesmo na região protegida pelos fios. Segundo que, muito embora a criação das estruturas na superfície da PA afete a rugosidade das amostras (Figura 54) esta não influencia o ângulo de contato. Com isto, pode-se afirmar que as alterações químicas são as que governam a molhabilidade das amostras aqui preparadas.

Finalmente, os resultados da Figura 56 permitem evidenciar a estabilidade temporal dos tratamentos aqui propostos, pelo fato de não ter havido modificação significativa nos valores de ângulo de contato com o envelhecimento das amostras em atmosfera. A mesma tendência foi reportada para filmes depositados a partir de plasmas de HMDSO no trabalho de DOS SANTOS et al. (2015).

4.3.4 - Considerações finais

Estruturas tridimensionais, regularmente espaçadas e com formato de pilares foram delineadas em grandes áreas ($2,0 \text{ cm}^2$) da superfície da PA independentemente da condição de tempo aplicada na metodologia aqui proposta.

Os pilares, compostos por estrutura organossilicone, têm base quadrada, devido ao formato da máscara, e extremidade superior côncava, em virtude dos efeitos de borda que ocorrem durante o processo de deposição. Verificou-se que a altura dos pilares pode ser ajustada entre 0,4 a $1,0 \mu\text{m}$ controlando-se o tempo de deposição. A densidade de padrões na superfície e suas razões de aspecto são baixas devido às características da tela utilizada como máscara. Alterando-se a tela, pode-se variar tais características. A máscara não cobre por completo a superfície visto que filme também foi detectado na região que ficou coberta pelas tramas, resultado que apresenta aspectos positivos ou negativos, dependendo da finalidade dos padrões.

A delineação dos padrões aumenta a rugosidade e diminui a receptividade à água da poliamida. Todavia, devido à baixa razão de aspecto dos pilares o efeito físico dos padrões na molhabilidade não é observado, sendo a composição química e estrutura molecular dos mesmos, as responsáveis pelos resultados de molhabilidade aqui encontrados.

Considerando-se tais aspectos, elegeu-se a condição de deposição com tempo de 15 min para dar continuidade ao estudo utilizando-se telas de diferentes geometrias e dimensões. Esta escolha é justificada pela menor contaminação, com elementos do filme, produzida na região coberta pela máscara e pela elevada estabilidade temporal do ângulo de contato da superfície tratada nestas condições. Estas características são decisivas para produzir padrões composicionais visando

promover o crescimento celular seletivo na superfície da PA, ou seja, criar condições para que células cresçam em determinadas regiões, mas não em outras. Resultados preliminares deste estudo são apresentados no APÊNDICE deste trabalho.

5 - CONCLUSÕES

Filmes organosilicones foram homoganeamente depositados na superfície da PA aumentando a rugosidade e diminuindo a receptividade do material à água. Estes resultados tornam-se interessantes quando se considera que a PA absorve vapor d'água em dias úmidos, incha e muda suas dimensões, fator desfavorável para uma série de aplicações práticas baseadas neste polímero. A estrutura do filme é similar à do silicone, mas o grau de entrelaçamento, que pode ser controlado pelo tempo de deposição, é maior, resultando em estrutura mais coesa que a do polímero convencional. A variação no tempo de deposição alterou a espessura dos filmes e, conseqüentemente, a altura dos pilares delineados com o auxílio da máscara comercial, mantendo-se inalterada a natureza organosilicone da camada. Estas são condições necessárias para alterar a razão de aspecto dos pilares e ao mesmo tempo, preservar as adequadas propriedades termodinâmicas de superfície. A hipótese de criação de estruturas tridimensionais pela metodologia proposta foi confirmada tão bem como a possibilidade de controle de suas características variando-se os parâmetros do processo. A metodologia é de única etapa, ou seja, simples, financeiramente viável comparada a outras metodologias relatadas na literatura e ambientalmente correta. Apesar de não ser foco da proposta do presente trabalho, deve-se mencionar que o método também permite a variação da natureza química das estruturas pelo ajuste dos parâmetros de deposição a plasma. Pode ser ampliada para produções em larga escala e para criar padrões na superfície de outros materiais poliméricos, metálicos, cerâmicos ou vítreos.

6 – PERSPECTIVAS DE APLICAÇÕES

O desenvolvimento de interfaces biológicas com polímeros é de extrema importância pois estão relacionadas com o vínculo a ser criado entre um material sintético e uma determinada biomolécula, um micro-organismo ou uma célula. Considerando-se as dimensões e geometria dos padrões que foram obtidos na superfície da poliamida, pode-se considerá-lo para produzir o ancoramento de DNA (SZYMONIK, DAVIES e WÄLTI, 2016). Como esta aplicação exige a construção de pontos de ligação específicos e estáveis com o objetivo de promover a adesão de moléculas de DNA menores com a subsequente fixação de moléculas maiores sobre as menores, os padrões aqui obtidos sobre os substratos podem ser utilizados para alcançar este objetivo.

Uma outra possível aplicação para os materiais aqui produzido é na área de cultivo celular de forma seletiva. O apêndice que se encontra no final deste trabalho está relacionado ao estudo de citocompatibilidade e na capacidade de sustentar o crescimento de células fibroblásticas sobre superfícies depositadas a partir de plasmas de misturas de HMDSO e oxigênio com e sem a presença de padrões. Neste caso, materiais testados sem a presença de padrões apresentaram camada confluyente de fibroblastos, indicando uma melhor interação com o substrato, o que possibilitaria a realização de adesão e proliferação de células fibroblásticas de forma seletiva entre áreas estruturadas e não-estruturadas.

Além disso, dimensões e formatos específicos dos pilares poderiam permitir a adesão e proliferação de células fibroblásticas resultando na criação de sensores biológicos (BRÉTAGNOL et al., 2006).

