

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Péricles Lopes Sant’Ana

TRATAMENTO A PLASMA DE POLÍMEROS COMERCIAIS TRANSPARENTES

Sorocaba

2010

Péricles Lopes Sant'Ana

TRATAMENTO A PLASMA DE POLÍMEROS COMERCIAIS TRANSPARENTES

Dissertação de Mestrado apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, área de concentração em Ciência e Engenharia de Interfaces (materiais não metálicos).

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto

Sorocaba

2010

Ficha catalográfica elaborada por

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP – Bauru

Sant'Ana, Péricles Lopes

Tratamento a plasma de polímeros comerciais
transparentes

Péricles Lopes Sant'Ana -- Sorocaba, 2010.
86 f.

Orientador: Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, 2010.

1. PECVD, 2. filmes finos, 3. polímeros, PET, PVC 4.
molhabilidade, AFM 5. propriedades ópticas.

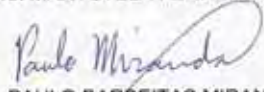
– Título. II – Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de PÉRICLES LOPES SANT'ANA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 04 dias do mês de março do ano de 2010, às 14:00 horas, no(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Campus Experimental da UNESP - Sorocaba, Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA do(a) Universidade Federal de São Carlos / Campus de Sorocaba, Prof. Dr. PAULO BARBEITAS MIRANDA do(a) Instituto de Física de São Carlos / USP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de PÉRICLES LOPES SANT'ANA, intitulado "TRATAMENTO A PLASMA DE POLÍMEROS COMERCIAIS TRANSPARENTES E/OU CONDUTIVOS". Após a exposição, o discente foi argüido 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. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO


Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA


Prof. Dr. PAULO BARBEITAS MIRANDA

Agradecimentos

Ao Bortoleto, por sua dedicação, paciência e orientação;

Aos professores Nilson, Elidiane e Steven, pela amizade e pelo aprendizado;

À professora Malu pelo meu estágio de docência;

À professora Marystela e ao professor Paulo pela disponibilidade e contribuição;

Ao professor Sandro Mancini pela colaboração nas discussões sobre materiais poliméricos;

Ao Gil, Rafael Bueno, Robinson e Ana Paula pelo auxílio nas atividades de laboratório;

À minha avó Maria, à minha mãe Maria da Conceição e minhas irmãs Regiane e Luciane pelo apoio e carinho;

Ao Luís Fernando e Ronaldo pelo companheirismo;

Aos demais colegas da graduação de “Ambi” e “Meca”;

Aos funcionários da UNESP e colegas da POSMAT e do LaPTec;

Agradeço também a CAPES pelo apoio financeiro;

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro e suporte de infra-estrutura;

A Deus pelo amor eterno e força espiritual nas horas difíceis;

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. REVISÃO TEÓRICA	12
2.1. Aspectos Fundamentais dos Gases Ionizados	12
2.2. Deposição Química de Vapor Assistida a Plasma (PECVD).....	15
2.3. Imersão em Plasma (IP)	16
2.4. Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP)	16
2.5. Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (IIDIP)	18
2.6. Polímeros Comerciais	19
2.6.1 Politereftalato de Etileno (PET)	20
2.6.2 Policloreto de Vinila (PVC)	22
2.7. Efeito do plasma sobre polímeros convencionais	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1. Preparação dos Substratos de PET e PVC.....	26
3.2. Tratamento a Plasma	27
3.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho	29
3.4. Ângulo de Contato	31
3.5. Espectroscopia óptica no UV-visível.....	33
3.6. AFM e Morfologia Superficial	35
3.7. Taxa de Deposição e Medidas de Espessura.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1. Propriedades Físico-Químicas do PET e PVC	41
4.2. Efeito do Tratamento a Plasma	48
4.2.1. Plasma de SF ₆	48
4.3. Transparência Óptica dos Substratos Tratados a Plasma.....	60
4.4. Revestimento com Filmes de a-C:H:O	61
4.4.1 Filmes de SF ₆ /Isopropanol	65
4.4.2. Filmes de N ₂ /Isopropanol	68
4.5. Efeito de Tempo de Envelhecimento	71
4.6. Propriedades Ópticas dos Filmes/Polímeros	73
5. Conclusões.....	76
6. Referências bibliográficas	79
7. Anexos	86

Sant'Ana, P., L. **Tratamento a plasma polímeros comerciais transparentes.** 2010. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Sorocaba, 2010.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o estudo da modificação das propriedades estrutural, química e óptica da superfície de certos polímeros comerciais através do emprego das técnicas de Imersão em Plasmas (IP) e Implantação Iônica por Imersão em Plasmas (IIIP). Os polímeros investigados foram o policloreto de vinila (PVC) e o politereftalato de etila (PET). Foram empregados plasmas de hexafluoreto de enxofre (SF_6) como fonte de flúor, uma vez que, a fluoração de uma superfície tende a aumentar o seu caráter hidrofóbico. Por outro lado, investigou-se o efeito da composição do plasma, através de tratamentos com plasmas de nitrogênio (N_2). Além disso, plasmas da mistura SF_6 /Isopropanol e N_2 /Isopropanol, foram empregados para formar um filme fino sobre a superfície dos substratos tratados. Por fim, este trabalho contemplou ainda a investigação da morfologia superficial em escala nanométrica e as características de transparência à luz visível. As medidas de ângulo de contato indicaram que a deposição a plasma convencional (IP) aumenta consideravelmente os valores de ângulos de contato das amostras de PET e PVC para potências de descarga de RF até 100 W mediante o emprego de plasmas de SF_6 . Neste caso, o maior valor de ângulo de contato foi de 140° . Por outro lado, a técnica de IIIP ocasiona uma diminuição nos valores de ângulo de contato mesmo em plasmas contendo flúor. Nesse caso, o menor valor de ângulo de contato observado foi de 18° . Vale ressaltar que a alteração seletiva na molhabilidade dos polímeros ocorreu sem alteração significativa na transparência óptica dos mesmos. Através das medidas de microbalança, observou-se que taxa de crescimento dos filmes é constante. Por fim, através das medidas de perfilometria, observou-se uma taxa de crescimento linear de 2,96 nm/min.

Palavras-chave: PECVD, filmes finos, polímeros, AFM, molhabilidade, propriedades ópticas, PET, PVC.

Sant'Ana, P. L. **Plasma treatment of transparent commercial polymers.** (Mastering on Science and Technology of Materials) – UNESP, Sorocaba, 2010.

Abstract

The aim of this work was to study the modification of the structural, chemical and optical properties, on the surfaces of certain commercial polymers, produced by plasma immersion (PI) and plasma immersion ion implantation (IIIP). Polymers investigated include polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate. Plasmas of sulfur hexafluoride (SF_6) were employed as source of fluoride, since surface fluorination increases the hydrophobic behavior of polymers. However, the effects of plasma composition were investigated by treatments using nitrogen. Plasmas of SF_6 /Isopropyl alcohol and of N_2 /Isopropyl alcohol were also employed to deposit a thin film onto the surface of treated samples. Finally, nanoscale surface morphology and the transmission of visible light were studied. Contact angle measurements showed that PI considerably increased the contact angle values of PET and PVC, for RF powers up to 100 W. In this case, the highest value of contact angle was 140° . On the other hand, PI technique decreased the contact angles, even in fluorine containing plasmas. In this case, the smallest value of contact angle was 18° . It is noteworthy that the selective alteration in the wettability of the polymers occurred without significant change in the optical transparency of them. Microbalance measurements calculated resulted in a linear rate of growth. Finally, measurements by profilometry resulted in a linear rate of growth of 2.96 nm per minute.

Keywords: PECVD, thin films, polymers, AFM, wettability, optical properties, PET, PVC.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos houve um grande interesse científico e tecnológico para o desenvolvimento de novos materiais e estruturas com escala nanométrica, por exemplo, os pontos quânticos semicondutores [1]. Na área de semicondutores tem ocorrido grande empenho na formação de nanoestruturas, tanto autoformadas [2] como construídas por técnicas de litografia [3], bem como na caracterização de suas propriedades físicas. Essas nanoestruturas semicondutoras são potenciais para a aplicação em lasers e LEDs do estado sólido com alta eficiência, visando o desenvolvimento de novos dispositivos tais como o transistor de um só elétron, memórias ópticas e até de computadores quânticos [4].

Do ponto de vista das aplicações tecnológicas, pesquisa-se a fabricação de transistores, dispositivos fotovoltaicos e ópticos empregando polímeros condutores [5]. Além disso, os filmes nanoestruturados recentemente estudados possuem grande potencial para uma variedade de aplicações práticas, tais como transdutores piezelétricos, guias de onda, sensores químicos, [6] dispositivos opto-eletrônicos que emitem luz na faixa do ultravioleta e dispositivos funcionais spintrônicos [7, 8].

Os polímeros convencionais, devido a certas propriedades, tais como leveza, flexibilidade, baixa condutividade térmica e elétrica e baixo custo de produção, vêm ao longo dos anos substituindo outros materiais como metais, cerâmicas ou vidros, em determinadas aplicações [9]. Contudo, a deficiência dos polímeros em relação a outras propriedades

físicas tais como dureza superficial, resistência à corrosão e adesão a outros materiais, restringe a sua aplicação em diversas áreas [10].

Dessa forma, tratamentos físico-químicos que sejam capazes de alterar propriedades específicas dos polímeros sem acréscimo significativo no custo mostram-se bastante atraentes uma vez que os materiais resultantes encontrarão uma vasta gama de aplicações comerciais. Em particular, processos que alteram essencialmente as propriedades superficiais de materiais poliméricos têm se mostrado uma estratégia eficaz para a adequação desses materiais a aplicações práticas específicas. Por exemplo, o tratamento superficial do poliuretano, do tetrafluoretileno (Teflon) e do policloreto de vinila (PVC) já vem sendo utilizado para a produção de cateteres, sondas e recipientes para armazenamento de sangue [11].

Na área de tratamento de superfície e filmes finos, a aplicação de plasmas de descargas elétricas tem se destacado por apresentar uma série de características peculiares: simplicidade, rapidez, baixo custo e ausência de produção de resíduos nocivos. Além disso, também permite amplo controle das modificações induzidas, flexibilizando o ajuste de propriedades que se deseja obter [12, 13]. Em particular, a técnica de imersão em plasmas [14, 15] permite a obtenção de filmes finos com uma ampla gama de propriedades através do controle dos parâmetros do processo. Exemplos são camadas isolantes/condutoras (com espessuras controladas) utilizadas na fabricação de dispositivos eletrônicos [16], filmes transparentes apropriados à aplicação como janelas ópticas, camadas anti-refletivas, revestimentos de lentes e/ou óculos esportivos [17], filmes biocompatíveis [18] e materiais hidrofóbicos.

Além disso, outras características tornam a aplicação de plasmas particularmente interessante no processamento de superfícies. Estas características incluem: (i) um grande número de compostos químicos, mesmo aqueles polimerizáveis pelos métodos convencionais de síntese, podem ser empregados para introduzir grupos funcionais na superfície; (ii) objetos sem forma geométrica definida podem ser uniformemente modificados; (iii) tratamento de diferentes tipos de superfície (metal, cerâmica, polímero,

etc.) incluindo até mesmo aquelas quimicamente inertes; (iv) a variação das características de descarga (composição, pressão e potência, por exemplo) possibilita a obtenção de uma grande variedade de propriedades físicas e químicas.

As alterações induzidas pelo plasma são decorrentes da incorporação ou remoção de espécies, formação de sítios ativados e alteração estrutural [19]. Modificações mais intensas são obtidas quando a amostra exposta ao plasma é polarizada com pulsos de alta tensão negativa, atraindo assim íons positivos. O processo de interação desses íons energéticos com os átomos do sólido pode causar excitações, ionizações, fragmentação de ligações químicas, emissão de espécies e deslocamentos atômicos, induzindo alterações composicionais e rearranjos estruturais. Este processo é conhecido como Implantação Iônica por Imersão em Plasmas (IIIP) e foi criado por Conrad [20] e Tendys [21] para superar certas limitações da implantação convencional com feixes de íons.

Trabalhos na literatura comprovam a eficiência da IIIP na alteração controlada das propriedades de materiais poliméricos [22-26]. Por exemplo, a característica de molhabilidade desses materiais pode ser alterada de altamente hidrofílica para altamente hidrofóbica, variando-se simplesmente os parâmetros de tratamento. De fato, trabalhos desenvolvidos pelos integrantes do Grupo de Plasma e Materiais–UNESP (Campus de Sorocaba) têm mostrado que a exposição do poliuretano a plasmas de SF₆ resulta em um aumento de mais de 30% em sua hidrofobicidade. Após dois minutos de tratamento, o ângulo de contato entre uma gota de água e sua superfície chega a atingir 147°. Da mesma forma, a implantação iônica por imersão em plasmas de argônio eleva o ângulo de contato de amostras de teflon para mais de 152°, representando um aumento de cerca de 36% com relação ao material como recebido [27]. Por outro lado, amostras de PVC tratadas com IIIP de argônio apresentaram um aumento no caráter hidrofílico [28-29].

Não obstante, diodos de emissão de luz orgânicos (chamados OLEDs) requerem um eletrodo transparente e condutivo (TCO) tanto para a injeção de portadores de carga quanto para não bloquear a saída de luz emitida. Nesse contexto, para explorar completamente a flexibilidade de dispositivos eletrônicos de grande área baseados nessa tecnologia (como

por exemplo, monitores de TV, painéis luminosos flexíveis e mesmo células solares), é essencial que a deposição do TCO seja feita sobre substratos plásticos, o que automaticamente proíbe o emprego de técnicas de processamento a altas temperaturas. Nesse caso, técnicas de deposição de tratamento com temperaturas baixas, nas quais se acentua as diversas técnicas a plasma, se tornam essenciais para o progresso tecnológico nesta área da opto-eletrônica [29].

O objetivo geral deste trabalho foi investigar o efeito do tratamento nas propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas, na morfologia superficial em escala nanométrica e nas características de transparência à luz visível e da morfologia superficial da superfície dos substratos poliméricos. Em particular, comparou-se os métodos de tratamento a plasma (PECVD, IP e IIIP), verificando o efeito da composição do plasma nas propriedades superficiais. Além disso, foi investigado o efeito da presença do vapor de isopropanol na composição do plasma a fim de estabilizar as medidas de ângulo de contato e formar um filme fino sobre a superfície dos substratos.

No capítulo seguinte, é apresentada uma revisão teórica sobre plasmas de descargas luminescentes e das técnicas de deposição de filmes finos, bem como uma discussão sobre polímeros comerciais. Além disso, é feita uma abordagem a cerca das propriedades físico-químicas dos polímeros PET e PVC juntamente com algumas aplicações importantes na sociedade. No capítulo 3, são apresentados os métodos experimentais utilizados para preparação e limpeza dos substratos, bem como para a caracterização físico-química das amostras. No capítulo 4, são apresentados os resultados e, no capítulo 5, é feita uma conclusão a respeito dos resultados obtidos.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. Aspectos Fundamentais dos Gases Ionizados

O plasma é definido como um gás ionizado, gerado por meio de fornecimento de energia (térmica ou elétrica) a um sistema gasoso. Átomos e moléculas do gás são ionizados pelo recebimento de energia, gerando pares íons-elétrons. Através desta perspectiva, o plasma é formado por espécies carregadas positivamente e negativamente em iguais proporções de forma que a carga total é nula, ou seja, os plasmas são classificados como um ambiente eletricamente neutro e condutor de eletricidade [31]. Além de íons, a energia fornecida pode gerar espécies em estados excitados e conseqüentemente, emissão de luz, o que caracteriza a luminescência apresentada pelos plasmas e sua designação como descargas luminescentes. Quando moléculas estão presentes, ocorre também o processo de fragmentação das ligações químicas, gerando radicais livres. Portanto, o plasma pode ser caracterizado como um ambiente complexo contendo espécies carregadas positivamente (íons), negativamente (elétrons), radicais livres, espécies em estados excitados e neutros, que evidenciam uma composição de espécies bastante reativa. A tabela 1 mostra alguns valores para energia de ligação de espécies do plasma e espécies moleculares.

Devido a sua constituição, as propriedades do plasma são essencialmente diferentes das propriedades apresentadas por um sistema gasoso e, portanto, considera-se o plasma como o quarto estado da matéria [32]. Contudo, é possível gerar plasmas em temperaturas próximas à temperatura ambiente, que são chamados de plasmas frios [14]. Plasmas frios são gerados pelo fornecimento de energia a gases à baixa pressão (pressões abaixo da atmosférica, aproximadamente 10^{-1} a 10^3 Pa).

Tabela 1: Valores de energia de algumas espécies presentes no plasma e valores de energia de ligação de algumas espécies moleculares [14, 33].

Espécie do Plasma	Energia associada à descarga elétrica (eV)
Elétrons	0 – 20
Íons	0 – 2
Metaestáveis	0 – 20
UV/visível	3 – 40
Espécies Moleculares	Energia de Ligação (eV)
C-H	4,3
C-N	2,9
C-Cl	3,4
C-F	5,4
C=O	8,0
C-C	3,7
C=C	6,4
C≡C	8,4

Os plasmas empregados na modificação de superfícies podem ser classificados como plasmas de deposição, de tratamento e de limpeza ou ablação. A deposição a plasma acontece quando compostos orgânicos (os monômeros) estão presentes no plasma. Este processo é denominado polimerização a plasma ou PECVD (do inglês, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). No ambiente de plasma, as moléculas ganham energia através de colisões inelásticas, podendo ser fragmentadas e dar origem a uma série de espécies reativas como elétrons, radicais livres, átomos e moléculas em estados ionizados ou

excitados. A recombinação dessas espécies pode dar origem à formação de filmes ou pós, que se depositam nas superfícies próximas ou em contato com a descarga [34].

O tratamento a plasma proporciona a modificação da superfície através da aplicação de uma descarga gerada a partir de gases não polimerizáveis (inorgânicos), tais como gases nobres, oxigênio, nitrogênio, amônia, hidrogênio, vapor d'água ou uma combinação entre estes. A interação das espécies do plasma com a superfície pode induzir a formação de sítios ativos (radicais livres e espécies excitadas, por exemplo), os quais podem sofrer um rearranjo molecular ou então reagir quimicamente com espécies da atmosfera que envolve esta superfície [35].

Já a remoção de material da superfície do substrato é chamada de ablação. Esse processo pode ocorrer de duas maneiras: uma química, o *etching*, e outra física, o *sputtering*. O *sputtering* acontece por transferência de momento de espécies do plasma para átomos da superfície do material. Íons pesados, como o Ar^+ , transferem energia para átomos da superfície do material exposto ao plasma. Esses átomos são deslocados, e alguns deles são ejetados para a fase gasosa. A figura 2.2.1 ilustra os processos de *sputtering* (a) e *etching* (b).