Finalmente, pode-se considerar as superfícies aqui desenvolvidas para condensação seletiva de microgotas de água para possibilitar a acúmulo de meios aquosos somente nas áreas não tratadas para aplicações que requeiram sistemas de retenção de água como por exemplo, condensadores de água (WOODWARD et al, 2006).

7 - TRABALHOS PUBLICADOS

VENDEMIATTI, C.; HOSOKAWA, R. S.; RANGEL, R. C. C.; BORTOLETO, J. R. R.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C. **Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ films**, Surface & Coatings Technology, Elsevier, Volume 275, 2015 pages 32-40.

HOSOKAWA, R. S.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C. **Delineation of patterns on the polyamide surface by plasma process**, SBPMat, XIV Brazil Materials Research Society Meeting, 2015.

8 - REFERÊNCIAS

ARAÚJO, M. F. L. **Otimização de um sistema de implantação iônica por plasma de grande volume e alta potência**, 2015, Dissertação de Mestrado – INPE Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

BAHNERS, T.; OPWIS, K.; SCHOLLMAYER, E.; GAO, S. L.; MÄDER, E. **Atomic force microscope based studies of photochemically-modified poly(ethylene terephthalate) surfaces – Polymer surface modification: relevance to adhesion**, Ed. K. L. Mittal, 2007, CRC Press, Vol. 4, p.127.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho: na caracterização de compostos orgânicos**, Ed. UFV, 2013, 1ª Edição, p. 189, ISBN 97885722692809.

BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. **Atomic force microscope**, Physical Review Letters, 1986, Volume 56.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**, 2004.

BLACK, C. T.; RUIZ, R.; BREYTA, G.; CHENG, J. Y.; COLBURN, M. E.; GUARINI, K. W.; KIM, H. -C.; ZHANG, Y. **Polymer self assembly in semiconductor microelectronics**. IBM Journal of Research and Development, 2007, Vol. 51, p.605-633.

BLANCHARD, N. E.; HANSELMANN, B.; DROSTEN, J.; HEUBERGER, M.; HEGEMANN, D. **Densification and hydration of HMDSO plasma polymers**, Plasma Process and Polymers, 2015 p.32-41.

BRANDÃO, P. R. G.; ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. **Espectrofotometria infravermelha na investigação de espécies adsorvidas**. In: **Simpósio de Caracterização Tecnológica na Eng. e Ind. Mineral**, São Paulo, Anais 1990, p.211-230.

BRÉTAGNOL, F.; VALSEVIA A.; L.; CECCONE G.; COLPO P.; GILLILAND D.; CERIOTTI, L.; HASIWA M.; ROSSI F. **Surface functionalization and patterning techniques to design interfaces for biomedical and biosensor applications**, Plasma Process Polym., 2006, 3, p.443-455.

BURGESS, R. **Understanding nanomedicine: An introductory textbook**, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012, ISBN: 978-9-81430-352-1.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**, CRC Press, 2007, 3rd ed., ISBN 978-0-8493-7393-0.

CAMPBELL, M.; SHARP, D. N.; HARRISON, M. T.; DENNING, R. G.; TUBERFIELD, A. J. **Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography**, Nature, 2000.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. **Poliuretano: De travesseiro a preservativos, um polímero versátil**, Química e Sociedade, 2009, Vol. 31, nº 3.

CANTOR, C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical Chemistry: Part I**, W. H. Freeman 6 Co., 1980, 341 pages.

CARVALHO, H. F.; COLLARES-BUZATO, C. B. **Células - Uma abordagem multidisciplinar**, Manole, 2001, ISBN: 85-204-1967-4, 450 páginas.

CHEN, M. H.; HSU, T. H.; CHUANG, Y. J.; TSENG, F. G. **Dual hierarchical biomimic superhydrophobic surface with three energy states**, Applied Physics Letters, Issue 2, 2009, Volume 95, DOI: 10.1063/1.3180114.

CHU, P. K. **Surface modification of optoelectronic and biomedical materials using plasma-based and related technologies**, 2012.

CLARKE, A. R. e EBERHARDT. C. N. **Microscope techniques for materials science**, Elsevier, 2002. ISBN: 9781855735873.

DAMALIO, J. C. P. **Estudos bioquímicos, funcionais e estruturais da septina humana SEPT2: fatores que determinam a formação de agregados**, 2011. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicação e preparação de amostras**, Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007, ISBN: 978-85-7430-702-2.

DEKTAK VEECO. **Dektak® 150 surface profiler - User's manual**, Tucson (Arizona - USA), 2007, Veeco Instruments Inc., 349 p.

DEUTSCH, R.; SCHWARZ, J. **Dependence of the Self-Bias on the Plasma Parameters and on the Electrode Areas in RF Plasma Reactors**, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1996, Vol.16, No. 4.

DHANDAYUTHAPANI, B.; YOSHIDA, Y.; MAEKAWA, T.; KUMAR, D. S. **Polymeric scaffolds in tissue engineering application: A review**, International Journal of Polymer Science, 2011.

DOS SANTOS, D. M.; VECHIATO-FILHO, A. J.; DA SILVA, E. V. F.; GOIATO, M. C.; CESAR, P. F.; RANGEL, E. C.; DA CRUZ, N. C. **Aging effect of atmospheric air on zirconia surfaces treated by nonthermal plasma**. Journal of Adhesive Dentistry, 2015, Vol. 17, No. 5, p.413-419.

DROUIN, D.; COUTURE, A.R.; JOLY, D.; TASTET, X.; AIMEZ, V.; GAUVIN, R. **CASINO - A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users**, 2007, p.92-101.

ELLINAS, K.; SMYRNAKIS, A.; MALAINOU, A.; TSEREPI, A.; GOGOLIDES E. **Mesh-assisted colloidal lithography and plasma etching: A route to large-area**,

uniform, ordered nano-pillar and nanopost fabrication on versatile substrates, Microelectronic Engineering, Issue 8, 2011, Volume 88, p.2547.

FANELLI, F.; FRACASSI, F.; LOVASCIO, S.; d'AGOSTINO, R. **SiO_x thin films deposition from organosilicon-containing feeds: low pressure vs. atmospheric pressure operation**, ISPC 19, 2009, p.3.

FANELLI, F.; d'AGOSTINO, R.; FRACASSI, F. **GC-MS investigation of hexamethyldisiloxane-oxygen fed cold plasmas: low pressure versus atmospheric operation**, Plasma process and polymers, 2011, p.932-941.

FEI, F.; QIANG, C.; ZHONGWEI, L.; FUPING, L.; SOLODOVNYK, A. **The application of Nano-SiO_x coatings as migration resistance layer by plasma enhanced chemical vapor deposition**, Plasma Process, Springer Science, 2012, DOI 10.1007/s11090-012-9370-3.

FELIPINI, C. L. **Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações**, Integração, 2005, volume 41, p.147-151.

FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; OLIVEIRA JR., O. N. **Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett**, 2005, Química Nova, vol. 28, nº 3, São Paulo, ISSN 1678-7064.

FORATO, L. A.; FILHO, R. B.; OSIRO, D.; BICUDO, T. C.; COLNAGO, L. A. **A espectroscopia na região do infravermelho e algumas aplicações**, Embrapa Instrumentação, 2010, ISSN 1518-7179.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**, Química Nova, 2006, Vol. 29, Nº 4, p. 811-816.

FROMMHOLD, A.; ROBINSON, A. P. G.; TARTE, E. **High aspect ratio silicon and polyimide by combination of nanosphere lithography and intermediate mask pattern transfer**, Microelectronic Engineering, Elsevier, 2012.

GALEMBECK, F.; COSTA, C. A. R.; BURGO, T. A. L.; BERNARDES, J. S.; GOUVEIA, R. F. **Microscopia de sondas: uma caixa de ferramentas da nanotecnologia**, Ciência e Cultura, nº 3, São Paulo, 2013, Volume 65, ISSN 0009-6725.

GARCIA, R.; PÉREZ, R. **Dynamic atomic force microscopy methods**, Surf Sci. Rep. 47, 2002, 197-301.

GARCIA, T.; BITTENCOURT, E. **Plasma: Tecnologia limpa**, 2010, 3rd Amazonic Green Materials Meeting – Manaus- Brazil.

GRANDIN, H. M.; TEXTOR, M. **Intelligent surfaces in biotechnology**, A John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.

GRILL, A.; NEUMAYER, D. A.; **Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization**, Journal of Applied Physics, 2003, Vol. 94, number 10.

GRIMOLDI, E.; ZANINI, S.; SILIPRANDI, R. A.; RICCARDI, C. **AFM and contact angle investigation of growth and structure of pp-HMDSO thin films**, 2009, p.167-169.

GUTIÉRREZ, J. C. H.; RUBIO, J. C. C.; FARIA, P. E.; DAVIM, J. P. **Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas**, 2014, Polímeros, Vol. 24, nº 6, São Carlos, ISSN 0104-1428.

HAN, J. T.; XU, X. R.; CHO, K. W. **Diverse access to artificial superhydrophobic surfaces using block co-polymers**, Langmuir, No. 15, 2005, Vol. 21, p.6662-6665. DOI: 10.1021/la051042.

INAGAKI, N. **Plasma surface modification and plasma polymerization**, Technomic Publishing Company, Inc. Pennsylvania, USA, 1996, p.6, ISBN 1-56676-337-1.

KINOSHITA, H.; OGASAHARA, A.; FUKUDA, Y.; OHMAE, N. **Superhydrophobic / superhydrophilic micropatterning on a carbon nanotube film using a laser plasma-type hyperthermal atom beam facility**, Carbon, No. 15, 2010, Vol. 48, p.4403-4408. DOI: 10.1016.

KLAPETEK, P.; NEČAS, D.; ANDERSON, C. **Gwyddion 2.40**, released 2015-02-07, An SPM data visualization and analysis tool.

KOST, J. **Pulsed and self-regulated drug delivery**, CRC Press, Inc., 1990, p.36-38, ISBN 0-8493-4546-4.

KUNIHITO, B.; NISHIMURA, Y.; WATANABE, M.; HONMA, H. **Formation of fine circuit patterns on cycle olefin polymer film**, Transactions of the Japan Institute of Electronics Packaging, No. 1, 2010, Vol. 3, p.73-77.

LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. **Superhydrophobic states**, Nature Materials 2, 2003, p.457-460, DOI: 10.1038/nmat924.

LATTHE, S. S.; GURAV, A. B.; MARUTI, C. S.; VHATKAR, R. S. **“Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: A review”**, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2012, p.76-94, DOI: 10.4236.

LAU, K. K.; BICO, J.; TEO, K. B. K.; CHHOWALLA, M.; AMARATUNG, G. A. J.; MILNE, W. I.; MCKINLEY, G. H.; GLEASON, K. **“Superhydrophobic carbon nanotube forests”**, Nano Letters, 2003, nº 12, Vol. 3, p.1701-1705, DOI: 10.1021/nl034704t.

LEE, S. J.; SUNDARARAJAN, N. **Microfabrication for microfluidics**, Artech House, Inc. 2010, ISBN 13:978-1-59693-471-9.

LIMA, E. C.; GUARANY, C.A.; ARAÚJO, E.B. **Construção de um sistema de pulverização catódica DC de baixo custo para deposição de filmes metálicos**, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2006, Vol. 25, Nº 4, p.203-208.

LOPES, B.; RANGEL, R. C. C.; ANTÔNIO, C. A.; DURRANT, S. F.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C.; Dr. NEMECEK, J. (Ed.). ISBN: 978-953-51-0802-3, Intec, <http://www.intechopen.com/books/nanoindentation-in-material-science/mechanical-and-tribological-properties-os-plasma-deposited-a-c-h-si-o-films>, 2012, p.182, DOI: 10.5772 / 50278.