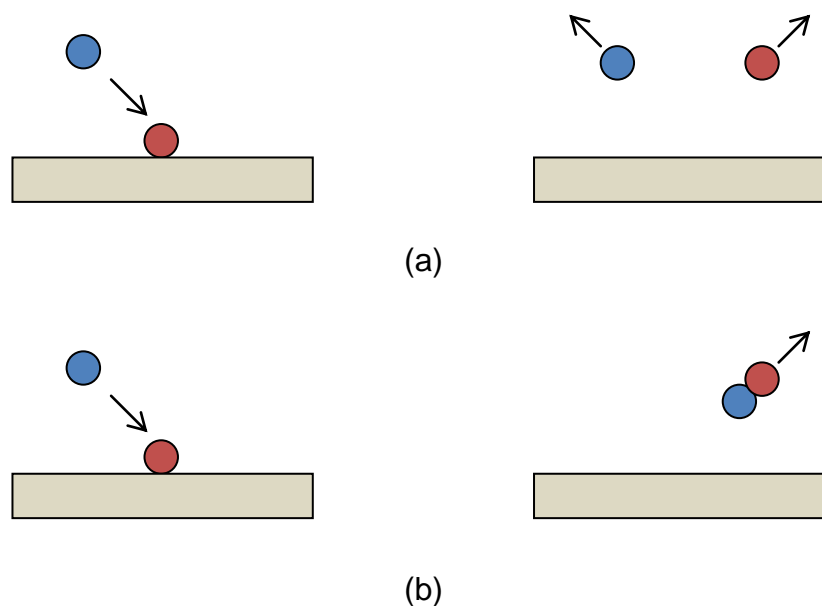


Figura 2.1.1: (a) Processo físico de *sputtering*; (b) processo químico de *etching*.

No processo de *etching*, espécies do plasma reagem com átomos da superfície formando espécies voláteis que podem ser retiradas do reator pelo sistema de vácuo. *Etching* pode ocorrer, por exemplo, quando um polímero é exposto a um plasma de oxigênio. A alta reatividade do oxigênio faz com que ele se ligue facilmente a átomos de carbono da superfície, formando grupos voláteis como CO e CO₂, que são então emitidos para a fase de plasma.

A ablação pode ser utilizada como um procedimento de limpeza, para a remoção de camadas de polímeros e no processamento de dispositivos semicondutores [36, 37]. É interessante ressaltar que a ablação e a deposição acontecem simultaneamente [38].

2.2. Deposição Química de Vapor Assistida a Plasma (PECVD)

A figura 2.2.1 ilustra o sistema por PECVD excitado por RF com acoplamento capacitivo. O sistema é evacuado e em seguida são introduzidos gases e/ou vapores orgânicos. O plasma é excitado por uma fonte de radiofrequência enquanto a amostra é posicionada entre os dois eletrodos durante o processo.

Neste sistema, o gás é ionizado pela energia fornecida por radiofrequência (13,56 MHz) ao eletrodo superior enquanto a amostra é posicionada no eletrodo inferior aterrado. Esta configuração experimental induz o bombardeio da amostra preferencialmente por elétrons.

Quando plasmas de vapores orgânicos ou organometálicos, e de suas misturas com gases reativos e/ou nobres são empregados geralmente ocorre a formação de um filme com características bem definidas sobre a superfície de um sólido em contato, por exemplo, o substrato. Por isso, este processo é denominado de polimerização a plasma ou técnica de PECVD. Esta técnica é bem estabelecida e confere ao filme propriedades tais como: i) homogeneidade, ii) uniformidade, iii) ausência de buracos (pinholes em inglês), iv) estabilidade térmica e química e v) boa aderência a diversos tipos de substratos.

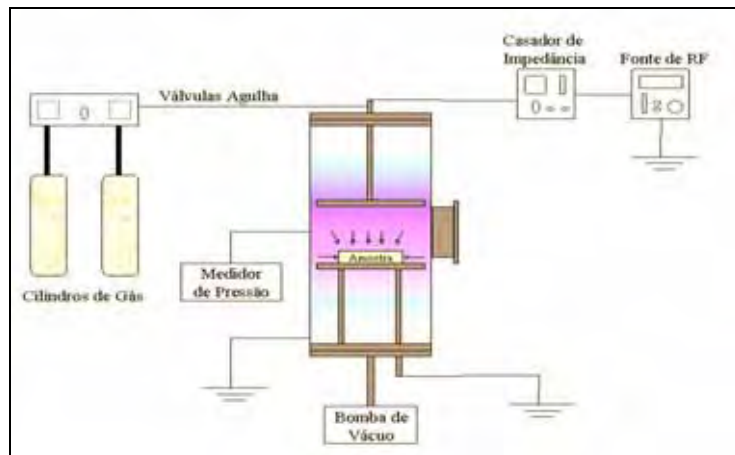


Figura 2.2.1: Representação esquemática do sistema de deposição por PECVD.

2.3. Imersão em Plasma (IP)

No método de Imersão em plasma, têm-se a mesma configuração experimental que o sistema PECVD, exceto a polarização da radiofrequência, na qual, pelo método IP, aterrassa-se o eletrodo superior, enquanto a radiofrequência é polarizada ao eletrodo porta-amostra durante a deposição. Nesta configuração a amostra é altamente bombardeada por íons positivos de baixa energia e elétrons, enquanto pelo método PECVD, a amostra é bombardeada efetivamente por elétrons.

2.4. Implantação Iônica por Imersão em Plasma (IIIP)

No método convencional de implantação iônica [40], íons são extraídos de um plasma, acelerados na forma de um feixe que incide na amostra a ser tratada. Esse processo apresenta algumas desvantagens. Por exemplo, se a amostra a ser tratada não for plana, será necessária uma manipulação da amostra para que a implantação seja feita em todos os seus lados. Essa manipulação é difícil e muitas vezes o feixe iônico não modifica homoganeamente toda a amostra. Além disso, o feixe de íons cobre uma pequena área do material, sendo necessário um sistema de varredura, tornando o processo mais lento.

O sistema de implantação iônica por imersão em plasma, IIIP, consiste basicamente de uma câmara de vácuo contendo um porta-amostra, uma fonte de excitação do plasma e um gerador de pulsos de alta tensão. No processo IIIP, pulsos de alta tensão negativa são aplicados ao eletrodo inferior, isto é, em direção à amostra imersa ao plasma. Dessa forma, íons positivos da fase plasma são acelerados em direção à amostra e implantados. Esse processo, ao contrário do anterior, permite que peças com geometrias complexas sejam tratadas em uma única etapa, desde que todas as suas faces estejam expostas ao plasma. Portanto, tem-se uma diminuição no tempo de tratamento e elimina-se a necessidade de manipulação da amostra. Além disso, na IIIP não existe a separação das massas e energias iônicas, permitindo que diferentes íons sejam implantados simultaneamente. Dois eventos podem ocorrer no processo de IIIP. Um deles é a transferência de energia dos íons para espécies da amostra, causando modificações em sua estrutura química, e conseqüentemente, mudanças nas suas propriedades físicas e químicas. O segundo evento é a modificação na composição atômica do substrato devido ao alojamento do íon implantado no material, efeito este conhecido como dopagem [41]. A figura 2.4.1 ilustra a configuração experimental dos processos de IIIP. Neste processo, o eletrodo inferior é polarizado com pulsos de alta tensão negativa enquanto o eletrodo superior é polarizado com a radiofrequência. A carcaça do reator é aterrada.

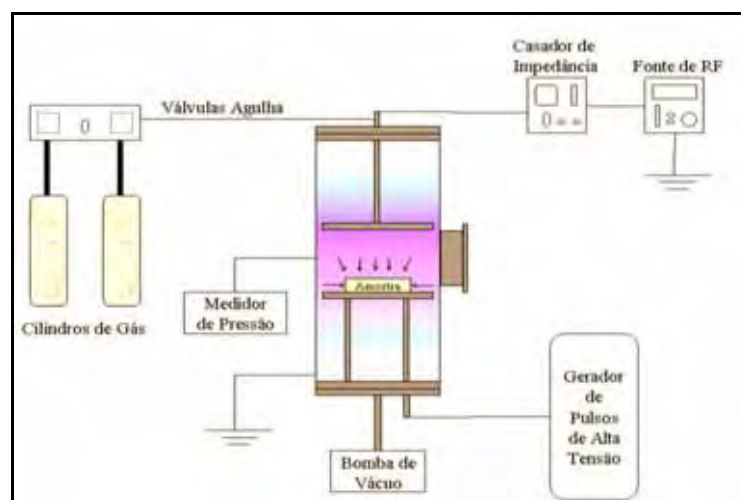


Figura 2.4.1: Representação esquemática do processo de IIIP.

2.5. Implantação Iônica e Deposição por Imersão em Plasma (IIDIP)

A implantação iônica e deposição por imersão em plasma (IIDIP) é uma técnica de deposição de filmes assistido a plasma, alternando em ciclos, dois processos na formação do filme: a deposição e o bombardeamento pela IIIP. O primeiro é dedicado à ionização dos gases enquanto a segunda técnica visa acelerar com grande magnitude, os íons em direção ao substrato, uma vez que, só a IIIP não é eficiente para ionizar os gases e direcioná-los ao substrato. Por outro lado, somente a fase de deposição não fornece às espécies, níveis de energia suficiente para ocasionar o fenômeno da alta aceleração e a conseqüente implantação desses íons para dentro da estrutura química dos substratos.

Na IIDIP, a configuração experimental utilizada é a mesma da empregada no processo de implantação iônica por imersão em plasma. A única diferença é a composição química do gás ou mistura de gases utilizados para gerar o plasma. Compostos contendo carbono ou espécies metálicas são empregados para gerar um plasma de deposição, enquanto a polarização do eletrodo inferior com pulsos de alta tensão negativa é a responsável pela aceleração de íons presentes em direção ao porta-amostra.

Durante a aplicação dos pulsos, íons positivos são acelerados e implantados nas superfícies expostas ao plasma. Durante o tempo desligado dos pulsos, há somente espécies de baixa energia [42], como ocorre no método convencional de PECVD. Nos instantes iniciais do processo, as espécies recém-depositadas podem receber energia dos íons rápidos e serem implantados na região próxima à superfície do substrato. Este procedimento é conhecido como implantação de recuo e juntamente com a implantação direta, produz uma camada no substrato com espécies do filme. Este fenômeno é interessante por permitir a formação de ligações químicas entre espécies do filme e do substrato, melhorando a conexão entre os dois materiais. Além disso, a diluição alivia fenômenos indesejados causados pela diferença de coeficiente de expansão térmica.

As características da camada em crescimento são alteradas *in situ* pelo bombardeamento iônico. O grau de alteração depende da energia dos íons implantados, que pode ser ajustada tanto pelos parâmetros dos pulsos como pelos parâmetros do plasma [43].

2.6. Polímeros Comerciais

Os plásticos são constituídos de grandes moléculas (em unidades repetitivas) chamadas polímeros, que dependendo de sua composição (unidades formadoras ou monômeros), apresentam propriedades físicas e químicas diferentes [44].

Dentre os polímeros abordados nesse trabalho, o PVC se destaca pelo custo reduzido para uso geral. Normalmente rígido, mas pode se tornar flexível pela adição de plastificantes, freqüentemente suscetível a distorção térmica. É utilizado em revestimentos de pisos, tubulações, isolamento elétrico de fios, mangueiras, embalagens, acessórios entre outras aplicações. Já o PET por sua vez, apresenta alta resistência mecânica à fadiga e ruptura, e boa estabilidade química frente a ácidos, graxas, óleos e solventes. Assim, pode ser utilizado em cordões de pneus de automóveis, fitas de gravação magnética, recipientes de bebidas, embalagens alimentícias, entre outras aplicações.

Na forma de finas películas, os materiais poliméricos têm recentemente sido fabricados para serem usados como embalagens de produtos alimentícios e têxteis, e, como requisito para essas aplicações, esses materiais possuem, geralmente, baixa densidade, alto grau de flexibilidade, resistência ao ataque da umidade e outros produtos químicos, além da baixa permeabilidade a alguns gases e vapor d'água.

Uma das grandes vantagens dos polímeros é a sua facilidade de processamento em artefatos de diferentes formas e tamanhos, característica esta essencial para viabilizar aplicações tecnológicas. Isto requer polímeros que sejam solúveis ou fusíveis e termicamente estáveis.

Todas essas vantagens abordadas até então contribuíram para a escolha do PET e do PVC como objeto de estudo, somado ao potencial de reciclagem desses dois plásticos mediante as questões ambientais que se tornaram imperativas na sociedade atual.

2.6.1 Politereftalato de Etileno (PET)

O PET é um plástico de engenharia de uso geral de que apresenta uma excelente combinação de rigidez e tenacidade, alta resistência ao calor, estabilidade química e dimensional e capacidade de isolamento elétrico, além da possibilidade de se apresentar no estado amorfo, parcialmente cristalino e orientado e altamente cristalino, o que permite vasta aplicação. Como embalagem para alimentos o PET reúne duas importantíssimas características: baixa permeabilidade aos gases CO_2 e O_2 e elevada relação leveza/resistência, fatores decisivos para a sua aplicação neste setor. O PET é um poliéster saturado formado pela reação do ácido tereftálico (TPA) ou dimetil tereftalato (DMT) e do etileno glicol (EG) e sua estrutura química está representada na figura. 2.6.1.1.

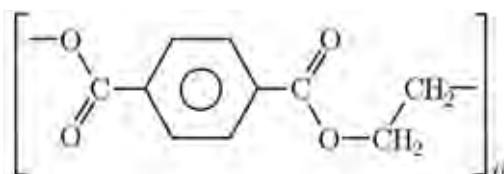


Figura 2.6.1.1: Estrutura química do PET.

As características do PET dependem basicamente da morfologia apresentada por uma dada amostra do produto, como mostrado a seguir:

1 - PET amorfo

- Menor resistência mecânica, menor rigidez e menor resistência térmica quando comparado ao PET cristalizado termicamente (não orientado) e o PET biorientado;
- Difícil processamento (maior alongamento à ruptura);
- Alta permeabilidade a gases.

- Transparente à luz visível

2 - PET cristalizado termicamente (não orientado)

- Alta resistência mecânica e térmica, alta rigidez comparado ao PET amorfo, porém menor que a do PET biorientado;
- Frágil (baixo alongamento à ruptura);
- Baixa permeabilidade a gases.
- Opaco à luz visível.

3 - PET biorientado

- Alta resistência mecânica e maior rigidez quando comparado ao PET cristalizado termicamente (não orientado);
- Tenaz (alta resistência ao impacto);
- Baixa permeabilidade aos gases (maior propriedade de barreira que o PET cristalizado termicamente, não orientado).
- Transparente a translúcido à luz visível.

O PET é atóxico e apresenta baixa permeabilidade a umidade e a gases, em especial ao dióxido de carbono e oxigênio. Estas características associadas às demais relacionadas com os diferentes graus de cristalinidade possíveis conferem ao PET um conjunto de propriedades que o tornam insubstituível para o uso como embalagem de alimentos; seja em filmes, bandejas e frascos, principalmente para bebidas carbonatadas [45]. Soma-se isto ao custo relativamente baixo. O PET assim como os demais poliésteres em geral, é caracterizado pela excelente resistência a uma variedade de produtos químicos, incluindo hidrocarbonetos alifáticos, gasolina, óleos, gorduras, alcoóis, glicóis, éteres, ésteres de alta massa molar, cetonas, ácidos e bases diluídos, detergentes e a maioria de soluções aquosas de sais.

As aplicações do PET continuam a crescer em razão da sua facilidade de utilização e das suas excelentes propriedades físicas e químicas. Além do seu emprego no grande mercado de bebidas carbonatadas, o PET vem sendo utilizado como embalagem para

vinho, cerveja, sucos de fruta, óleo comestível, água mineral, café solúvel, iogurte, molho para saladas, refeições prontas, isotônicos, uísques, vodcas, licores, entre outras bebidas alcoólicas. O PET é também muito utilizado em embalagens para cosméticos finos e para produtos químicos. Neste caso, é comum o uso de PET reciclado para reduzir o preço final da embalagem. Entre outras aplicações na área médica como frascos soprados para envase, pode-se destacar a utilização deste material como acessórios de equipamentos para ginástica, cartões de crédito, máscaras protetoras e substratos para equipamentos de comunicação visual [46].

2.6.2 Policloreto de Vinila (PVC)

O PVC é o mais versátil entre os plásticos. Devido à necessidade dessa resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamentos de sangue e plasma sanguíneo. A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado entre outros processos de transformação. Uma vez que a resina de PVC é atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos e acessórios médico-hospitalares, tais como mangueiras para sorologia e cateteres.

O PVC é obtido através da polimerização, isto é, por uma reação química, o etileno e o cloro combinam-se formando o dicloreto de etileno, que por sua vez é transformado em um gás chamado VCM (do inglês, *Vinyl Chloride Monomer*, em português cloreto de vinila). O passo final é a polimerização, que converte o monômero num polímero de vinil, que é o PVC. Sua estrutura química está representada na figura 2.6.2.1.

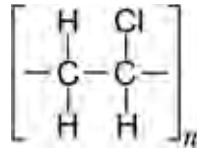


Figura 2.6.2.1: Estrutura química do PVC.

O PVC é caracterizado como um material de aplicações de longo ciclo de vida, ou seja, aplicações onde o tempo de vida útil do produto antes de seu descarte para o meio ambiente é bastante longo, por exemplo, mais de 20 anos. Devido a suas características, fica evidente que o PVC é matéria-prima do desenvolvimento sustentável, tanto por sua versatilidade quanto pelos segmentos de mercado nos quais participa, notadamente, aqueles ligados diretamente à construção civil, o que torna relevante científica e socialmente qualquer projeto de pesquisa cujo tema seja esse material tão especial. [47]. Além disso, o PVC tem sido alvo de estudo em diversas áreas em razão do seu alto potencial reciclável.

2.7. Efeito do plasma sobre polímeros convencionais

À medida que um íon energético penetra no material, ele transfere energia para a estrutura do polímero através dos mecanismos de freamento eletrônico e freamento nuclear. Pelo freamento eletrônico, o íon transfere energia para estrutura do polímero suficiente para desencadear processos de excitações, ionizações, vibrações e quebras de ligações. As quebras de ligações geralmente ocorrem em grupos laterais, liberando espécies químicas da estrutura, tais como H, N, O, CO, CH_x [48]. Os radicais livres e ligações pendentes deixados na estrutura tendem a se reorganizar de forma a minimizar sua concentração. Esta reorganização pode resultar em ligações de carbono insaturadas duplas (C=C) e triplas (C≡C), ou processos de entrelaçamento ou reticulação via ligações covalentes quando os radicais criados estiverem em cadeias adjacentes. Estes processos de recombinação de radicais estão esquematizados na figura 2.7.1.

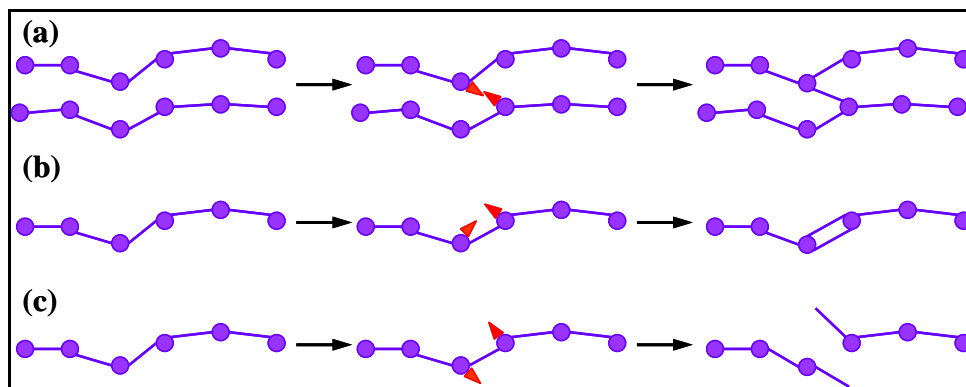


Figura 2.7.1: Representação esquemática dos processos de (a) entrelaçamento, (b) insaturação e (c) degradação da cadeia.