MA, M.; MAO, Y.; GUPTA, M.; GLEASON, K. K.; RUTLEDGE, G. C. **Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition**, Macromolecules, No. 23, 2005, Vol. 38, p.9742-9748. DOI: 10.1021.

MANCINI, S. D.; NOGUEIRA, A. R.; RANGEL, E. C.; CRUZ, N. C. **Solid-state hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate after plasma treatment**, Journal of Applied Polymer Science, 2012, DOI: 10.1002/app.37591.

MASCAGNI, D. B. T. **Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024**, 2009, p.98.

McGEOUGH, J. A. **Advanced Methods of Machining**, Chapman and Hall Ltd. 1988, ISBN 0-412-31970-5.

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

MUMM, F.; van HELVOORT, A. T. J.; SIKOSKI, P. **An easy route to superhydrophobic copper based droplet microfluidic systems**, ACS Nano, No. 9, 2009, Vol. 3, p.2647-2652. DOI: 10.1021.

NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, M.; YAMADA, M. **Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system**, Scanning Microscopy, Naka Works, Hitachi, Ltd., Japan, Nº 3, Vol. 1, 1987.

NIE, Z.; KUMACHEVA, E. **Patterning surfaces with functional polymers**, Nature Mater. 7, 2008, p.277-290.

PAVINATTO, F. J. **Interação entre quitosana e modelos de membrana celular: filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett**, 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PELEGRINI, M. V.; PEREYRA, I. **Study of a-Si_{1-x}C_x: H thin films obtained by PECVD in temperatures lower than 250°C aiming applications in optics, thin films devices on polymeric substrate and MEMS**, Microelectronics Technology and Devices – SBMicro, Edição 1, 2009, p.127-134.

PÉREZ, T. G. **Ativação de filme hexametildisiloxano com o uso de plasma de baixa pressão e radiação UV**, 2007, Dissertação de Mestrado – UNICAMP Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**, 2005, EDUFAL.

PIEL, A. **Plasma Physics: An introduction to laboratory, space and fusion plasmas**, Springer, 2010.

PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q.; FILHO, H. D. F. **O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica**, Estação Científica, Universidade Federal do Amapá, 2013, 3(2) 41-50, ISSN 2179-1902.

QI, D.; LU, N.; XU, H.; YANG, B.; HUANG, C.; XU, M.; GAO, L.; WANG, Z.; CHI, L. **Simple approach to wafer-scale self-cleaning antireflective silicon surfaces**, Langmuir, No. 14, 2009, Vol. 25, p.7769-7772, DOI: 10.1021.

QUÉRÉ, D. **Non-sticking drops**, Reports on Progress in Physics, 2005, p.68.

RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**, Artliber Editora, 2000, São Paulo.

RACK, P. D. **Plasma physics**, University of Tennessee, NY. Apresentação de 34 slides, 2011.

RANGEL, E. C. **Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD**, 1999, p.8.

RANGEL, E. C.; SANTOS, N. M., BORTOLETO, J. R. R.; DURRANT, S. F.; SCHREINER, W. H.; HONDA, R. Y.; RANGEL, R. C. C.; CRUZ, N. C. **Treatment of PVC using an alternative low energy ion bombardment procedure**, Applied Surface Science, Elsevier, Issue 5, 2011, Volume 258, p.1854-1861.

RANGEL, R. C. C.; POMPEU, T. C.; BARROS Jr., J. L. S.; ANTÔNIO, C. A.; SANTOS, N. M.; PELICI, B. O.; FREIRE, C. M. A.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C. **Improvement of the corrosion resistance of carbon steel by plasma deposited thin films**, 2012, p.94-95.

RANGEL, R. C. C.; RANGEL, E. C.; SÁ, S. S. L.; CAMPOS, E.; HASMANN NETO, D.; CRUZ, N. C. **Modificação da molhabilidade de cerâmicas de TiO₂ e Al₂O₃ pela exposição a plasmas de SF₆**, Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004.

REIMER, L. **Image formation in low-voltage scanning electron microscope**, SPIE – The International Society for Optical Engineering, Volume TT12, 1928.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L.; FONG, H.; KOOMBHONGSE, S. **Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning**, J. Appl. Phys. 87, 2000, p.4531.

RICCI, M.; DORIER, J. L.; HOLLENSTEIN, C.; FAYET, P. **Influence of Argon and Nitrogen admixture in HMDSO/O₂ plasmas onto powder formation**. Plasma Process and Polymers, Wiley. 2011, 8, p.108-117.

ROSÉN, D. **Studies of the reactive sputtering process and its application in electro-acoustic devices**. Uppsala University, 2006, p.10-13.

RUDIN, A; CHOI, P. **Ciência e engenharia de polímeros**, Elsevier, 2015, 3ª ed. – Rio de Janeiro, ISBN 978-85-352-7041-9.

SANTOS JR., A. R.; WADA, M. L. F. **Bioreabsorbable polymers for cell culture substrate and tissue engineering**, Polímeros, no. 4, São Carlos, 2007, vol. 17, ISSN 1678-5169.

SCHEEN, G.; ZIOUCHE, K.; BOUGRIOUA, Z.; GODTS, P.; LECLERCQ, D.; LASRI, T. **Simultaneous fabrication of superhydrophobic and superhydrophilic polyimide surfaces with low hysteresis**, Langmuir, 2011, p.6490-6492.

SEEMANN, R.; BRINKMANN, M.; KRAMER, E. J.; LANGE, F. F.; LIPOWSKY, R. **Wetting morphologies at microstructured surfaces**, PNAS, 2004.

SERRY, F. M. **Applications of Atomic Force Microscopy for Contact Lens Manufacturing**, Bruker®, 2010.

SEYMOUR, R. B.; KIRSHENBAUM, G. S. **High performance polymers: Their origin and development**, Elsevier, 1986, ISBN 978-94-011-7075-8.

SHIRTCLIFFE, N. J.; MCHALE, G.; NEWTON, M. I.; CHABROL, G.; PERRY, C. C. **“Dual-scale roughness produces unusually water-repellent surfaces”**, Advanced Materials, 2004, Vol. 16, 1929-1932. DOI: 10.1002/adma.200400315.

SILVA, G. **Implantação iônica por imersão em plasma em ligas de alumínio**, 2007, Dissertação de Mestrado – ITA Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SINGH, T. B.; SARICIFTCI, N. S. **Progress in plastic electronics devices**. Annual Reviews- Materials Research, 2006, Vol. 36, p.199-230.

SOARES, I. P.; REZENDE, T. F.; FORTES, I. C. P. **Determination of sulfur in diesel using ATR/FTIR and multivariate calibration**, Eclética Química, ISSN 0100-4670, nº 2, São Paulo, 2010, Vol.35.

SZYMONIK, M.; DAVIES, A. G.; WÄLTI, C. **DNA self-assembly-driven positioning of molecular components on nanopatterned surfaces**, IOP Publishing Ltd., 2016, School of Electronic and Electrical Engineering, University of Leeds,

TONG, X. C. **Advanced materials for integrated optical waveguides**, Springer International Publishing Switzerland, 2014, ISBN 978-3-319-01549-1.

TUSSET, A. M.; BALTHAZAR, J. M. **Microscopia de força atômica: Controle de uma Microvia Modelada matematicamente com comportamento não-linear e sob a ação de amortecimento hidrodinâmico**. DINCON'10, 2010.

TUTEJA, A.; CHOI, W.; MA, M.; MABRY, J. M.; MAZELLA, S. A.; RUTLEDGE, G. C.; MCKINLEY, G. H.; COHEN, R. E. **Designing superoleophobic surfaces**, Science, 2007, Volume 318, DOI: 10.1126/science.1148326.

VARADAN, V. K.; PILLAI, A. S.; MUKHERJI, D.; DWIVEDI, M.; CHEN, L. **Nanoscience and nanotechnology in engineering**, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010, ISBN-13 978-981-4227-92-1 e ISBN-10 981-4277-92-4.

VENDEMIATTI, C.; HOSOKAWA, R. S.; RANGEL, R. C. C.; BORTOLETO, J. R. R.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C. **Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO_xC_yH_z films**, 2015, p.4.

VETTER, J. **Plasma processing for diffusion treatment and coating at low pressures**, "Handbook of Thermoprocessing Technologies" edited by Axel von Starck, Alfred Mühlbauer, Carl Kramer, 2005.

WADY, A. F. **Avaliação das características de superfície e formação de biofilmes em materiais odontológicos tratados em plasmas de HMDSO**, 2015, Faculdade de Odontologia – Araraquara.

WATT, I. M. **The principles and practice of electron microscope**, Cambridge University Press, second edition, 1997, ISBN 0 521 43456 4.

WAVHAL, D. S.; ZHANG, J.; STEEN, M. L.; FISCHER, E. R. **Investigation of gas phase species and Deposition of SiO₂ from HMDSO/O₂ plasmas**, Plasma Process and Polymers, 2006, p.276-287.

WOODWARD, I. S.; SCHOFIELD, C. E.; W. C. E.; ROUCOULES, V.; BRADLEY, T. J.; BADYAL, J. P. S. **Micropatterning of plasma fluorinated super-hydrophobic surfaces**, 2006, Springer Science, Plasma Chem Plasma Process.

WU, P. K.; RINGEISEN, B. R.; CALLAHAN, J.; Brooks, M.; BUBB, D. M.; WU, H. D.; PIQUÉ, A.; SPARGO, B.; MCGILL, R. A.; CHRISSEY, D. B. **The deposition, structure, pattern deposition, and activity of biomaterial thin-films by matrix-assisted pulsed-laser evaporation (MAPPLE) and Maple direct write**, Thin Solid Films, 2001, p.607-614.

YANG, T.; TIAN, H.; CHEN, Y. **Preparation of superhydrophobic silica films with honeycomb-like structure by emulsion method**", Journal of Sol-Gel Science and Technology, No. 2, 2009, Vol. 49, p.243-246. DOI: 10.1007/s10971-008-1855-4.

YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. Academic Press, N.Y., 1985, Cap.10, p.334-369.

ZHANG, Q.; XUE, C.; YUAN, Y.; LEE, J.; SUN, D.; XIONG, J. **Fiber surface modification technology for fiber-optic localized surface plasmon resonance biosensors**, Sensors, 2012, p.2729-2741, ISSN 1424-8220, DOI: 10.3390/s120302729.

ZHENG, W. **Surface wetting characteristics of rubbed polyimide thin films**, **Polymer Thin Films**, Abbass A Hashim (Ed.), InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/polymer-thin-films/surface-wetting-characteristics-of-rubbed-polyimide-thin-films>, 2010, ISBN: 978-953-307-059-9.

APÊNDICE A – Efeito da Presença de Padrões Regularmente Espaçados na Superfície da Poliamida no Cultivo de Células Fibroblásticas

Neste trabalho, objetivou-se criar padrões de diferentes dimensões na superfície da Poliamida comercial 6 e verificar seu efeito, tão bem como do filme não estruturado, na citocompatibilidade e na capacidade de sustentar o crescimento de células fibroblásticas. Estas células tem origem mesenquimática e sua função é a síntese de componentes fibrilares como o colágeno e a elastina e também de componentes não fibrilares como as glicoproteínas e proteoglicanas na matriz extracelular do tecido conjuntivo (CARVALHO e COLLARES-BUZATO, 2001). Para tal, substratos de PA comercial foram expostos ao plasma de deposição contendo 70% de HMDSO e 30% de oxigênio. A pressão de base do sistema e a de trabalho foram respectivamente de 3 e 23 Pa. O plasma foi excitado pela aplicação de radiofrequência (13,56 MHz, 150 W) ao porta-amostras e aterrando-se o eletrodo superior. O tempo de deposição foi de 15 min.