Quando os íons sofrem freamento nuclear, os deslocamentos dos átomos ou segmentos moleculares promovem a degradação da cadeia polimérica, como esquematizado na figura 2.7.1.c. Isto resulta em produtos com baixo peso molecular ou mesmo produtos voláteis.

Estes três processos causam modificações irreversíveis na estrutura do polímero tratado e conseqüentemente em suas propriedades físico-químicas superficiais [49]. Eles ocorrem simultaneamente, sendo, porém um deles mais predominante, de acordo com os parâmetros da implantação (dose, massa e energia dos íons) e da estrutura do polímero tratado.

Em termos das propriedades mecânicas superficiais, o mecanismo de freamento eletrônico é considerado o mais importante, uma vez que é responsável pelos processos de entrelaçamento das cadeias poliméricas [50]. Por sua vez, o processo de entrelaçamento fortalece as ligações químicas entre as cadeias poliméricas adjacentes e cria pontos de ancoramento. Isto reduz o movimento das cadeias poliméricas e aumenta a estabilidade dimensional das mesmas. Conseqüentemente, a rigidez mecânica bem como as demais propriedades a ela relacionadas, como a dureza, o módulo elástico e resistência ao desgaste aumentam [51].

Por outro lado, o aumento da densidade de entrelaçamento também resulta no aumento dos pesos moleculares, entretanto, diminui a dinâmica das cadeias poliméricas.

Dessa forma, tal processo também está diretamente relacionado com a molhabilidade superficial do material tratado [52]. Além disso, as alterações na estrutura química também podem causar a modificação das propriedades elétricas e ópticas exibidas pelo material [53].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O tratamento a plasma dos substratos poliméricos bem como a caracterização experimental foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) do Campus Experimental de Sorocaba / UNESP. Em seguida, encontra-se uma descrição da metodologia empregada nesse trabalho.

3.1. Preparação dos Substratos de PET e PVC

Inicialmente as amostras de PET provenientes de garrafas de coca-cola (parte externa), PVC branco e PVC semitransparente cedido pela empresa Braskem com dimensões de 1,0 por 2,5 cm e 3 mm de espessura, foram submetidas à limpeza para remoção de impurezas. As amostras de PVC e PET foram lavadas primeiramente em uma cuba ultrassônica (ULTRASONIC CLEAR CBU-100) com água destilada. A seguir foram lavadas com detergente em pó (DET LIMP S32) diluído em água para a retirada de resíduos orgânicos. Por fim, as amostras foram imersas em banho ultrassônico contendo álcool isopropílico. Em cada uma das etapas as amostras permaneceram na cuba ultrassônica por 15 min. Terminando o processo de lavagem as amostras foram secas individualmente utilizando um soprador térmico (HL 1500 Steinel).

3.2. Tratamento a Plasma

Os tratamentos apresentados neste trabalho, bem como os filmes finos obtidos foram depositados a partir do sistema ilustrado na figura 3.2.1. O reator, confeccionado a partir de aço inoxidável, com 21,5 cm de diâmetro e 24,0 cm de altura, é equipado com uma bomba mecânica (marca Edwards, modelo E2M18) de $18 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de vazão. O monitoramento da pressão é realizado por um medidor Pirani (marca Edwards, modelo RS 232) e por um sensor de pressão absoluta, do tipo *membrana capacitiva* (marca Edwards, modelo Barocel 600) para o ajuste da pressão de trabalho. Os gases são introduzidos no reator através de tubos de nylon, passando por válvulas agulhas (marca Edwards, modelo LV-10k).

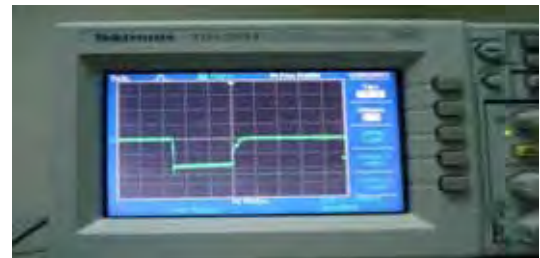
O plasma foi excitado por radiofrequência (13,56 MHz) através de uma fonte (marca Tokyo Hy – Power, modelo MB-300) acoplada a um casador de impedância (marca Tokyo Hy – Power, modelo MB-300). Neste sistema, a deposição de filmes pode ocorrer excitando-se o plasma pelo eletrodo inferior e mantendo-se o eletrodo superior aterrado sendo que o eletrodo inferior é utilizado como porta-amostras (IP). Outra configuração é obtida quando é invertida essa polarização, isto é, aterrando-se o eletrodo inferior e excitando-se o plasma pelo eletrodo superior (PECVD). Nestas duas configurações, a deposição ocorre mediante bombardeamento iônico de baixa energia, entretanto, por IP, o bombardeamento iônico se dá efetivamente por elétrons e íons, enquanto no sistema PECVD, o bombardeamento ocorre principalmente por colisões entre elétrons. Uma terceira configuração possível é aquela na qual a excitação do plasma pela radiofrequência é aplicada ao eletrodo superior, aterrando-se as paredes do reator enquanto pulsos de alta tensão negativa são aplicados ao porta-amostra. Os pulsos negativos são gerados por uma fonte de alta tensão modelo RUP-6-20 GBS (marca Elektronik GmbH), regulável de 0 a 20 kV. Nesse caso, a deposição ocorre mediante o bombardeamento iônico com alta energia. As três configurações são esquematizadas na figura 3.2.2.



(a)

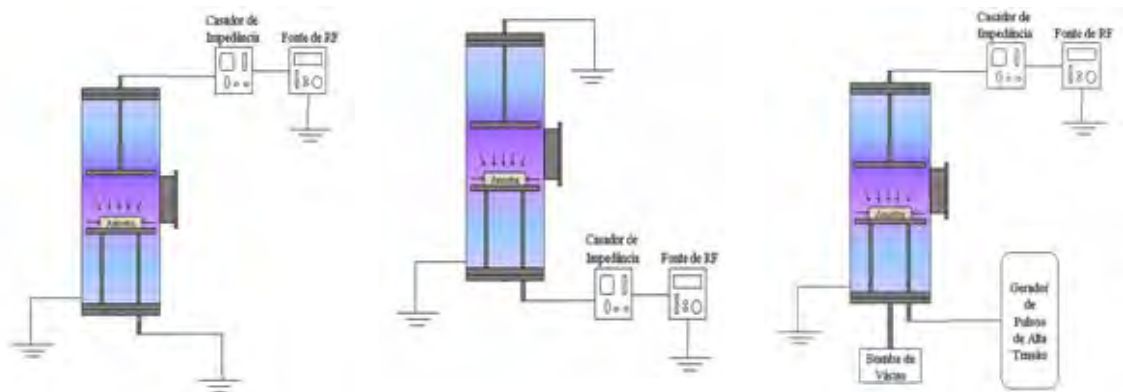


(b)



(c)

Figura 3.2.1: (a) Fotografia do sistema de deposição/tratamento a plasma utilizado nos experimentos; (1) câmara cilíndrica de aço inox (2) bomba de vácuo (3) válvulas agulha (4) medidor de pressão (5) fonte de radiofreqüência. (b) fotografia da fonte de pulsos de alta-tensão (c) fotografia do pulso de alta tensão utilizado nesse trabalho.



(a)

(b)

(c)

Figura 3.2.2.: configurações de polarização elétrica utilizadas neste trabalho (a) técnica de PECVD, (b) técnica de IP e (c) técnica de IIIP ou IIDIP.

3.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho

A técnica é baseada na interação de um feixe de radiação infravermelha de comprimento de onda de 2,5 a 25 μm , ou números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com a amostra. Esse intervalo abrange as freqüências de vibração da maioria das ligações químicas. Esta técnica permite a identificação da estrutura molecular dos compostos químicos. Ao atravessar o material, energia é absorvida do feixe causando movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas que o constituem. A energia absorvida do feixe promove a molécula para níveis vibracionais e rotacionais de maior energia, fazendo com que a intensidade do feixe transmitido seja menor que a do incidente para o respectivo comprimento de onda. Tal fenômeno ocorre, todavia, somente para as moléculas que apresentam variação em seu momento de dipolo elétrico durante as oscilações. Espécies homonucleares, tais como O_2 , N_2 e Cl_2 não são detectadas por não apresentarem variações de momento de dipolo durante a oscilação [54]. As ligações químicas possuem freqüências de vibração específicas correspondentes aos níveis de energia vibracionais dos compostos. Tais freqüências dependem da geometria molecular e da massa dos átomos. Uma amostra colocada em um espectrômetro infravermelho e exposta a diferentes comprimentos de onda absorve luz quando a radiação incidente corresponde à energia de ligação de uma dada ligação. As freqüências de ressonância podem ser relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada extremidade dela. Existem dois modos de vibração que envolve a variação nas distâncias interatômicas, o estiramento, e outro em que ocorre a modificação dos ângulos entre ligações ou entre ligações e um plano de referência. Este último caso é conhecido como deformação angular [55]. Na prática, a identificação das ligações moleculares é realizada a partir da comparação das freqüências absorvidas com freqüências tabeladas [56]. A figura 3.3.1 ilustra os modos vibracionais simétricos e assimétricos de grupos AB_2 .

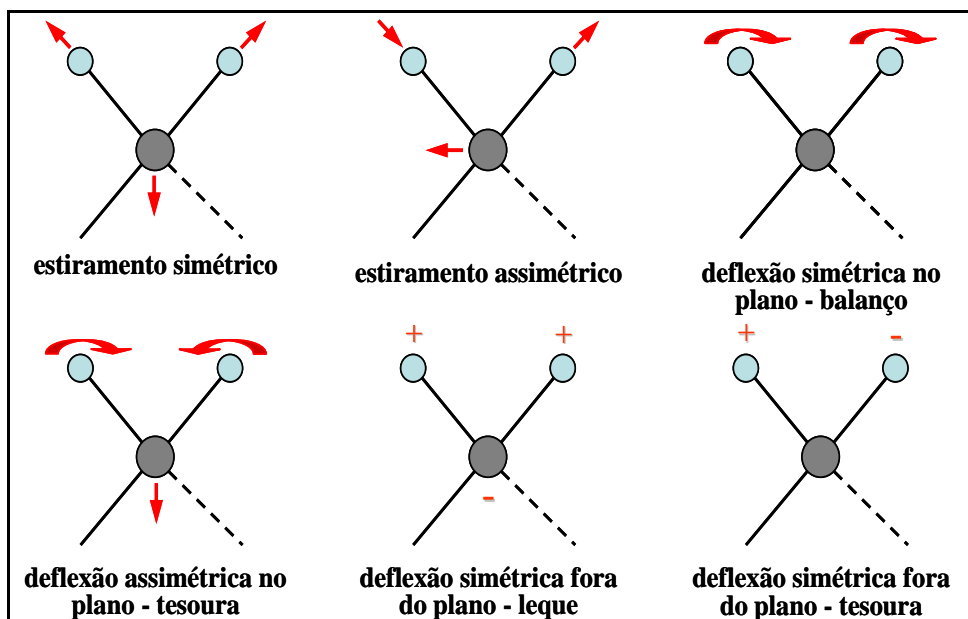


Figura 3.3.1: Esquema dos modos vibracionais simétricos e assimétricos de moléculas de grupos AB_2 . Os sinais (+) e (-) indicam o movimento perpendicular ao plano da página.

O instrumento utilizado na espectroscopia na região do infravermelho, conforme observado na figura 3.3.2, foi um espectrômetro Jasco 410 com divisor de feixes de KBr com resolução em números de onda de $0,9\text{ cm}^{-1}$ e faixa espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Para as medidas de Infravermelho realizadas nos substratos poliméricos, foi utilizado o acessório ATR (refletância total atenuada), de acordo com o manual do fabricante do instrumento.



Figura 3.3.2: Fotografia do espectrômetro infravermelho modelo Jasco FTIR-410 utilizado para caracterizar a estrutura química dos substratos poliméricos.

3.4. Ângulo de Contato

Quando uma gota de um determinado líquido entra em contato com a superfície de um sólido, ela pode se espalhar, indicando que o sólido é receptivo àquele líquido, ou pode formar uma gota quase esférica, resultado da baixa afinidade entre o sólido e o líquido. Esta propriedade é chamada de molhabilidade e é essencial na definição de uma série de propriedades de superfície, como lubrificação, crescimento celular, corrosão e adesão de camadas.

Qualitativamente, pode-se determinar a receptividade de uma superfície a um dado líquido, depositando-se uma gota sobre ela e analisando se houve espalhamento ou não da gota. Todavia, resultados quantitativos podem ser obtidos através de medidas do ângulo de contato [43]. O ângulo de contato, θ , é definido pela intersecção da reta tangente à gota com aquela que define a superfície da amostra, conforme esquematicamente ilustrado na figura 3.4.1 em três situações distintas. Quando o líquido se espalha sobre a superfície, indicando que há afinidade entre a gota e a superfície do substrato, têm-se ângulos menores que 90° . Entretanto, quando valores de ângulos de contato são maiores que 90° , pode-se dizer que não houve afinidade entre a gota e a superfície do substrato. Uma situação intermediária pode ocorrer caracterizando-se a superfície como parcialmente hidrofílica ou parcialmente hidrofóbica. Portanto, pode-se obter um parâmetro quantitativo acerca da interação líquido-sólido e então inferir sobre as propriedades de superfície.

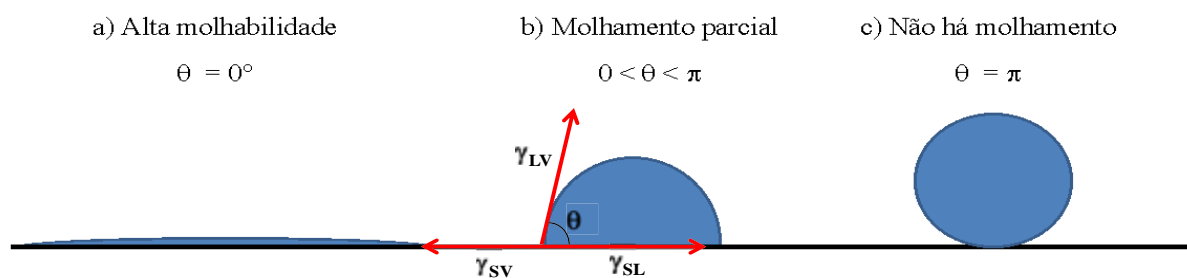


Figura 3.4.1: Ilustração do ângulo de contato de uma superfície com (a) alta molhabilidade, (b) molhabilidade parcial e (c) baixa molhabilidade.

O ângulo de contato formado pela interação da gota com a superfície entra em equilíbrio quando a soma das forças é igual a zero. Esta inter-relação do estado de equilíbrio é descrita pela Equação de Young

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

sendo γ_{SV} a tensão superficial na interface sólido-vapor, γ_{SL} a tensão superficial na interface sólido-líquido e γ_{LV} a tensão superficial na interface líquido-vapor, e θ é o ângulo formado entre a gota e a superfície.

O formato adquirido pela gota depende essencialmente da presença ou ausência de forças eletrostáticas entre moléculas do líquido e da superfície. Quando a superfície é constituída por grupos polares (dipolos) e um líquido também polar é depositado sobre ela, forças eletrostáticas tais como ligações de hidrogênio atuam, atraindo as moléculas do líquido e espalhando a gota. Neste caso, θ é tão menor quanto maiores as forças de atração. Por outro lado, quando a concentração de grupos polares é baixa, as forças coesivas entre as moléculas do líquido não são vencidas pelas exercidas pela superfície e a gota mantém a forma esférica. Então, quanto maior θ , mais predominante é este efeito.

Como as forças entre o líquido e a superfície dependem da área de interação, outro fator que afeta o comportamento hidrofílico/hidrofóbico é a topografia da superfície. A variação da rugosidade ou da micro-porosidade implica em alteração da área de contato entre o líquido e a superfície e, conseqüentemente, das forças atuando entre os materiais. Dessa forma, modificações nas propriedades termodinâmicas de superfície do material podem ser obtidas alterando-se a topografia superficial e/ou a concentração dos grupos polares. Estas modificações são em sua essência devidas ao mesmo processo: variação na intensidade das interações entre moléculas do líquido e da superfície. [57].

Para a realização destes ensaios, foi empregado um goniômetro da marca *Ramé Hart* modelo 100-00 e o programa RHI 2001 *Imaging*, disponibilizado pelo fabricante do goniômetro. A figura 3.4.2 ilustra a foto do instrumento utilizado para as medidas de ângulo de contato.



Figura 3.4.2: Foto do goniômetro modelo Ramé-Hart 100-00 utilizado para as medidas de ângulo de contato.

As medidas de molhabilidade deste trabalho foram conduzidas em amostras depositadas sobre os polímeros utilizando-se água deionizada como líquido de prova. Três gotas de água foram depositadas sobre diferentes pontos da amostra e o ângulo de contato foi medido por 10 vezes em cada lado da gota. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética dos 10 valores obtidos para cada gota depositada sobre a amostra, seguidos de seus respectivos desvios padrão.

3.5. Espectroscopia óptica no UV-visível

A espectroscopia óptica é uma técnica capaz de determinar as características de filmes finos, tais como espessura e constantes ópticas, pela sua interação com a luz. As constantes ópticas descrevem como a luz é refletida ou se propaga através de um material. As técnicas ópticas são métodos eficazes para a análise de filmes finos, pois são precisas, não destrutivas e requerem pouca ou nenhuma preparação da amostra. Medidas ópticas podem ser realizadas através de transmitância ou refletância [58]. Espectros de refletância medem a quantidade de luz refletida por um filme fino em função do comprimento de onda, com a incidência da luz perpendicular a amostra. No espectro de transmitância, as constantes ópticas e a espessura são determinadas através da análise da luz transmitida através da amostra.

As constantes ópticas n e k descrevem como a luz se propaga através do material. O campo eletromagnético, que descreve a intensidade da luz através de um material é dado pela Equação 2:

$$E = A \cos\left(n \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \exp\left(-k \frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (2)$$

onde A é a amplitude da onda eletromagnética, x é a distância percorrida pela luz, λ é o comprimento de onda, n é o índice de refração e k é o coeficiente de extinção que é a medida de como a luz é absorvida em um material.

O índice de refração, n , de um material é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo, c , e a velocidade da luz no meio, v , conforme a Equação 3.

$$n = \frac{c}{v} \quad (3)$$

Segundo o trabalho de Torres *et al* [59] a transmissão de luz (T) através de uma amostra, conforme ilustrado pela Figura 3.5.1, pode ser calculada usando a Equação 4, considerando que, T_0 é a intensidade da luz incidente.

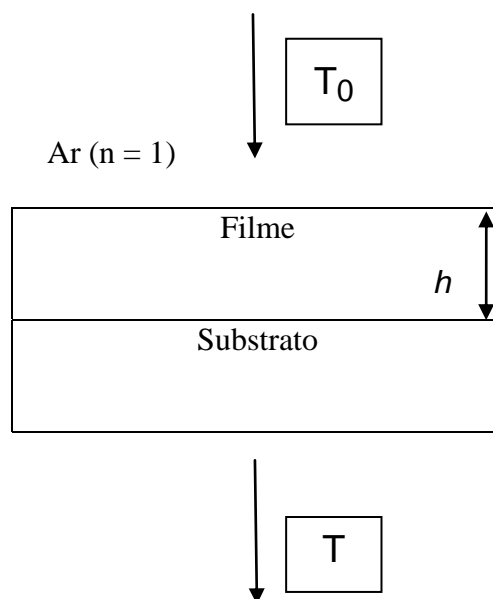


Figura 3.5.1: Interação da luz com a amostra.

$$T/T_0 = \frac{A \exp(kh)}{B \exp(2kh) + C \exp(kh) + D} \quad (4)$$

onde h é a espessura do filme depositado e A, B, C e D são constantes relacionadas com o índice de refração do ar, do filme fino e do substrato.

As propriedades ópticas dos polímeros transparentes foram avaliadas por meio de um espectrômetro óptico (Lambda 750 da Perkin Elmer). Este equipamento permite a detecção na faixa espectral de 190 a 3300 nm com resolução de 0,17 nm por pixel na região do azul 0,2 nm por pixel na região do vermelho. A figura 3.5.2 ilustra a foto deste instrumento.



Figura. 3.5.2: Fotografia do espectrômetro uv-vis-NIR modelo Lambda 750 da marca Perkin Elmer utilizado nas medidas de transmitância óptica.

Inicialmente, foi obtido um espectro de referência (amostras virgens), utilizando-se somente o substrato (sem o filme depositado), posicionado no centro da plataforma, e o espectro foi obtido através do software da Perkin Elmer. Posteriormente, o filme depositado sobre o substrato, foi posicionado no centro da plataforma e, através do software, o espectro de transmitância do filme foi obtido.

3.6. AFM e Morfologia Superficial

A microscopia de força atômica (AFM) possibilita o estudo das superfícies de sólidos com resolução nanométrica, além de propiciar a obtenção de dados adicionais, como força

magnética, força elétrica, rugosidade e dados tribológicos. O uso dessa técnica para o estudo de polímeros tem se difundido muito, uma vez que o custo e a manutenção do equipamento é bem inferior ao dos microscópios eletrônicos modernos, além de permitir obter novas informações sobre a superfície de polímeros, tais como, morfologia, distribuição de fases em blendas e compósitos, conformação de cadeias poliméricas, rugosidade superficial, entre outras aplicações. A figura 3.6.1 ilustra o funcionamento do microscópio de força atômica.

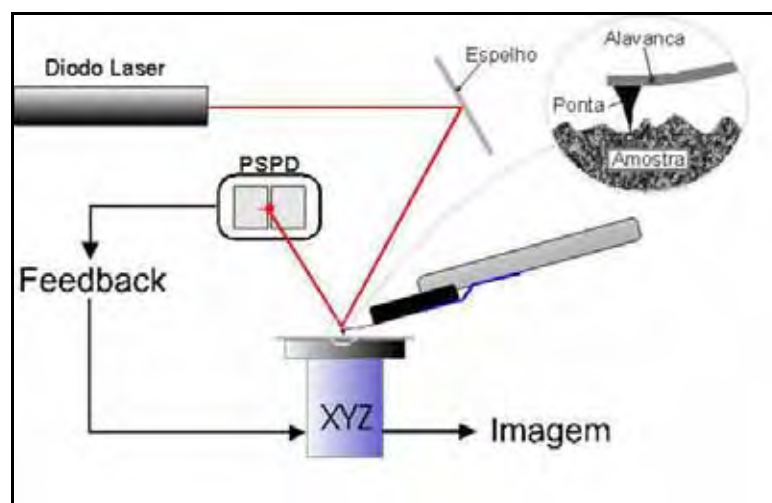


Figura 3.6.1: Esquema de aquisição de imagens através do microscópio de força atômica.

O microscópio de força atômica trabalha de forma semelhante às agulhas dos antigos toca-discos. No lugar da agulha, encontra-se uma alavanca, que consiste de uma haste flexível em cuja parte inferior há uma ponta com dimensão de alguns micrometros. Para percorrer a amostra de forma a obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três dimensões (xyz), com precisão de angstroms (\AA). Durante esta varredura, emprega-se também um sistema de alinhamento com feixe de laser, que incide sobre a alavanca e reflete em um sensor de quatro quadrantes. O sensor fornece informações de deflexão para o sistema de realimentação e controle, que corrige a posição da alavanca de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura, e permitir a obtenção da imagem. Durante a varredura, forças de atração ou repulsão que variam em função da distância entre a ponta e

a amostra podem atuar. As forças de atração podem ter origem em diversos fatores físicos, como a capilaridade e a interação de Van der Waals. A imagem obtida na AFM é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma da ponta da alavanca [60]. A figura 3.6.2 ilustra a foto do microscópio de força atômica utilizado para caracterização topográfica.



Figura 3.6.2: Fotografia do microscópio de força atômica modelo XE-100 da marca Park Systems (Processo FAPESP 2008/53311-5) utilizado para analisar a topografia das amostras.

A partir dos valores da matriz de alturas pode-se gerar a imagem topográfica da amostra analisada. As dimensões laterais dessa imagem podem variar da escala atômica até centenas de micrometros e é limitada pela amplitude de varredura lateral do *scanner* empregado. Com a matriz de alturas também se pode calcular a rugosidade superficial de uma área parcial ou total da imagem da AFM adquirida. A rugosidade RMS (R_{rms}) é o desvio padrão do valor da altura em cada ponto (h_i) em relação a altura média (\bar{h}) dentro de uma dada área e é dada matematicamente por

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_i - \bar{h}}^2 \quad (5)$$

3.7. Taxa de Deposição e Medidas de Espessura

Medidas de espessura ex-situ de filmes finos podem ser obtidas comumente através de um equipamento denominado perfilômetro através de um degrau formado no filme depositado.

Neste equipamento, uma ponta de diamante (de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$) se desloca horizontalmente sobre a superfície. Ao encontrar um obstáculo, a agulha percorre uma distância vertical igual à amplitude do obstáculo. Sinais elétricos proporcionais ao comprimento do degrau são captados por um detector acoplado à ponta, e, por conseguinte, este sinal analógico é convertido para o formato digital e processado pelo computador na forma de perfil vertical, que contém o comprimento do deslocamento vertical e horizontal. O sinal digital resultante é analisado por um computador que fornece o valor da espessura. A figura 3.7.1 ilustra a foto do perfilômetro que foi utilizado para determinar a espessura dos filmes de SF_6 /Isopropanol e N_2 /Isopropanol polimerizados a plasma.

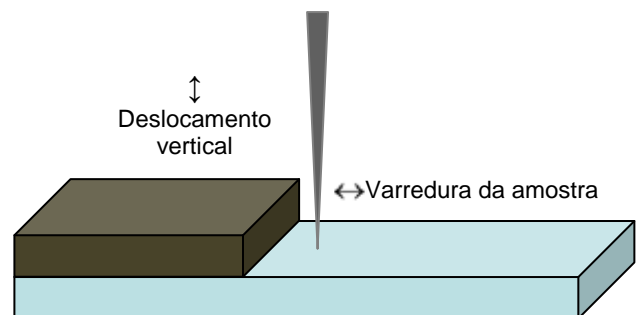
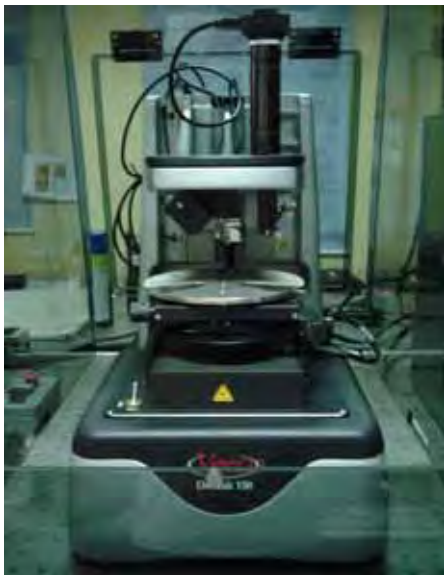


Figura 3.7.1: (a) Fotografia do perfilômetro modelo Dektak 150 da marca Veeco utilizado para medir espessuras dos filmes; (b) Representação esquemática da medida de espessura por perfilometria.

Este instrumento possui capacidade de medir espessuras a partir de $100\ \text{Å}$. Para a realização das medidas, os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro contendo uma

máscara sobre metade de sua superfície. O mascaramento foi realizado com fita de Kapton, especialmente indicadas para processos em baixa pressão, como os processos a plasma. Após a deposição dos filmes, a fita de Kapton foi retirada, e, então, um degrau entre a região mascarada e a região exposta ao plasma foi formada. Para cada amostra foram realizadas 10 medidas de espessura em diferentes regiões do degrau, e o resultado apresentado, constitui a média aritmética destes valores acompanhada de seus respectivos desvios padrão.

De forma complementar foram realizadas medidas da taxa de crescimento dos filmes finos por meio da técnica de microbalança de quartzo. No final da década de 50, Sauerbrey [61] propôs o uso de cristais piezelétricos de quartzo, então utilizados em circuitos eletrônicos osciladores, como microbalanças. Ele notou que a queda de frequência era, até certo ponto, linear com a massa depositada sobre as superfícies do cristal e estabeleceu uma equação que permitia inferir a massa do depósito:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (6)$$

onde Δf é a variação da frequência, Δm é a variação de massa por unidade de área sobre as superfícies dos eletrodos e C_f é o fator de proporcionalidade ou sensibilidade.

A equação de Sauerbrey pode ser empregada para calcular tanto a massa quanto a espessura de filmes depositados por processos em ambiente de vácuo [62-68]. Neste caso, a suposição básica é que a mudança incremental na massa do filme em deposição é tratada como se fosse realmente uma continuação da espessura do substrato de quartzo. O filme fino é considerado rígido e fino o suficiente para não experimentar quaisquer forças de cisalhamento durante a vibração. Conseqüentemente, o fator de proporcionalidade, C_f , é uma propriedade fundamental do cristal de quartzo e não considera quaisquer propriedades do filme fino (ou seja, é somente dependente das propriedades elástico-acústicas do quartzo). Em termos matemáticos, C_f pode ser expresso da seguinte forma:

$$C_f = \frac{2n}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} f_0^2 \quad (7)$$

onde n é o número do harmônico que o cristal é excitado, f_0 é a frequência de ressonância do modo fundamental do cristal de quartzo em Hz, ρ_q é a densidade do quartzo que vale 2.648 g cm^{-3} e μ_q é o módulo de cisalhamento do quartzo que vale $2.947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$.

A dependência da frequência com a massa depositada por unidade de área enfatiza o fato de que, em certos limites, o fator de sensibilidade é independente da geometria do eletrodo. Portanto, em princípio, a microbalança de quartzo é um sensor de massa que não requer calibração para esta aplicação. Esta possibilidade de calcular cargas de massa através de primeiros princípios é certamente uma qualidade atraente nesses dispositivos. A espessura dos filmes finos é, como em nosso caso, a propriedade de interesse em deposições de filmes finos em fase gasosa. Se a massa é considerada uniforme, a espessura do filme fino (t_f) é calculada dividindo a massa por unidade de área (equação de Sauerbrey) pela densidade do material. Em termos matemáticos:

$$t_f = \frac{\Delta m}{\rho_f} \quad (8)$$

onde ρ_f é a densidade do filme em g/cm^3 , Δm é a mudança na massa por unidade de área em g/cm^2 (calculada através da equação de Sauerbrey) e t_f é a espessura do filme em cm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Propriedades Físico-Químicas do PET e PVC

Observa-se pela figura 4.1.1, um espectro de infravermelho típico do PET virgem com as principais atribuições [69]. O acessório ATR (traduzido do inglês como *Refletância Total Atenuada*) foi utilizado em razão da profundidade de penetração do feixe incidido na amostra ser da ordem de 2 μm , o que permite maior sensibilidade na análise superficial. Além disso, as amostras dos polímeros investigados têm espessura da ordem de milímetros, portanto, nenhuma detecção poderia ser observada pelo modo de transmissão [70].

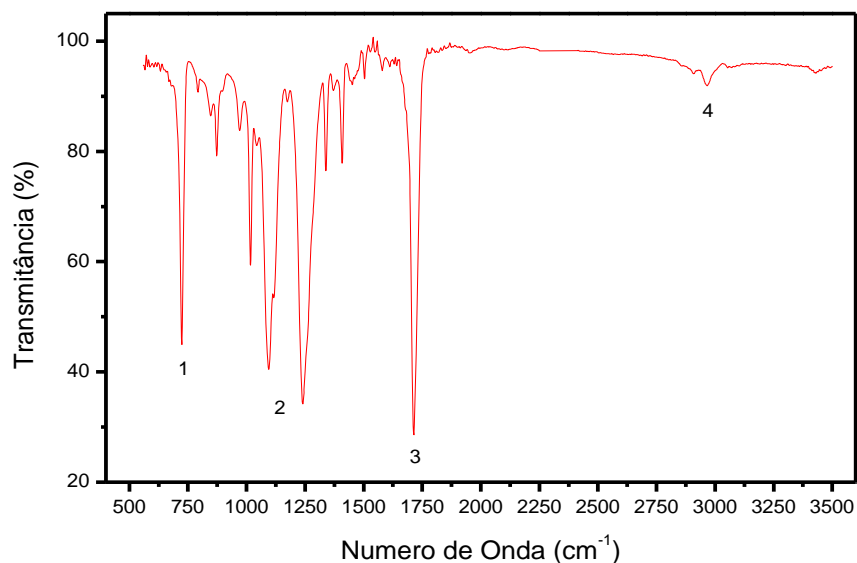


Figura 4.1.1: Espectro de absorção no infravermelho por ATR em substrato de PET virgem.

A tabela 2 apresenta as bandas identificadoras do PET virgem, e suas atribuições relativas às ligações químicas das espécies moleculares presentes na amostra.

Tabela 2: Bandas de absorção no infravermelho do PET virgem.

Identificação	Absorção (cm ⁻¹)	Ligação	Atribuição
1	730	Anel aromático -carbonila	Substituição “para” do anel aromático conjugado com a carbonila
2	1050 e 1290	éster (C-O)	Estiramento
3	1715	Carbonila de ésteres- saturados	Estiramento
4	3000	(C-H)	Estiramento

Já a figura 4.1.2, mostra um espectro típico do PVC virgem com suas principais atribuições [71, 72].

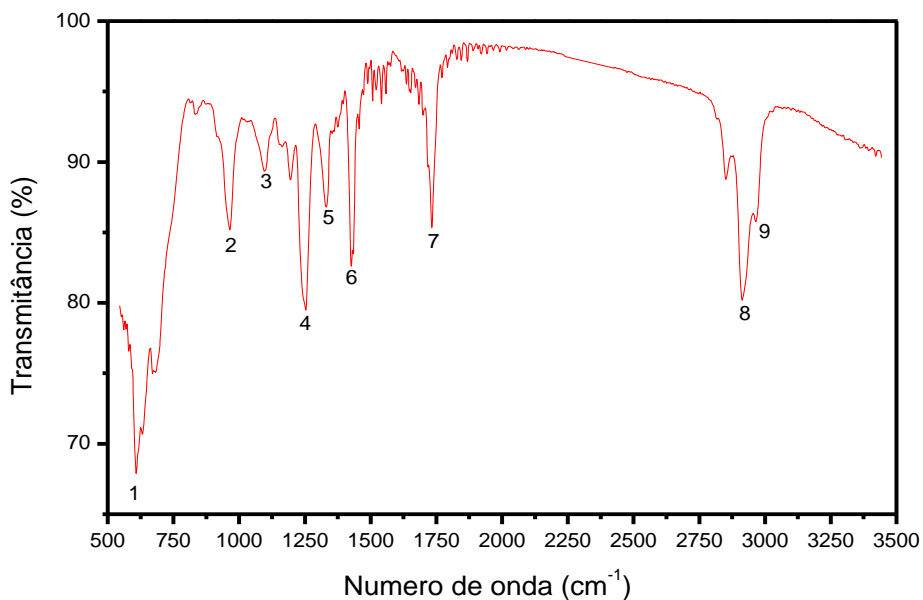


Figura 4.1.2: Espectro de absorção no infravermelho por ATR em substrato de PVC virgem.

A tabela 3 apresenta as bandas identificadoras do PVC virgem, e suas atribuições relativas às ligações químicas das espécies moleculares presentes na amostra.

Tabela 3: Bandas de absorção no infravermelho do PVC virgem.

Identificação	Absorção (cm ⁻¹)	Ligação	Atribuição
1	Entre 625 e 695	(C-Cl)	Deformação axial
2	964	CH ₂	Rotação
3	1097	(C-C)	Estiramento
4	1253	CH ₂ -Cl	Angular simétrica fora do plano
5	1330	(C-H) do CHCl	Deformação
6	1435	(C-H)	Deformação
7	1732	(C=O)	Estiramento
8	2900	(C-H)	Deformação axial
9	2965	(C-H) do CHCl	Estiramento

As tabelas 4, 5, 6 e 7 apresentam as medidas de ângulo de contato dos substratos PET coca-cola, PVC, PVC Braskem e PET transparência, sem tratamento a plasma. Para tanto, foram depositados três gotas em diferentes locais da amostras. Além disso, foram selecionados aleatoriamente, cinco amostras de cada material, e assim, foi determinado o ângulo de contato médio seguido de seus respectivos desvios padrão.

Tabela 4: Valores de ângulo de contato do substrato PET coca-cola.

Amostra	Gota	Ângulo de contato médio	Desvio padrão
1	1	72,7	0,6
1	2	71,7	1,2
1	3	70,7	0,1
2	1	56,9	1,7
2	3	61,7	0,2
3	1	59,8	0,1
3	2	59,5	0,1
3	3	64,3	0,2
4	1	67,8	0,1
4	2	65,5	1,0
4	3	65,6	0,1

5	1	68,7	1,6
5	2	66,5	0,8
5	3	68,8	0,3

Tabela 5: Valores de ângulo de contato do substrato PVC.

Amostra	Gota	Ângulo de contato médio	Desvio padrão
1	1	73,8	0,3
1	2	71,7	0,5
1	3	72,9	0,5
2	1	70,6	0,6
2	2	77,5	0,2
2	3	71,5	0,5
3	1	69,9	0,3
3	2	69,8	0,4
3	3	69,7	0,4
4	1	69,2	0,4
4	2	67,1	0,3
4	3	68,6	0,3
5	1	78,1	0,4
5	2	68,6	0,4
5	3	60,5	0,8

Tabela 6: Valores de ângulo de contato do substrato PVC Braskem.

Amostra	Gota	Ângulo de contato médio	Desvio padrão
1	1	68,6	0,5
1	2	66,8	0,1
1	3	64,0	0,5
2	1	72,0	0,3
2	2	71,1	0,2
2	3	72,0	0,6
3	1	71,9	0,1
3	2	69,0	0,5
3	3	71,5	0,2

4	1	72,0	0,2
4	2	72,8	0,5
4	3	71,4	0,1
5	1	73,6	0,2
5	2	71,7	0,2
5	3	72,0	0,2

Tabela 7: Valores de ângulo de contato do substrato PET transparência.

Amostra	Gota	Ângulo de contato médio	Desvio padrão
1	1	49,0	0,2
1	2	49,5	0,1
1	3	47,5	0,1
2	1	51,3	0,3
2	2	52,3	0,1
2	3	52,8	0,3
3	1	52,3	0,2
3	2	49,8	0,2
3	3	54,9	0,4
4	1	54,8	0,3
4	2	54,1	0,3
4	3	56,0	0,1
5	1	60,0	0,5
5	2	59,4	0,8
5	3	53,8	0,2

De acordo com os valores de ângulo de contato calculado nas tabelas 4, 5, 6 e 7 obtém-se a tabela 8, com os valores médios calculado de ângulo de contato das cinco amostras analisadas para cada substrato com os respectivos desvios padrão. Os valores de ângulo de contato representam a média aritmética de 10 valores calculados pelo software do goniômetro.