Para criar os padrões nas superfícies, tramas metálicas e polimérica de aberturas diferentes foram utilizadas sobre as amostras de PA. Todavia, algumas amostras foram preparadas sem a utilização de máscaras para comparação de resultados. As superfícies assim tratadas foram caracterizadas pela técnica de perfilometria e microscopia eletrônica de varredura visando determinar a morfologia e topografia da superfície. A composição química e molhabilidade das superfícies tratadas foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva e ângulo de contato, respectivamente.

A análise de citocompatibilidade das amostras e sua capacidade de manter a proliferação de células fibroblásticas da linhagem Vero, originárias do rim de Macaco Verde africano (*Cercopithecus aethiops*) foi realizada após os tempos de 2 h, 24 h e 7 dias de cultivo. O cultivo destas células foi realizado em frascos de cultura de poliestireno, contendo meio de cultura DMEM padrão (Meio Eagle modificado por Dulbeco) suplementado com 10% de soro fetal bovino (SFB), 50 µg/mL de gentamicina e 5 µg/mL de anfotericina B. As células acondicionadas nos frascos foram mantidas em estufa sob atmosfera umidificada de 5% de CO₂ a 37°C. Duas vezes por semana o meio de cultura e os subcultivos foram trocados quando os frascos alcançaram cerca de 80% de confluência com tripsina EDTA 0,25%. Para

avaliar a interação biológica ocorrida entre as amostras e as células fibroblásticas foi utilizado o ensaio metabólico colorimétrico do MTS [3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfofenil)-2H-tetrazolium] (CellTiter 96® Aqueous One Solution Cell Proliferation Assay (MTS), Promega). Assim, foram semeadas sobre as amostras concentrações de 1×10^4 células/poço. O meio de cultivo foi retirado após o término do tempo de cultura e os poços com as amostras foram lavados 3 vezes utilizando-se solução tampão PBS a 0,1M. Na sequência, cada poço recebeu 120 μ L de meio DMEM com 20 μ L de MTS. Posteriormente, foi realizada a incubação das amostras por um período de 4 horas a 37°C sem luminosidade. Concluído este período, as amostras foram homogeneizadas e 100 μ L de cada poço de cultivo, relocados para uma nova placa. A medição da absorbância do MTS foi realizada em um leitor de microplacas Elx-800-UV (Bio-Tek Instruments®), a 490 nm.

Transcorrido o tempo de 1 e 7 dias, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, foi monitorada a morfologia e o comportamento das células fibroblásticas cultivadas sobre as membranas de poliamida. Realizou-se a fixação das amostras por um intervalo de tempo de 30 min à temperatura ambiente em solução fixadora contendo 2,5% paraformaldeído, 2,5% glutaraldeído, 0,06% ácido pícrico, 1% ácido tânico em água ultrapura. A seguir foi efetuada a lavagem das amostras três vezes em água ultrapura e pós-fixadas com OsO₄ a 1% por 30 min e posteriormente efetuou-se uma desidratação em concentrações crescentes de etanol. Na sequência foi realizado o procedimento de secagem das amostras em Ponto Crítico (Leica EM CPD 300 - Leica), recobrimento por ouro (metalizadora Denton Vacuum DESK V) e finalmente as amostras foram observadas e as micrografias puderam ser obtidas por meio de microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6010LA, instalado no LapTec).

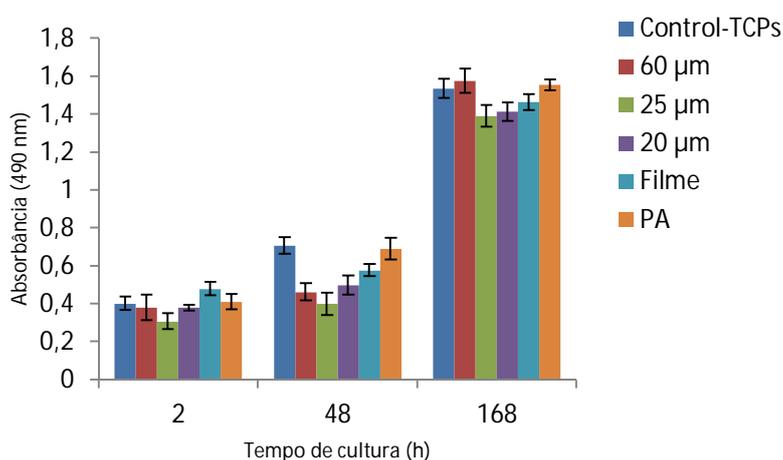
O ensaio de viabilidade e crescimento celular foi realizado em quadruplicata. Os valores de absorbância obtidos a partir do teste do MTS foram apresentados como a média aritmética acompanhada de seu desvio padrão. Estes dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), complementados pelo teste de Tukey com nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

CRESCIMENTO CELULAR

A adesão e proliferação das células fibroblásticas nas amostras de PA foram avaliadas pelo ensaio metabólico de viabilidade celular do MTS. Basicamente, o reagente MTS é biorreduzido no interior de células metabolicamente ativas, produzindo um composto solúvel em meio de cultura que é facilmente quantificado por análise espectrofotométrica. A intensidade de absorbância obtida pela análise é diretamente proporcional ao número de células vivas na cultura.

A Figura A-1 ilustra a absorbância do meio, em função do tempo de cultivo, para a placa controle de polietileno (TCP), para as superfícies de PA como-recebida, revestida uniformemente com filme organosilicone e as contendo pilares de diferentes dimensões. De uma forma geral, após 7 dias de cultivo, as células fibroblásticas aderiram e se proliferaram em todas as amostras indicando que as mesmas são citocompatíveis. A resposta biológica dos fibroblastos, contudo, mostrou-se dependente das características das superfícies.

Figura A-1 - Absorbância do MTS em função do tempo de cultivo de células fibroblásticas, indicando a viabilidade das células. As colunas representam os valores médios e correspondentes desvios padrões de quatro experimentos independentes.



Para a PA como-recebida a adesão celular é próxima à obtida na placa controle TCP, independentemente do tempo de cultivo, ou seja, este material é compatível com as células fibroblásticas. Quando a PA foi uniformemente revestida com o filme organosilicone, a absorbância do MTS superou a obtida no substrato como-recebido para baixos tempos de cultivo (2 h), mas tornou-se menor para os

maiores (2 e 7 dias) mostrando a preferência das células à PA não revestida. Portanto, embora compatível com os fibroblastos, há uma diferenciação com relação à adesão e a proliferação das células quando o filme está presente. Em trabalho de Wady (2015) foi investigado o crescimento de biofilme de *C. albicans* sobre resina dentária composta revestida com filmes à base de silício depositados a partir de plasmas contendo HMDSO. Foi encontrado que, quando as condições de deposição resultam em superfície organosilicone hidrofóbica, o crescimento do biofilme é significativamente inibido. Todavia, quando a condição de deposição promove o crescimento de uma estrutura predominantemente óxida e hidrofílica, o cultivo biológico não é afetado em relação ao material-base. Como no presente trabalho a rugosidade da PA revestida uniformemente com o filme é muito parecida à da PA como-recebida (Figura 54 (a)), o caráter hidrofóbico do material (Figura 56) é apontado como o principal responsável pelas diferenças observadas.

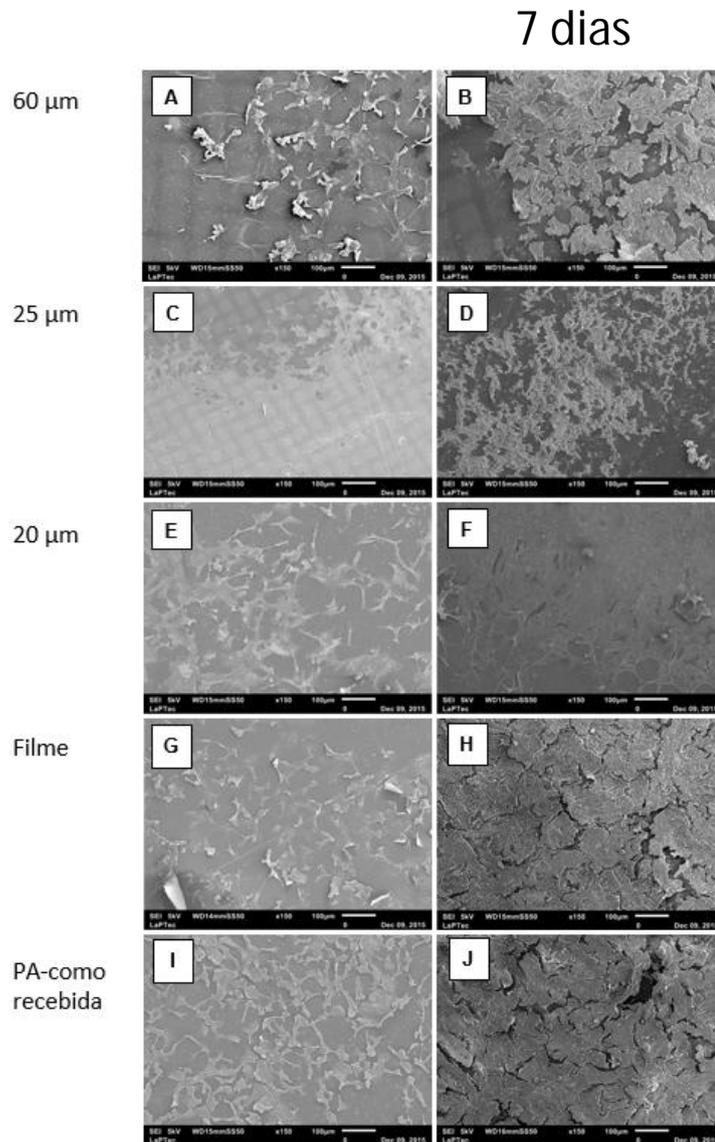
De uma forma geral a absorvância do MTS é ainda menor para as amostras contendo os padrões superficiais que para a uniformemente revestida. A única exceção para este comportamento ocorre para o maior tempo de cultivo (7 dias) em que a absorvância para a amostra contendo estruturas de 60 μm torna-se proeminente a todas as demais. Já para a amostra contendo os padrões de 25 μm a absorvância é estatisticamente menor que as das demais amostras em todos os tempos de cultivo, demonstrando que as dimensões das estruturas afetam a proliferação celular. Estes resultados indicam que o número de células vivas presente no meio é afetado não somente pelo filme como também pela presença e característica dos padrões, ou seja, o tratamento desfavorece a proliferação celular em certas amostras.

O comportamento da amostra contendo os padrões de maiores dimensões indica haver alguma inibição química inicial que é perdida ao longo do cultivo celular, e com as trocas periódicas do meio de cultura. As interpretações propostas para estes resultados são relacionadas à presença da máscara na superfície que pode ter produzido contaminações na mesma ou por seu efeito na morfologia e topografia da superfície. Quanto à primeira hipótese ela é falha visto que uma das telas é composta do mesmo material (nylon) daquele que compõe a superfície que está sendo tratada, enquanto para as de aço, elementos relacionados a este material não foram identificados nos espectros de EDS das superfícies contendo os padrões

(Figura 55). Assim, a probabilidade de que o efeito inibidor esteja relacionado às alterações na microestrutura superficial quando as máscaras são utilizadas no tratamento a plasma, é maior. Além disto, outra possibilidade que deve ser investigada é que os padrões tenham se desprendido da superfície com o tempo de imersão em um meio líquido, revelando a superfície da PA padrão.