Tabela 8: Valor médio calculado de ângulo de contato para os substratos virgens utilizados nesse trabalho.

Substrato sem tratamento a plasma	Valor médio calculado (°)
PET coca-cola	65,7 ± 4,8
PVC	70,6 ± 4,2
PVC Braskem	70,7 ± 2,5
Transparência (PET)	53,2 ± 3,6

A seguir encontram-se os espectros de transmitância óptica dos substratos virgens PET, transparência, PVC da Braskem e vidro na faixa espectral de 190 nm a 3300 nm.

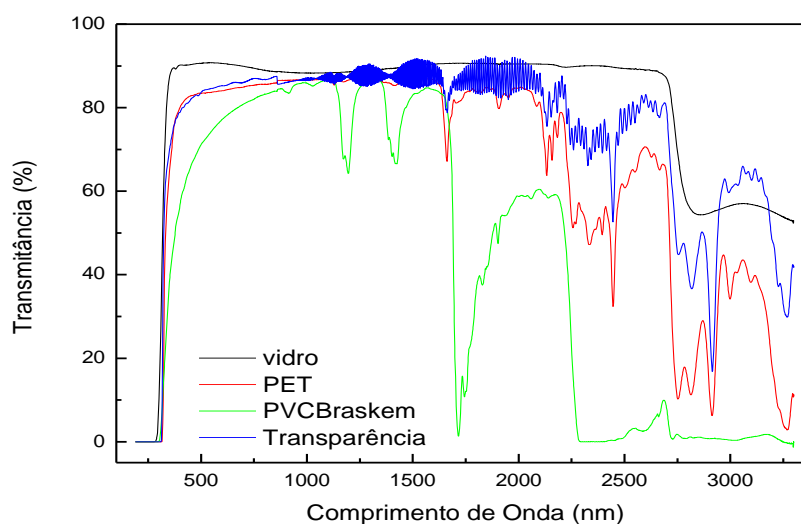


Figura 4.1.3: Espectro de transmitância óptica do PET coca-cola, PET transparência, PVC Braskem e do substrato de vidro.

Como uma tendência geral, as curvas relativas aos espectros de transmitância óptica são relativamente constantes na região do espectro visível e, diminuem progressivamente na região do UV-vis. Há exceção do PVC da Braskem que apresenta uma transmitância óptica relativamente baixa aos demais substratos, e diminui gradativamente até a região do UV-vis.

A seguir apresentam-se as imagens de AFM (10 µm × 10 µm) de área dos substratos virgens PET e PVC comercial.

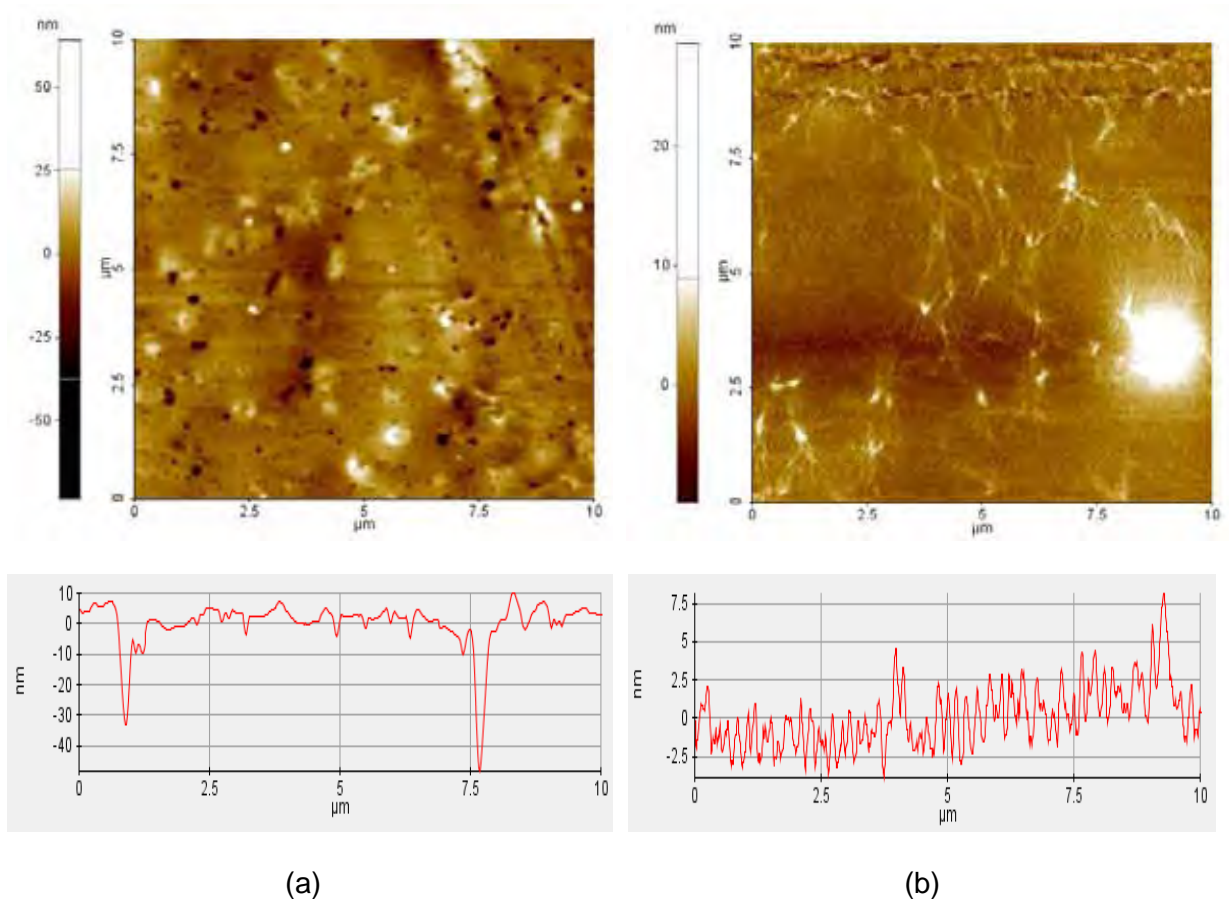


Figura 4.1.4: Imagens de AFM do PVC e do PET (a) rugosidade R_{rms} do PVC foi de 4,388 nm (b) rugosidade R_{rms} do PET foi de 1,793 nm, ambos em áreas de 10 μm x 10 μm.

De acordo com a figura 4.1.4 (a), observa-se para o PVC virgem, alta densidade de *pinholes*, devido à ausência de cadeias poliméricas nessas regiões. Observa-se pela escala que esses buracos possuem profundidade de até dezenas de nanômetros, representando pelo menos uma ordem de grandeza maior que a rugosidade média do PVC. A rugosidade R_{rms} foi de 4,388 nm.

De acordo com a figura 4.1.4 (b), observa-se a imagem por AFM do PET virgem, que por sua vez, se caracteriza pelo alinhamento das fibras. A rugosidade R_{rms} do PET foi de 1,793, ou seja, a superfície do PET virgem é mais lisa que a superfície do PVC virgem, além disso, a superfície do PET é isenta de *pinholes*.

4.2. Efeito do Tratamento a Plasma

4.2.1. Plasma de SF₆

Inicialmente, foi feita uma análise comparativa entre as técnicas de PECVD IP e IIIP, uma vez que, resultados parciais deste trabalho, indicaram que a técnica IP aumenta consideravelmente os valores de ângulos de contato das amostras de PET e PVC para potências de descarga de RF até 100 W. Por outro lado, a técnica de IIIP ocasiona uma diminuição nos valores de ângulo de contato a baixas potências da radiofrequência. Esta análise comparativa entre as diferentes técnicas de deposição a plasma foi feita submetendo-se amostras de PVC e PET tratadas por 5 min a uma pressão de 50 mtorr de SF₆. Nesta série, variou-se a potência de descarga elétrica da radiofrequência. Os parâmetros da implantação iônica foram 2400 V, 30 µs e 300 Hz.

Os gráficos das figuras 4.2.1.1 e 4.2.1.4 evidenciam os resultados dos tratamentos com plasmas de SF₆ para o PVC e para o PET respectivamente. Vale ressaltar que os valores de ângulo de contato do material virgem correspondem a 0 W de potência no eixo x para os gráficos em questão.

Vale salientar que, o tratamento por PECVD ocasionou curvas diferentes nos gráficos de ângulo de contato do PVC e do PET. Existe um *offset* entre os eletrodos que resulta na blindagem elétrica na região da bainha, no qual, níveis mais energéticos dos elétrons quando a radiofrequência é polarizada ao eletrodo inferior se torna mais eficiente, havendo, portanto, maior grau de interação entre o plasma e a superfície do substrato tratado, o que explica o maior aumento nos valores de ângulo de contato para o IP em relação ao plasma por PECVD.

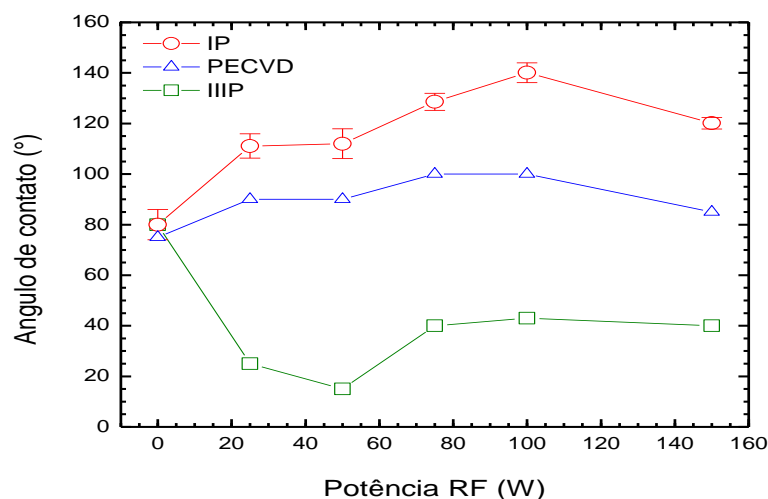


Figura 4.2.1.1: Ângulo de contato da água com o PVC em função da potência fornecida à descarga elétrica. O tempo de tratamento foi de 5 min e a pressão de SF₆ no reator foi de 50 mtorr. O valor de ângulo de contato para o PVC virgem apresentado nesse gráfico se difere do valor apresentado na tabela 9 em razão deste material ser proveniente de outro lote de fabricação.

Conclui-se que a técnica de deposição por IP provocou um aumento significativo nos valores de ângulo de contato enquanto a potência da RF foi variada de 25 W até 150 W. O maior ângulo de contato observado foi próximo a 140°.

O tratamento por imersão a plasma pode modificar não somente a composição química do material, mas também sua morfologia superficial. Entretanto, a morfologia superficial é um fator importante para a propriedade de molhabilidade de um material, uma vez que altera a área de contato entre o líquido e a superfície do sólido. Dessa forma, para se determinar a influência do bombardeamento iônico na topografia das amostras de PVC, elas foram analisadas por AFM. As figuras 4.2.1.2 (a) e 4.2.1.2 (b) mostram respectivamente, imagens de AFM (5µm x 5µm de área) da superfície do PVC sem tratamento e tratadas em plasmas de SF₆ a pressão de 50 mtorr por 5 min pela técnica de IP. Já as figuras 4.2.1.2 (c) e 4.2.1.2 (d) mostram imagens de AFM (5µm x 5µm de área) da superfície do PVC tratadas por IIIP a 50 W e a 100 W da RF, respectivamente.

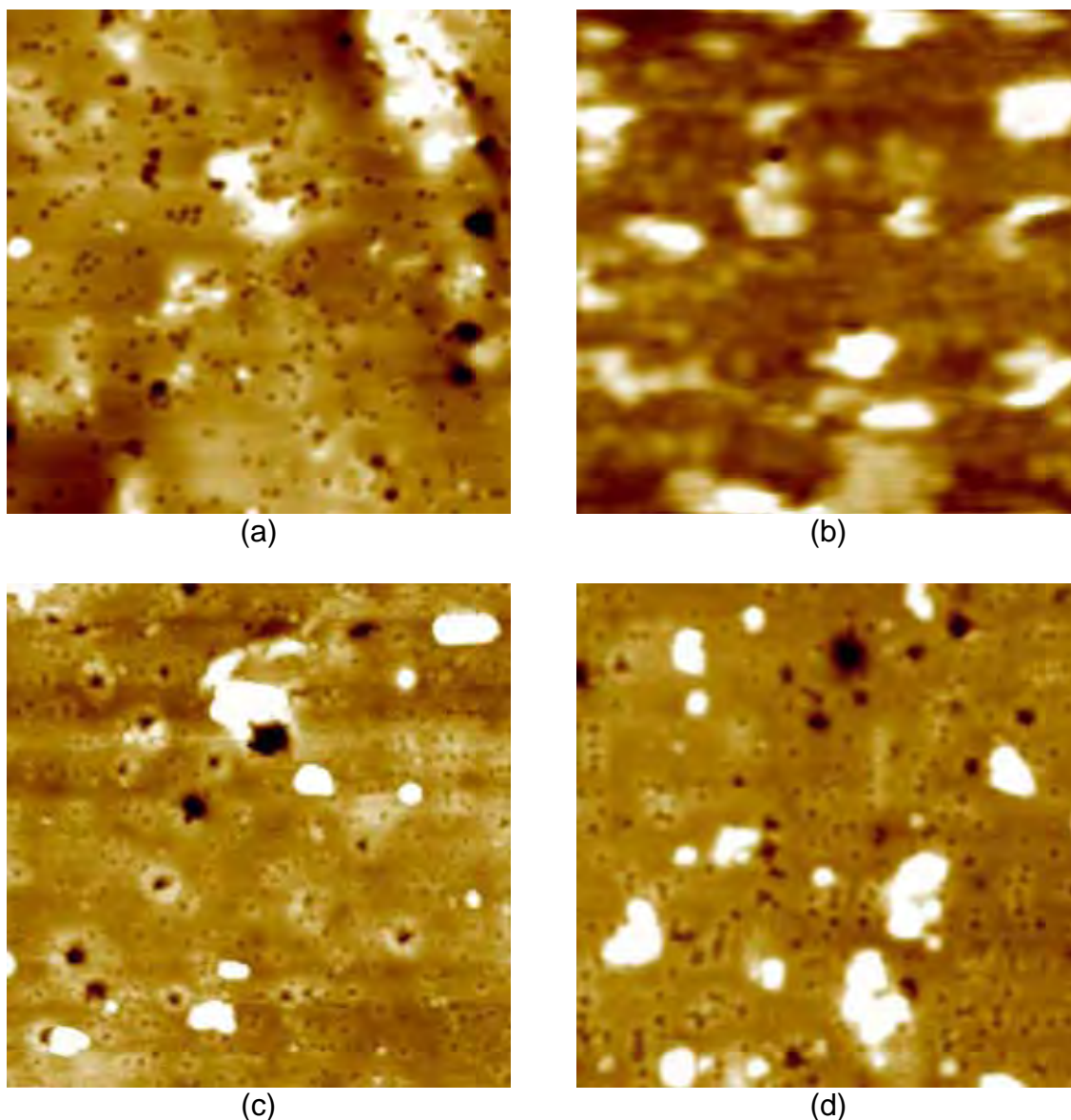


Figura 4.2.1.2: Imagens de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de área) da superfície do PVC (a) sem tratamento (b) tratada com plasmas de SF_6 a 100 W por IP (c) tratadas por IIIP a 50 W da RF (d) tratadas por IIIP a 100 W da fonte de RF. (a) rugosidade $R_{\text{rms}} = 4,388 \text{ nm}$ (b) rugosidade $R_{\text{rms}} = 49,55 \text{ nm}$ (c) rugosidade $R_{\text{rms}} = 6,14 \text{ nm}$ (d) rugosidade $R_{\text{rms}} = 12,59 \text{ nm}$.

Nota-se que, a superfície do PVC sem tratamento, figura 4.2.1.2 (a), é bem irregular, apresentando uma alta densidade de buracos (regiões mais escuras). Esses buracos, normalmente denominados *pinholes*, ocorrem devido à ausência de cadeias poliméricas ao nível da superfície do PVC. Além disso, a superfície do PVC apresenta uma rugosidade R_{rms} de 4,388 nm.

Em relação ao PVC tratado por imersão em plasma, figura 4.2.1.2 (b), nota-se um aumento considerável da rugosidade, em torno de 50 nm, o que reforça a explicação do aumento da hidrofobicidade. A formação de ligações laterais, ou seja, o entrelaçamento e a

deposição de mais material (filme) entre as cadeias poliméricas vizinhas reduziu a presença de *pinholes*.

Em relação ao PVC virgem, observa-se um aumento discreto da rugosidade da superfície da amostra tratada por IIIP, que foram de 6,14 nm e 12,59 nm, para as potências de 50 W e 100 W da radiofrequência, respectivamente. Neste caso, o aumento da rugosidade, contribuiu para que maior número de ligações polares fosse introduzido na superfície, e aumentando assim, a hidrofilição. Nestas duas situações, 4.2.1.2 (c) e 4.2.1.2 (d), não houve redução significativa da densidade de *pinholes*, representando um número relativamente baixo de ligações laterais, ou seja, um menor grau de entrelaçamento.

Portanto, considera-se que a superfície do PVC tratada por IP, tornou-se estruturalmente semelhante ao Teflon, no qual o ângulo de contato segundo o departamento técnico da Braskem é de 126°. A figura 4.2.1.3 mostra a estrutura química do Teflon.

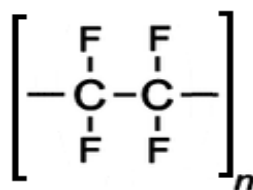


Figura 4.2.1.3: Estrutura química do Teflon.

O gráfico da figura 4.2.1.4 apresenta o comportamento de molhabilidade do PET em função da potência RF aplicada, para as três configurações investigadas.

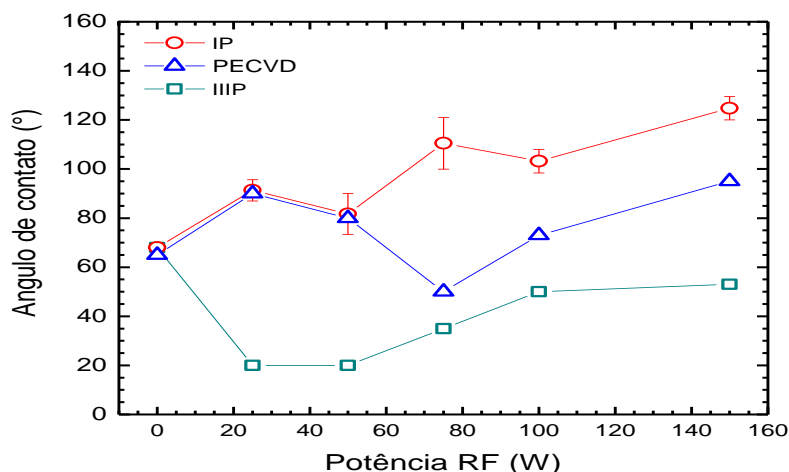


Figura 4.2.1.4: Ângulo de contato da água com o PET em função da potência fornecida à descarga elétrica. O tempo de tratamento foi de 5 min e a pressão de SF₆ no reator foi de 50 mtorr.

Embora ligações C-F sejam altamente polares, estas espécies quando presentes na superfície de um material causam aumento da hidrofobicidade. Como o flúor é muito eletronegativo, a repulsão entre oxigênio da molécula de água e o flúor da superfície é muito maior que a atração do flúor pelo hidrogênio. Todavia, invertendo-se a polarização da radiofrequência, não há mais a aceleração dos íons positivos em direção ao substrato, logo existe a tendência de estabilização nos valores de ângulo de contato, mesmo com o aumento da energia cinética média das moléculas do plasma. Ainda assim, como o substrato está presente na atmosfera reativa, existe uma pequena incorporação de flúor na superfície, principalmente para as potências de RF mais altas.

Nas mesmas condições, a técnica de Implantação Iônica (IIIP) tornou as amostras de PVC e PET bastante hidrofílicas. O menor valor de ângulo de contato foi detectado para a deposição com 50 W de potência para o PVC (15°) e para a deposição com 25 W de potência para o PET (18°). De fato, dois mecanismos podem ter contribuído para a redução nos valores de ângulo de contato para IIIP: o aumento da rugosidade superficial dos polímeros, ou aumento na incorporação de oxigênio.

Esse efeito da rugosidade pode ter ocorrido no PET em razão da quebra de cadeias causadas pelo choque das espécies encontradas no plasma, ou ainda pela radiação ultravioleta fornecida pelo plasma que pode provocar a degradação do PET, uma vez que esse polímero é sensível à essa radiação. [73].

A presença de oxigênio pode ser explicada pela formação de radicais livres da superfície durante ou mesmo após o tratamento. O oxigênio residual presente no reator pode ligar-se quimicamente a esses radicais durante o processo, ou essas ligações pendentes podem capturar oxigênio e/ou vapor d'água do meio ambiente quando a amostra é retirada do reator [41]. Átomos de hidrogênio presentes em ligações laterais são facilmente perdidos devido à ligações fracas [75]. É interessante ressaltar que, embora o mecanismo da implantação cause a hidrofilição, este processo é atenuado para potências

da radiofrequência acima de 50 W. Com o aumento da potência, o mecanismo de fluoração já discutido torna-se predominante em relação ao bombardeamento gerado pela IIIP.

A técnica de deposição por IP provocou um aumento bastante significativo nos valores de ângulo de contato nas amostras de PET enquanto a potência da RF foi variada de 25 W até 150 W. O maior ângulo de contato observado superou 120°.

As figuras 4.2.1.5 (a) e 4.2.1.5 (b) mostram respectivamente, imagens de AFM (5µm x 5µm de área) da superfície do PET sem tratamento e tratadas em plasmas de SF₆ a pressão de 50 mtorr por 5 min pela técnica de IP. As figuras 4.2.1.5 (c) e 4.2.1.5 (d) mostram, imagens de AFM (5µm x 5µm de área) da superfície do PET tratadas por IIIP a 25 W e a 150 W da RF, respectivamente.

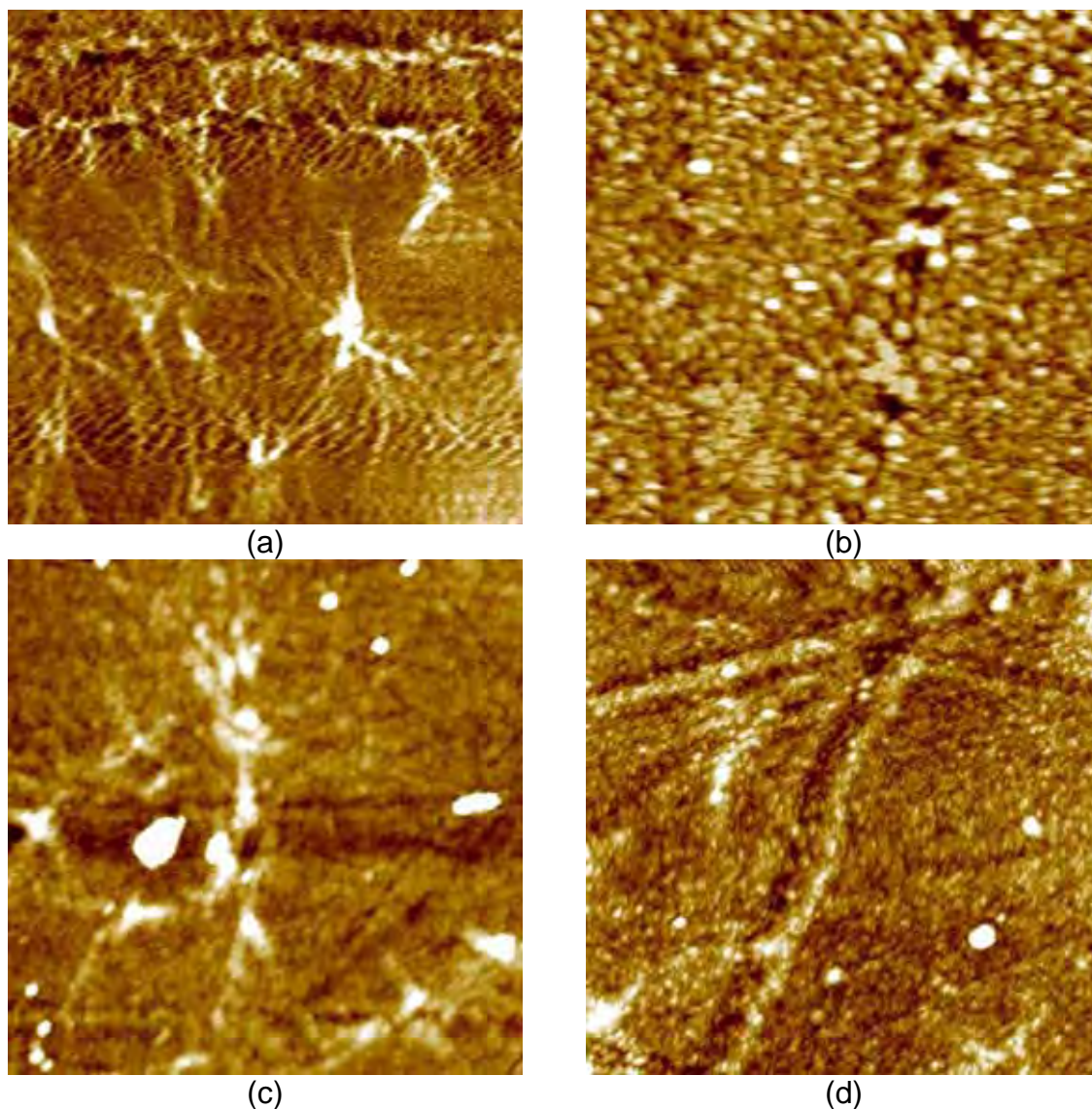


Figura 4.2.1.5: Imagens de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de área) da superfície do PET (a) sem tratamento (b) tratada com plasmas de SF_6 a 100 W por IP (c) tratadas por IIIP a 25 W da RF (d) tratadas por IIIP a 150 W da fonte de RF. (a) rugosidade $R_{\text{rms}} = 1,793$ nm, (b) rugosidade $R_{\text{rms}} = 4,67$ nm, (c) rugosidade $R_{\text{rms}} = 2,62$ nm e (d) rugosidade $R_{\text{rms}} = 2,54$ nm

Nota-se que, a superfície do PET sem tratamento, figura 4.2.1.5 (a), é bem lisa não apresentando buracos (*pinholes*), comprovado pelo valor da rugosidade média superficial R_{rms} de 1,793 nm. Em relação ao PET tratado por IP, figura 4.2.1.5 (b), nota-se um aumento considerável da rugosidade, em torno de 4,67 nm, ainda que discreto se comparado com o PVC. Mesmo assim, esse fato reforça a explicação do aumento da hidrofobicidade também ocorrida no PET.

Ainda em relação ao PET virgem, observa-se um aumento discreto da rugosidade da superfície das amostras que foram implantadas, que foram de 2,62 nm e 2,54 nm para as

potências de 25 W e 150 W da radiofrequência, respectivamente. Dessa forma, o aumento da rugosidade, contribuiu para que maior número de ligações polares fosse introduzido na superfície, e aumentando assim, a hidrofilição. Nas duas situações 4.2.1.5 (c) e 4.2.1.5 (d), observam-se riscos inerentes ao processo de limpeza das amostras de PET.

Como uma tendência geral, para ambos os substratos, a rugosidade aumenta discretamente pelo tratamento de IIP. Diante disso, comparando as figuras 4.2.1.5 (c) e 4.2.1.5 (d), nota-se que a incorporação de oxigênio foi responsável pelo aumento do caráter hidrofílico das amostras de PET. Ainda de forma geral, ambos os substratos apresentaram mesmo comportamento de ângulo de contato para as três técnicas abordadas, tornando ainda mais evidente a discussão do efeito do plasma nos polímeros investigados.

A figura 4.2.1.6 evidencia uma série de tratamento com tempo de 10 min a 100 W de potência variando-se a pressão de SF₆ de 25 mtorr a 100 mtorr. Tanto para o PVC quanto para o PET, os valores de ângulo de contato aumentaram com o aumento da pressão de SF₆ no reator, no entanto, esse aumento foi discreto para pressões acima de 25 mtorr, isto é, a partir de 25 mtorr os valores de ângulo de contato tendem a se estabilizar. O maior valor de ângulo de contato foi observado para o PVC comercial tratado com 75 mtorr de pressão de SF₆, próximo a 140°.

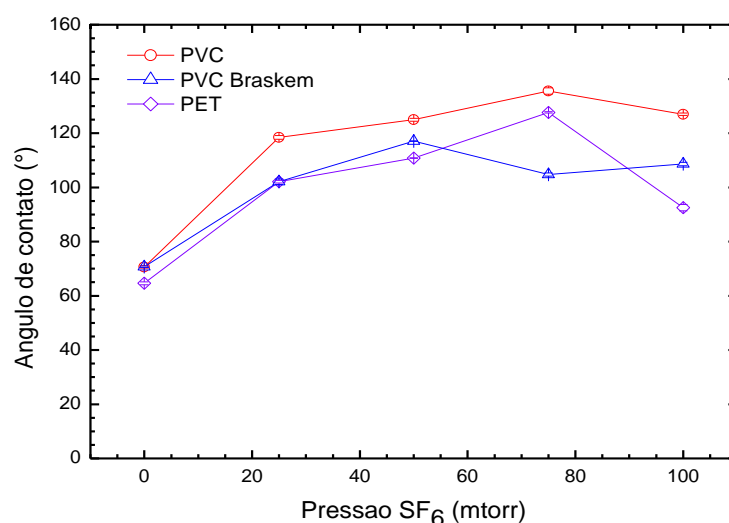


Figura 4.2.1.6: Ângulo de contato da água com o PET, PVC e PVC Braskem em função da pressão de SF₆ no reator. O tempo de tratamento foi de 10 min e a potência da RF de 100 W.

De fato, mesmo aumentando a quantidade de gás, não há quantidade de gás ionizado suficiente para modificar quimicamente a superfície, pois com o aumento da pressão, têm-se a diminuição do livre caminho médio, diminuindo então a seção de choque e, conseqüentemente, a energia cinética média das moléculas que compõe o plasma [76].

4.2.2. Plasma de N₂

Para a investigação do efeito da composição do plasma, outros conjuntos de substratos foram tratados com plasmas de N₂. Inicialmente 50 mtorr de N₂ foram depositados por 5 min, enquanto a potência da RF foi variada de 25 W a 100 W. Os parâmetros da implantação iônica foram: tempo de ciclo 30 μs, frequência 300 Hz e voltagem 2400 V.

Os gráficos das figuras 4.2.2.1 e 4.2.2.2 ilustram o comportamento de molhabilidade em função da potência da radiofrequência nos substratos de PET e PVC tratados com nitrogênio para a investigação do efeito da composição do plasma.

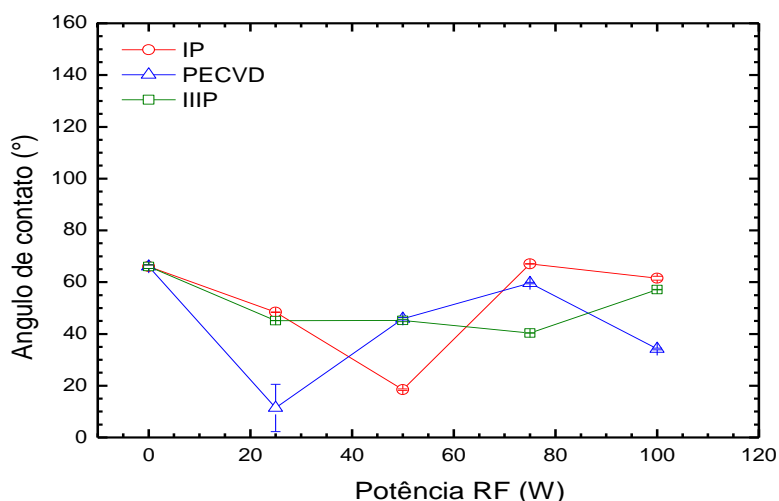


Figura 4.2.2.1: Ângulo de contato em função da potência de descarga de radiofrequência para o PET tratado com 50 mtorr N₂ por 5 min. Os parâmetros da implantação iônica foram: tempo de ciclo 30 μs, frequência 300 Hz e voltagem 2400 V.

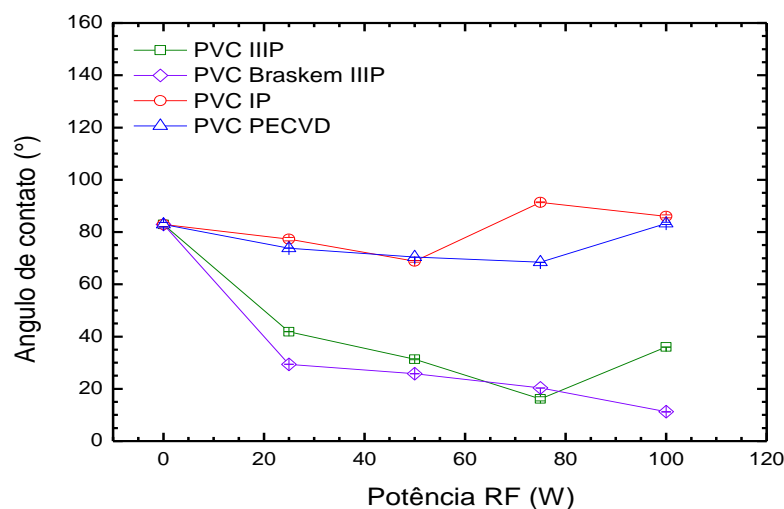


Figura 4.2.2.2: Ângulo de contato em função da potência de descarga da radiofrequência para o PVC tratado com 50 mtorr N_2 por 5 min. Os parâmetros da implantação iônica foram: tempo de ciclo 30 μs , frequência 300 Hz e voltagem 2400 V.

As três técnicas abordadas estabilizaram o comportamento hidrofílico das amostras de PET, sendo que, os menores valores de ângulo de contato ocorreram, para a técnica de IP a 50 W, e para a técnica de PECVD a 25 W, cujos valores de ângulo de contato foram 20° e 18° respectivamente. O menor valor de ângulo de contato ocorreu a 100 W para o PVC da Braskem, que, por conseguinte, atingiu o valor de 10°.

Uma observação importante é que, nas mesmas condições, pela técnica de IP, têm-se valores altos de ângulo de contato para o tratamento com SF_6 e valores baixos para o nitrogênio, evidenciando o mecanismo de fluoração para o tratamento com SF_6 conforme descrito na seção 4.2.1.

Através da técnica de IIIIP, embora ocorra modificação na composição do plasma, observa-se o mesmo comportamento hidrofílico, portanto, nessa técnica outro mecanismo de modificação ocorreu, o que pode ser o aumento da rugosidade superficial dos polímeros, que por sua vez, ocasiona o aumento da área de contato, isto é, aumentando o número de espécies que se ligam quimicamente com as moléculas de água. Outra razão seria a presença de hidrogênio em ligações laterais facilmente perdidos devido às ligações e a presença de oxigênio residual ou mesmo proveniente da atmosfera quando a amostra é retirada do reator, conforme descrito na seção anterior. Com a incorporação de nitrogênio,

pode ter havido a criação de grupos (NH_2) amino, os quais propiciam aumento do caráter hidrofílico, em que a ligação química com a água é feita por pontes de hidrogênio [73].

A análise conjunta desses resultados demonstra que, a molhabilidade do PET e do PVC é alterada pelo tratamento e que o caráter e o grau de tais modificações dependem da composição química, potência e pressão do plasma empregado. Por outro lado, um dos principais mecanismos responsáveis pela hidrofilização de materiais poliméricos é a formação de grupos polares na superfície. A interação eletrostática entre as moléculas dipolares da água e esses grupos polares induz forças que tendem a atrair as moléculas de água para a superfície.

As figuras 4.2.2.3 (a) e 4.2.2.3 (b) mostram respectivamente, imagens de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de área) da superfície do PET sem tratamento e tratadas em plasmas de N_2 a pressão de 50 mtorr por 5 min a 75 W pela técnica de PECVD. As figuras 4.2.2.3 (c) e 4.2.2.3 (d) mostram imagens de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de área) da superfície do PET tratadas com 50 mtorr de N_2 a 75 W por 5 min pela técnica de IP, e tratadas com 50 mtorr de N_2 a 75 W por 5 min pela técnica de IIIP. Os parâmetros da implantação iônica foram 2400 V, 30 μs e 300 Hz.