Na Figura A-2 são apresentadas as micrografias das amostras ilustrando a morfologia e crescimento dos fibroblastos sobre as amostras de PA após 1 e 7 dias de cultura.

Figura A-2 - Micrografias de elétrons secundários ilustrando a morfologia e crescimento de células fibroblásticas crescidas sobre as amostras de PA após 1 e 7 dias de cultura.



Considerando-se as micrografias adquiridas após 1 dia de cultivo nota-se que os fibroblastos aderiram a todos os substratos, contudo com morfologias dependendo da amostra considerada. Para a PA como-recebida, uniformemente revestida com o filme e a contendo os pilares de 20 μm , o aspecto das micrografias é muito parecido com células apresentando morfologia alongada e poligonal com projeções citoplasmáticas, características de células fibroblásticas em processo de colonização de biomateriais. É interessante observar que a rugosidade destas três amostras é praticamente a mesma (Figura 54 (a)). A presença do filme uniformemente depositado, é observada inibir, somente de forma sutil, a adesão (Figura A-1) e o crescimento celular. Para a amostra preparada com padrões de 20 μm , foi observada a deposição do filme mesmo nas regiões protegidas pela máscara (Figura 55) e que os pilares apresentam baixa razão de aspecto (Figura 54 (b)) não afetando significativamente a rugosidade da amostra. Portanto, pode-se atribuir as similaridades dos resultados obtidos nestas três amostras ao fato da topografia da PA não ser afetada pelo tratamento e a química do filme influenciar somente sutilmente o crescimento celular. Quando se considera a amostra delineada com padrões de 60 μm , nota-se redução na quantidade de células presentes em relação às anteriormente analisadas e que os espraíamentos ocorrem preferencialmente nos canais entre os padrões, região predominantemente composta por PA. Este resultado é consistente com a menor absorvância do MTS obtida nesta amostra, em comparação com a uniformemente revestida, para tempos de cultivo de 2 e 48 h (Figura A-1). Já para as amostras contendo as estruturas de 25 μm as células formam uma camada uniforme com características essencialmente diferentes das anteriormente obtidas. A mais baixa absorção do MTS nesta amostra fornece mais subsídios para identificação do mecanismo de crescimento celular.

Quando as micrografias obtidas após 7 dias de cultivos são analisadas, nota-se que a PA como-recebida e a revestida uniformemente com o filme apresentam uma maior densidade de células espraçadas, apresentando camada confluenta de fibroblastos, indicativo de uma melhor interação com o substrato. Muito embora estas amostras sejam quimicamente (Figura 55) e termodinamicamente (Figura 56) diferentes entre si, suas rugosidades são muito parecidas (Figura 54), fator que pode explicar tal resultado. Em contrapartida, observam-se regiões ainda não colonizadas nas amostras litografadas (60, 25 e 20 μm), com células emitindo projeções

citoplasmáticas para regiões mais distantes, ainda em processo de migração e colonização celular. Espaços vazios entre regiões colonizadas, observados principalmente nas amostras contendo os padrões de maiores dimensões (60 e 25 μm), indicam sítios onde as células não se aderem, possivelmente a região dos pilares. Este efeito também pode ser responsável pelas diferentes morfologias das regiões colonizadas entre as amostras. Na verdade, a geometria dos padrões parece ser mais importante para a colonização celular que a rugosidade.

Interessante observar nas micrografias A e B da Figura A-2 que os padrões ainda estão presentes na superfície mesmo após a imersão da amostra por 7 dias ao meio de cultura aquoso. Esta constatação descarta a possibilidade de que o aumento na absorvância observado para esta amostra (60 μm) no gráfico da Figura A-1 após 7 dias de cultivo seja relacionado ao desprendimento dos padrões da superfície. Assim, o maior número de células vivas deduzido da análise da cultura desta amostra juntamente com os resultados de crescimento celular, indicam a preferência das células ao meio que à superfície.

Utilizando-se a polimerização a plasma e a litografia ótica foi demonstrado por Brétagnol et al. (2006) a possibilidade de se controlar o crescimento de fibroblastos na superfície do poliestireno pela delineação de contrastes químicos na superfície do material. Padrões bidimensionais de formato quadrado (400 X 400) μm foram obtidos na superfície pela polimerização de estruturas receptivas às células fibroblásticas, a partir do ácido acrílico, sobre camada de material não receptivo aos fibroblastos, preparada a partir da polimerização do polietilenoglicol. De acordo com os autores, superfícies assim funcionalizadas são fundamentais para a criação de sensores biológicos. No presente trabalho a não verificação do efeito de diferenciação é atribuída a dois fatores: primeiramente à contaminação dos canais laterais com elementos constituintes do filme e, principalmente, pela reduzida área dos pilares (60 X 60) μm em comparação com as dimensões das células fibroblásticas. Máscaras com maiores aberturas devem ser utilizadas para que tal efeito possa ser evidenciado. Isto pode ser facilmente implementado com a metodologia aqui proposta alterando-se a tela utilizada como máscara.

Basicamente, o processo de interação celular em biomateriais é compreendido pelas etapas de adesão, espraiamento, migração, proliferação e síntese de matriz extracelular (SANTOS JR e WADA, 2007). As diferentes

morfologias superficiais e absorbências do MTS após cultivo puderam revelar o efeito inibidor das estruturas confeccionadas a partir do filme organosilicone. Ficou evidente também que a geometria dos padrões afeta a adesão e proliferação de fibroblastos. Ou seja, o cultivo de micro-organismo na superfície é afetado pela química e topografia superficial. Finalmente, foram obtidas condições que favorecem mais e outras menos o cultivo de fibroblastos na superfície da PA.