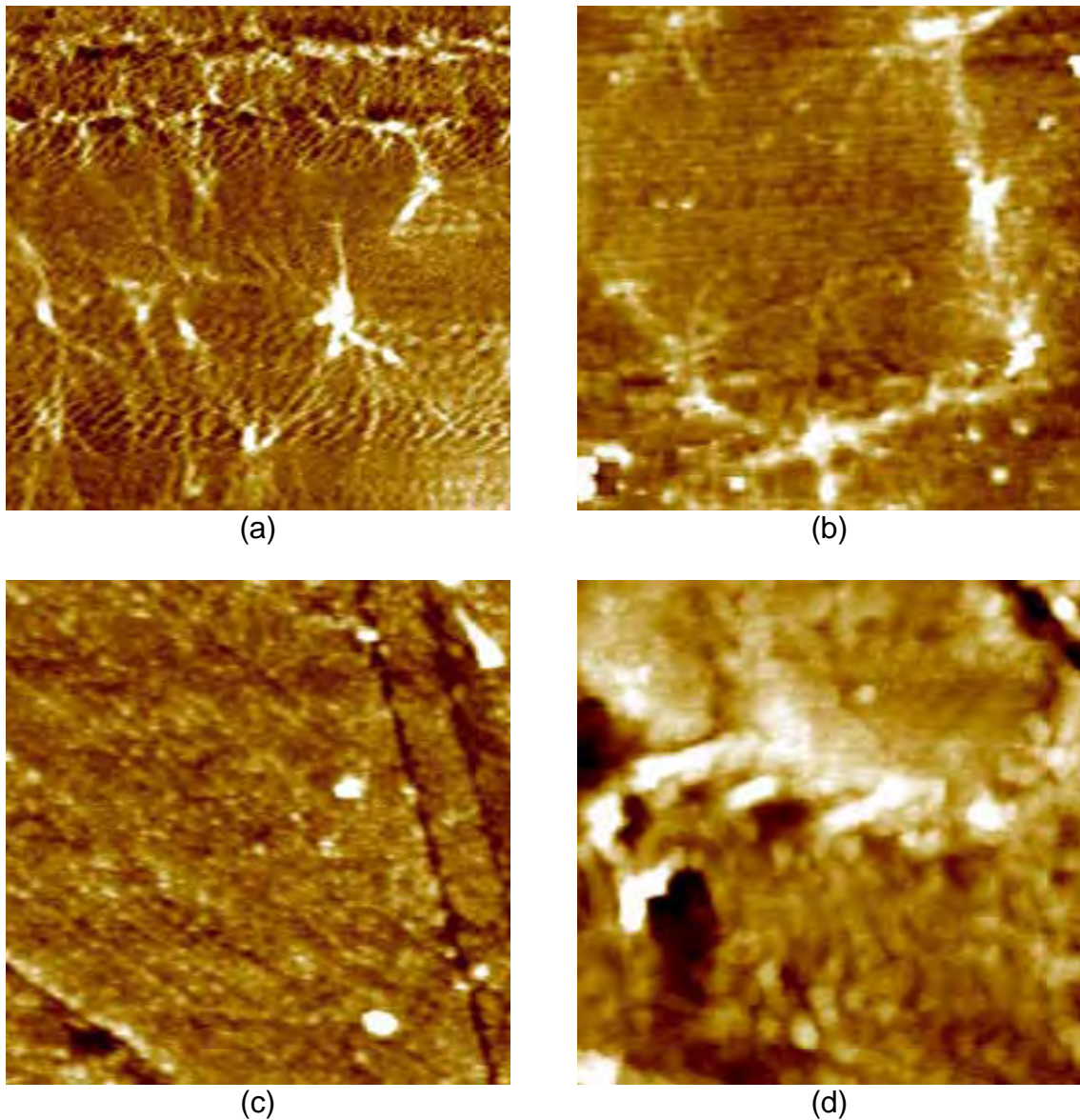


Figura 4.2.2.3: Imagens de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de área) da superfície do PET (a) sem tratamento, rugosidade $R_{\text{rms}} = 1,793 \text{ nm}$ (b) tratada com 50 mtorr de N_2 a 75 W por 5 min por PECVD. A rugosidade R_{rms} foi de 1,44 nm (c) tratada com 50 mtorr de N_2 a 75 W por 5 min por IP. A rugosidade R_{rms} foi de 4,37 nm (d) tratada com 50 mtorr de N_2 a 75 W por 5 min por IIIP. A rugosidade R_{rms} foi de 13,83 nm. Os parâmetros da implantação iônica foram 2400 V, 30 μs e 300 Hz.

Nota-se que, a superfície do PET sem tratamento, figura 4.2.2.3 (a), é bem lisa não apresentando buracos (*pinholes*), comprovado pelo valor da rugosidade média superficial R_{rms} de 1,793 nm. Em relação ao PET tratado por PECVD, figura 4.2.2.3 (b), nota-se uma diminuição discreta da rugosidade, em torno de 1,44 nm. Diante disso, esse fato reforça a explicação do aumento da hidrofobicidade também ocorrida no PET pelo mecanismo de fluoração da superfície desse polímero.

Ainda em relação ao PET virgem, observa-se um aumento discreto da rugosidade da superfície das amostras pela técnica de IP, em torno de 4,37 nm. Dessa forma, o aumento da rugosidade, contribuiu para que maior número de ligações C-F fosse introduzido na superfície, aumentando de forma consierável, a hidrofobicidade da superfície do PET. Nas duas situações 4.2.2.3 (b) e 4.2.2.3 (c), observam-se riscos inerentes ao processo de limpeza das amostras de PET.

Já nas amostras de PET implantadas com N₂, a rugosidade aumenta consideravelmente, em torno de 13,83 nm, amplificando então o efeito da incorporação de grupos polares na superfície do PET. Diante disso, nota-se que a incorporação de oxigênio foi responsável pelo aumento do caráter hidrofílico das amostras de PET. Ainda de forma geral, ambos os substratos apresentaram mesmo comportamento de ângulo de contato para as três técnicas abordadas, tornando ainda mais evidente a discussão do efeito do plasma nos polímeros investigados.

4.3. Transparência Óptica dos Substratos Tratados a Plasma

O gráfico da figura 4.3.1 apresenta o espectro de transmitância óptica do PET tratado por IIIP com plasmas de SF₆. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min e 100 W de Potência da RF. Posteriormente, implantação iônica por imersão em plasmas de SF₆ por 5 min a uma pressão de 50 mtorr enquanto a potência da radiofreqüência foi variada entre 50 W e 150 W. Os parâmetros da IIIP foram: 2400 V, 300 Hz e 30 µs.

O maior valor de transmitância foi observado para potência de 50 W. Como uma tendência geral a transmitância mantém-se praticamente constante na faixa de 400 a 700 nm (visível) e diminui progressivamente para abaixo de 400 nm. Dessa forma, o tratamento a plasma influenciou seletivamente na transmitância do PET.

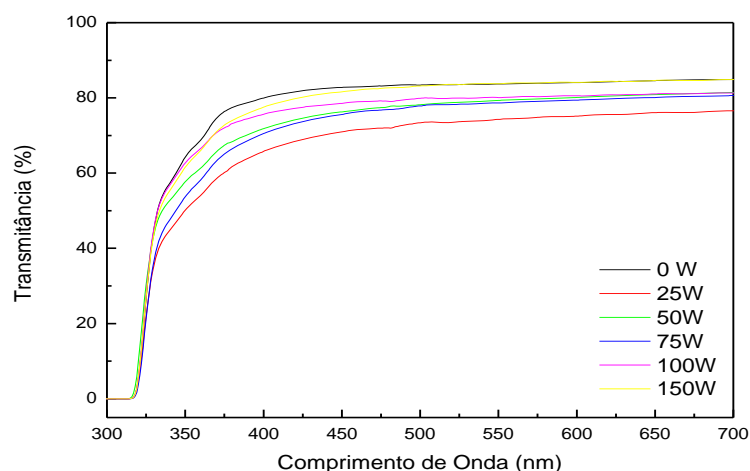


Figura 4.3.1: Espectro de transmitância do PET tratado pela técnica de implantação iônica por imersão em plasmas com 50 mtorr de SF₆ por 5 minutos enquanto a potência da radiofrequência foi variada entre 0 W e 150 W. Os parâmetros da IIP foram: 2400 V, 300 Hz e 30 μs.

A altas potências há uma maior fragmentação de espécies por quebra de ligações, e a conseqüente recombinação entre diferentes espécies do plasma, ocasionando maior entrelaçamento e distorções nas cadeias rearranjadas, diminuindo desta maneira, o livre caminho da radiação incidente no material [77].

4.4. Revestimento com Filmes de a-C:H:O

As condições para o crescimento do filme fino, estabelecidas para os testes em relação ao tempo, foram: utilização de SF₆/Isopropanol, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol, a 100 W de potência por 5 min, e não foram utilizados pulsos. A figura 4.4.1 apresenta a fórmula estrutural do isopropanol, que foi a substância orgânica utilizada como fonte de carbono e hidrogênio para a formação do filme fino sobre os substratos poliméricos.

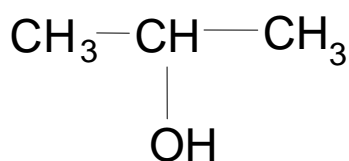


Figura 4.4.1: Fórmula estrutural do isopropanol

A tabela 9 mostra os valores obtidos da variação de frequência para os diferentes tempos de deposição, tomando as saídas no oscilador com cristal sensor e no comparador. Desse modo é possível saber como a frequência de ressonância do cristal se comporta.

Tabela 9: Variação da frequência em relação ao tempo de deposição.

Tempo de deposição (s)	f_{osc} (MHz)	Δf_{comp} (kHz)	$\Delta f_{comp} - \Delta f_{comp}^{\circ}$ (kHz)
300	3,57338	6,57	1,273
600	3,57295	7,00	1,703
900	3,57181	8,15	2,853
1500	3,57018	9,78	4,483

onde Δf_{comp} é a variação da frequência obtida tomando a saída no comparador, Δf_{osc} é a nova frequência de oscilação do cristal e Δf_{oscr} é a variação da frequência do cristal com o filme depositado.

O gráfico da figura 4.4.2 mostra a relação linear da frequência do cristal com o tempo de deposição dos filmes. A relação linear comprova o aumento da frequência com o aumento da massa de espécies depositada sobre o cristal de quartzo.

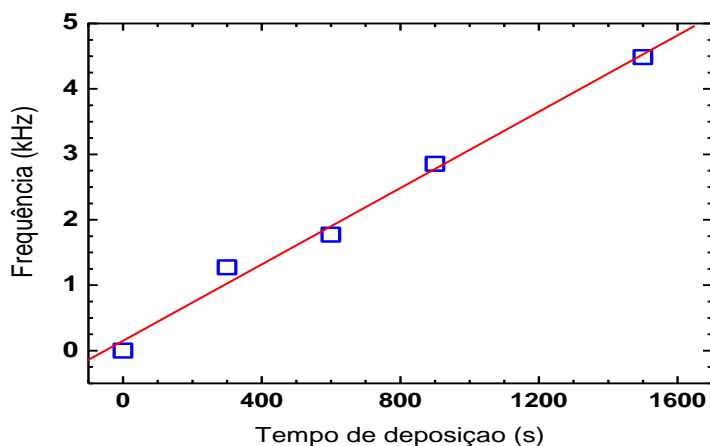


Figura 4.4.2: Frequência do cristal em função do tempo de deposição. A frequência de ressonância do cristal foi 3,580 MHz e a frequência do cristal de referência foi 3,575 MHz. A frequência obtida tomando a saída no comparador 5,297 kHz.

Para avaliar a espessura dos filmes finos da mistura SF₆/Isopropanol e N₂/Isopropanol, utilizou-se o perfilômetro Dektak 150. A tabela 10 mostra os valores de espessura dos filmes depositados em 2,5, 10, 20 e 30 min.

Tabela 10: Valores de espessura dos filmes de SF₆/Isopropanol depositados no vidro.

Tempo de deposição (min)	Medidas de espessura (nm)	Média (nm)	Desvio padrão
2,5	410,4 429,2 417,0 411,7	417,1	8,6
10	313,7 469,3 497,2 432,6	428,2	8,1
20	218,6 441,9 454,0 432,6	386,8	11,2
30	351,9 422,1 375,7 472,2	405,4	5,3

A tabela 11, por sua vez, mostra os valores de espessura dos filmes depositados em 1, 2,5, 5 e 10 min nas mesmas condições.

Tabela 11: Valores de espessura dos filmes de N₂/Isopropanol depositados no vidro.

Tempo de deposição (min)	Medidas de espessura (nm)	Média (nm)	Desvio padrão
1	7,3 5,8 4,7 3,32	5,3	1,7
2,5	11,3 7,06 6,05 9,11	8,4	2,3
5	17,8 17,6 14,2 20,1	17,4	2,4
10	19,8 35,5 36,8 33,3	31,3	7,8

A figura 4.4.3 mostra os valores de espessura dos filmes da mistura N₂/Isopropanol pela técnica de IP. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de Nitrogênio a 100 W de potência por 5 min. Em seguida, filmes da mistura N₂/Isopropanol foram depositados a

100 W de potência variando-se o tempo de deposição de 1 a 10 min. A proporção de gases na deposição foi de 40 mtorr de N₂ e 10 mtorr de Isopropanol.

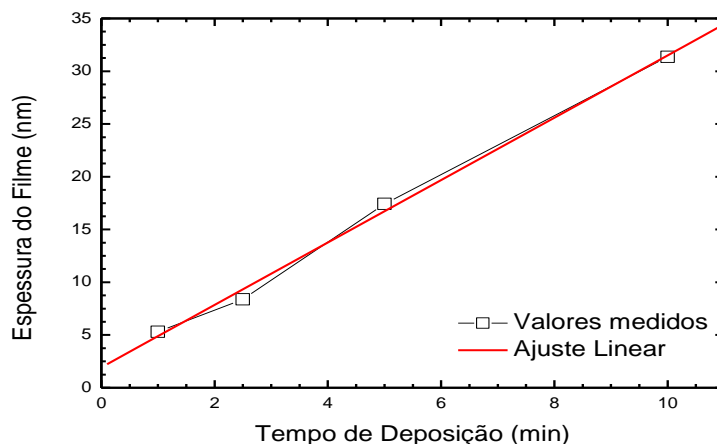


Figura 4.4.3: Gráfico da espessura dos filmes de N₂/Isopropanol com o tempo de deposição medidas pelo perfilômetro Dektak 150. Inicialmente foi feito um pré tratamento com 50 mtorr de Nitrogênio a 100 W de potência por 5 min. Em seguida, filmes da mistura N₂/Isopropanol foram depositados por 1, 2,5, 5 e 10 min.

O ajuste linear do gráfico 4.4.3 comprova a linearidade da curva de espessura do filme com o tempo de deposição, de acordo com a microbalança apresentada neste trabalho. Neste caso, a taxa de deposição foi de $2,96 \pm 0,13$ nm/min evidenciado na figura abaixo, conforme a equação 9 da reta:

$$y = 2,96x + 1,94 \quad (9)$$

Vale salientar que os filmes da mistura SF₆/Isopropanol apresentaram valores mais acentuados e não lineares da espessura devido à incorporação de água da atmosfera, que por sua vez, se espalhou pela superfície do vidro, criando regiões de vales e picos acentuados. Esse efeito é proveniente da relaxação da tensão no filme criando estruturas 3D. Para comprovar essa análise a figura 4.4.4 apresenta as imagens obtidas do substrato após a incorporação de água, e o respectivo perfil gerado pelo software do perfilômetro.

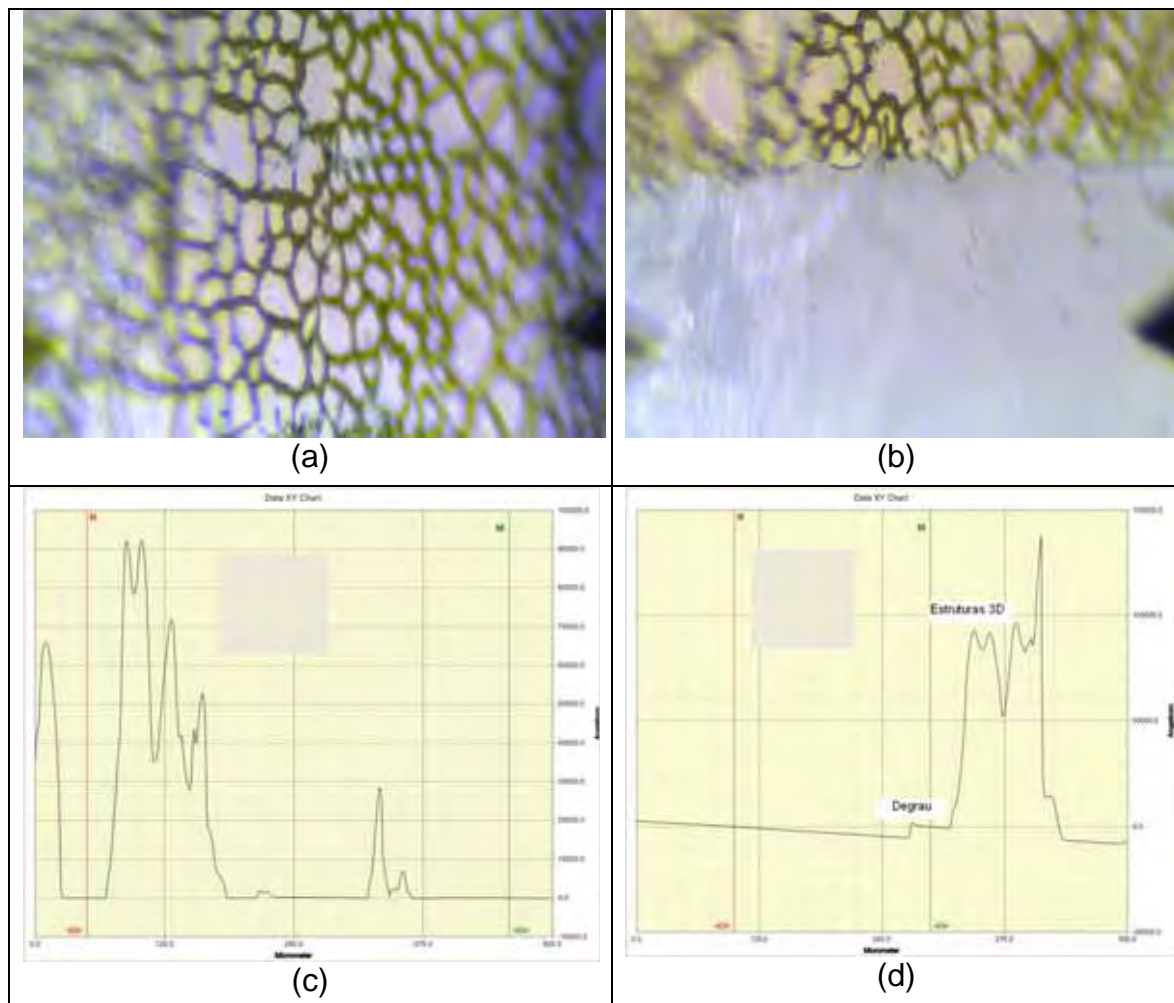


Figura 4.4.4: (a) Imagem por perfilometria (500 μm de varredura) na região em que há somente filme. (b), imagem por perfilometria (500 μm de varredura) da interface filme-degrau (c) espectro correspondente a (a), ou seja, região do filme. (d) espectro correspondente a (b), ou seja, região da interface filme-degrau.

De acordo com a figura acima, tem-se a discriminação entre o degrau criado pela interface filme/substrato através do mascaramento com a fita Kapton antes da inserção da amostra no reator. Pelo tamanho dos picos nos espectros acima, observa-se que o degrau observado para o filme mais espesso (depositado por 30 min) é muito menor que os picos observados devido a rachadura do filme.

4.4.1 Filmes de SF_6 /Isopropanol

Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF_6 por 5 minutos a 100 W de potência da radiofrequência (RF). Posteriormente filmes da mistura SF_6 /Isopropanol,

sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol, foram depositados por 5 min a 100 W de potência da RF. Posteriormente, outro experimento foi feito nas mesmas condições, exceto o tempo de deposição, que por sua vez, foi de 2,5 min. Os gráficos das figuras 4.4.1.1 e 4.4.1.2 evidenciam o caráter hidrofílico/hidrofóbico desses filmes finos

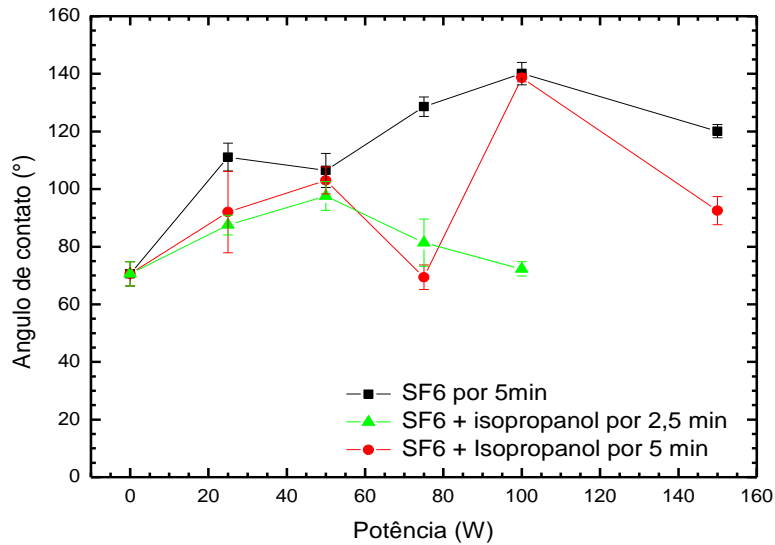


Figura 4.4.1.1: Ângulo de contato em função da potência de descarga da radiofrequência para o PVC. Inicialmente foi feito um pré-tratamento por 5 min e 100 W de potência. Posteriormente filmes da mistura de SF₆/Isopropanol foram depositados por 2,5 min e 5 min para potência de 100 W.

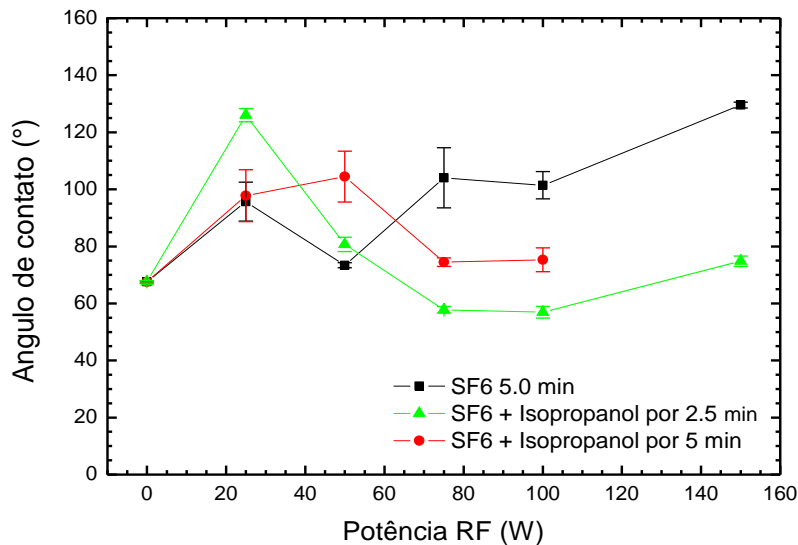


Figura 4.4.1.2: Ângulo de contato em função da potência de descarga da radiofrequência para o PET. Inicialmente foi feito um pré-tratamento por 5 min e 100 W de potência. Posteriormente filmes da mistura de SF₆/Isopropanol foram depositados por 2,5 min e 5 min para potência de 100 W.

Existe a tendência de redução do ângulo de contato em razão da deposição do filme, que por sua vez, pode ser explicado pela presença de hidrogênio e oxigênio incorporado na superfície, conforme relatado anteriormente, aumentando, portanto, o número de espécies químicas com mesma afinidade, ou seja, hidrogênio e oxigênio, induzindo à formação de pontes de hidrogênio. Com o objetivo de se tornar estável, após a deposição, a superfície tende a se reorientar pela migração das moléculas de cadeias curtas oxidadas e pela difusão de grupos funcionais oxidados em direção ao interior do material. [78].

A figura 4.4.1.3, por sua vez, apresenta o espectro de infravermelho do PET com filmes depositados com a mistura SF₆/Isopropanol em diferentes tempos, e suas principais bandas identificadoras.

Além das bandas características do PET já apresentadas no começo do capítulo, vale destacar que o filme de 30 min, por este, representar o maior tempo de tratamento, apresentou uma banda mais pronunciada em 1408 cm⁻¹ relativo à deformação C-H e em 2965 cm⁻¹ relativo ao estiramento da ligação C-H.

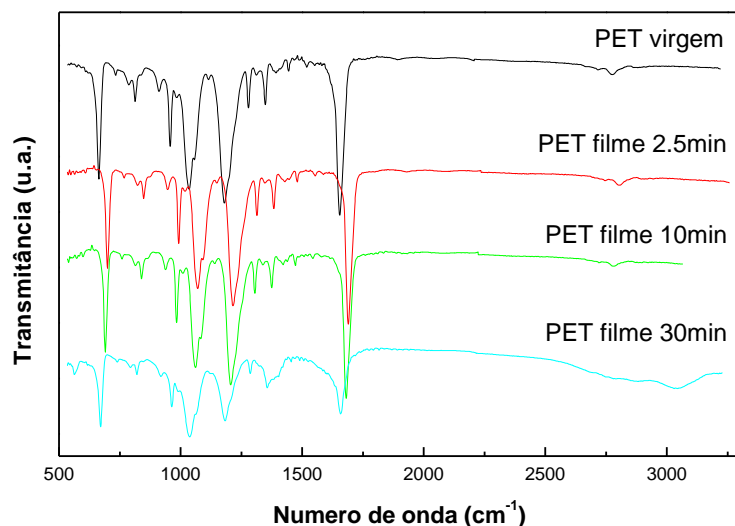


Figura 4.4.1.3: Espectro de infravermelho do PET tratado com filmes da mistura SF₆/Isopropanol. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min a 100 W de potência da radiofrequência. Posteriormente filmes da mistura SF₆/Isopropanol, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol, foram depositados em diferentes tempos a 100 W de potência.

Pode-se concluir que, com o aumento no tempo de deposição, houve maior número de espécies do plasma incorporadas ao substrato, aumentando a intensidade nessas duas bandas na curva de 30 min.

A figura 4.4.1.4 apresenta o espectro de infravermelho do PVC comercial com filmes depositados com a mistura SF₆/Isopropanol em diferentes tempos, e suas principais bandas identificadoras.

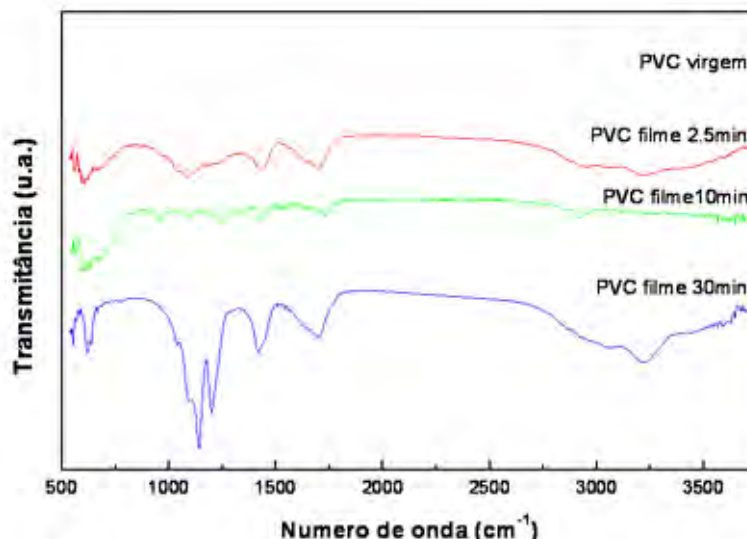


Figura 4.4.1.4: Espectro de infravermelho do PVC tratado com filmes da mistura SF₆/Isopropanol. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min a 100 W de potência da radiofrequência. Posteriormente filmes da mistura SF₆/Isopropanol, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol, foram depositados em diferentes tempos a 100 W de potência.

O fenômeno ocorrido para o PET, conforme explicado no parágrafo anterior ocorreu também para o PVC tratado nas mesmas condições, conforme já era previsto. Além disso, o mesmo ocorreu em 1705 cm⁻¹ relativo ao estiramento C-H do CH₂.

Pode-se concluir que, com o aumento da espessura do filme, houve maior número de espécies do plasma incorporadas ao substrato, aumentando a intensidade nessas duas bandas na curva de 30 min.

4.4.2. Filmes de N₂/Isopropanol

Nesta seção, apresenta-se o gráfico de ângulo de contato em função do tempo de deposição dos filmes da mistura N₂/Isopropanol conforme observado na figura 4.4.2.1. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de N₂ por 5 min a 100 W de potência. Em seguida, 40 mtorr de N₂ + 10 mtorr de Isopropanol foi depositado a 100 W variando-se o tempo de deposição em 1, 2.5, 5 e 10 min, conforme já relatado na seção anterior. Os

substratos utilizados para as medidas de ângulo de contato foram o PVC comercial (branco), o PVC cedido pela empresa Braskem e o PET.

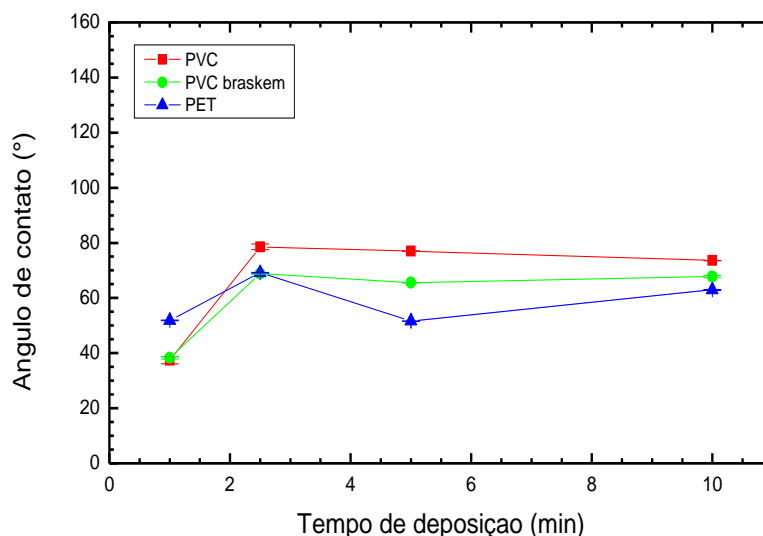


Figura 4.4.2.1: Ângulo de contato em função do tempo de deposição para o PVC, PVC Braskem e PET. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de N_2 por 5 min a 100 W de potência. Em seguida 40 mtorr de N_2 + 10 mtorr de Isopropanol foi depositado a 100 W variando-se o tempo de deposição em 1, 2,5, 5 e 10 min.

Inicialmente, a incorporação do filme diminui consideravelmente os valores dos ângulos de contato para os três substratos, entretanto, após o segundo minuto de deposição, observa-se a tendência em estabilizar o caráter hidrofílico dos três substratos. O menor valor de ângulo de contato foi observado para o PVC comercial imediatamente após 1 min de deposição, que foi de 37°, enquanto o maior valor de ângulo de contato ocorreu após 2 min de tratamento. Esse valor máximo foi de 78,6°.

A figura 4.4.2.2, por sua vez, apresenta o espectro de infravermelho do PET com filmes depositados com a mistura N_2 /Isopropanol em diferentes tempos. Em comparação com o espectro de infravermelho dos filmes depositados com SF_6 /Isopropanol, a presença do filme aumenta a intensidade de bandas relacionadas a ligações químicas da cadeia principal do substrato, (ligações C-H), em razão da incorporação desses elementos na superfície do PET.

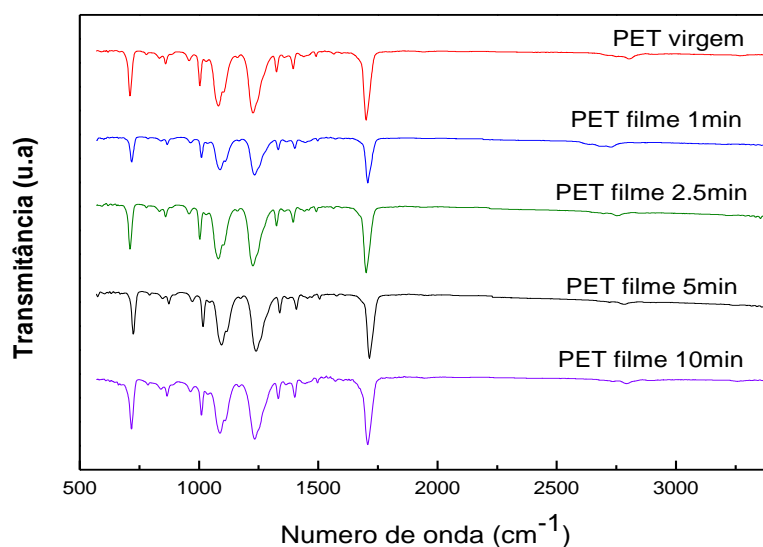


Figura 4.4.2.2: Espectro de infravermelho do PET tratado com filmes da mistura N₂/Isopropanol. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min a 100 W de potência da radiofrequência. Posteriormente filmes da mistura SF₆/Isopropanol, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol, foram depositados por 5 min a 100 W de potência.

A figura 4.4.2.3 apresenta o espectro de infravermelho do PVC com filmes depositados com a mistura N₂/Isopropanol em diferentes tempos. O mesmo ocorre para o PVC com filmes de N₂/Isopropanol, porém não houve a detecção de bandas que identificam a presença de ligações C-H após a inserção dos filmes em diferentes tempos.

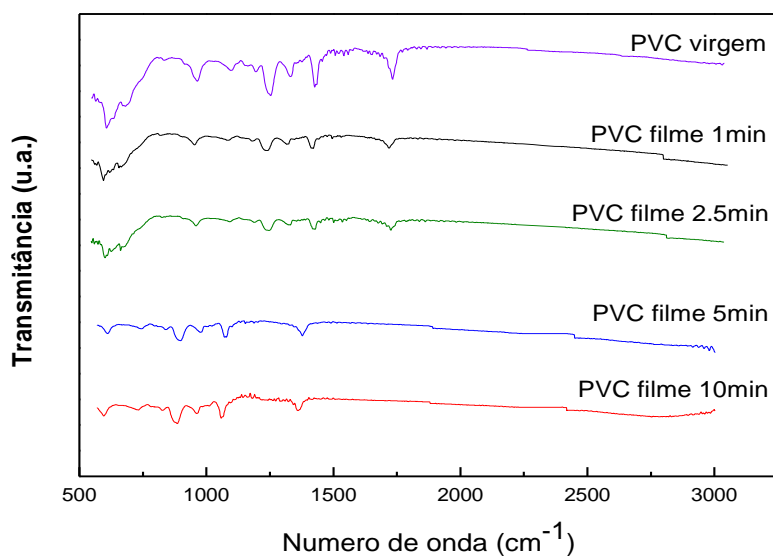


Figura 4.4.2.3: Espectro de infravermelho do PVC tratado com filmes da mistura N₂/Isopropanol. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min a 100 W de potência da radiofrequência. Posteriormente filmes da mistura SF₆/Isopropanol, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol, foram depositados por 5 min a 100 W de potência.

4.5. Efeito de Tempo de Envelhecimento

Para se avaliar a estabilização dos valores de ângulo de contato com o tempo de envelhecimento das amostras de PVC e PET foi realizado o seguinte procedimento. Observou-se o comportamento de molhabilidade dos substratos em até 30 dias após a deposição. Para o PVC fluorado a plasma (apenas com pré-tratamento), há uma leve tendência de queda dos valores de ângulo de contato devido às ligações de átomos da superfície com o oxigênio da atmosfera. Por outro lado, para o PVC com filme C:H:O, há uma leve tendência de aumento dos valores de ângulo de contato, já que a presença do filme estabiliza quaisquer tendências de ligações dos átomos da superfície com o oxigênio residual ou o oxigênio proveniente da atmosfera. Já o PVC da Braskem não apresentou mudanças significativas nos valores de ângulo de contato com tempo de envelhecimento, assim como o PET, que também não apresentou mudanças significativas nos valores de ângulo de contato com o tempo de envelhecimento. O gráfico da figura 4.5.1 mostra o comportamento de molhabilidade das amostras de PVC, com o tempo de envelhecimento.

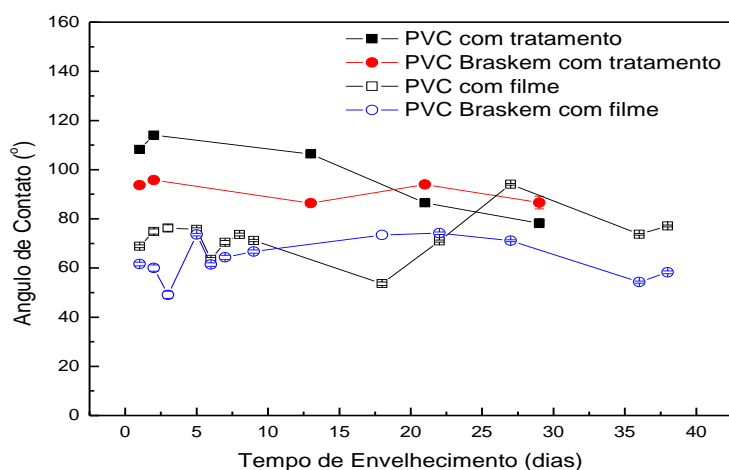


Figura 4.5.1: Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento das amostras de PVC. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min e 100 W de Potência da RF. Posteriormente filmes da mistura SF₆/Isopropanol foram depositados por 5 min e 100 W de potência da RF, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol.

A figura 4.5.2, apresenta o gráfico de ângulo de contato do PET, e da transparência com o tempo de envelhecimento, tratado nas mesmas condições.

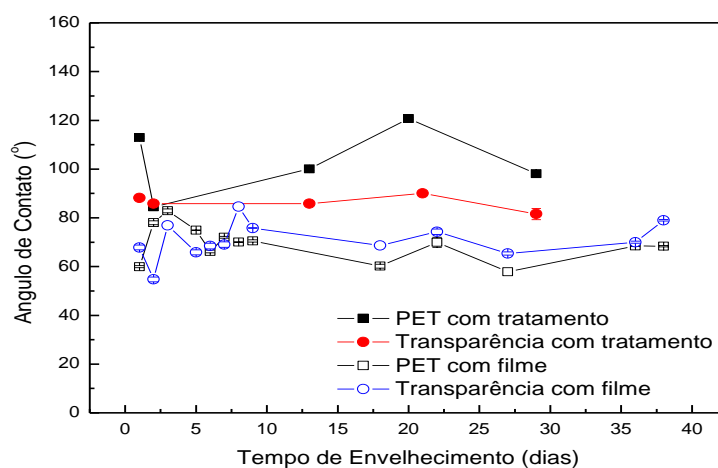


Figura 4.5.2: Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento das amostras de PET e transparência. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min e 100 W de Potência da RF. Posteriormente filmes da mistura SF₆/Isopropanol foram depositados por 5 min e 100 W de potência da RF, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol.

Conclui-se que a presença do filme em relação às amostras sem filme, reduz a concentração de flúor, devido ao proporcional aumento de oxigênio na superfície dos polímeros investigados.

As pequenas variações podem ser atribuídas à reorganização estrutural ocorrida na superfície do polímero logo após o tratamento. Cadeias poliméricas possuem alto grau de flexibilidade e mobilidade o que permite a reordenação de grupos polares e apolares no interior do material através de movimentos translacionais e vibracionais o que faz com que o caráter hidrofóbico ou hidrofílico possa inclusive variar em função do tempo de envelhecimento [79].

Conclui-se que, a razão das flutuações nos valores de ângulo de contato com o tempo de envelhecimento pode ser bem menor para polímeros que contêm muitas ligações cruzadas, pois os mesmos limitam a mobilidade das cadeias poliméricas [72] e, por conseguinte, a reordenação de grupos polares na superfície se atenua.

4.6. Propriedades Ópticas dos Filmes/Polímeros

Para avaliar a transmitância dos filmes finos de a-C:H:O, eles foram depositados simultaneamente em substratos de PET, PVC Braskem e PET transparência. A figura 4.6.1 apresenta as curvas de transmitância em função do comprimento de onda para o PET virgem, tratado e com filmes em diferentes tempos de deposição.

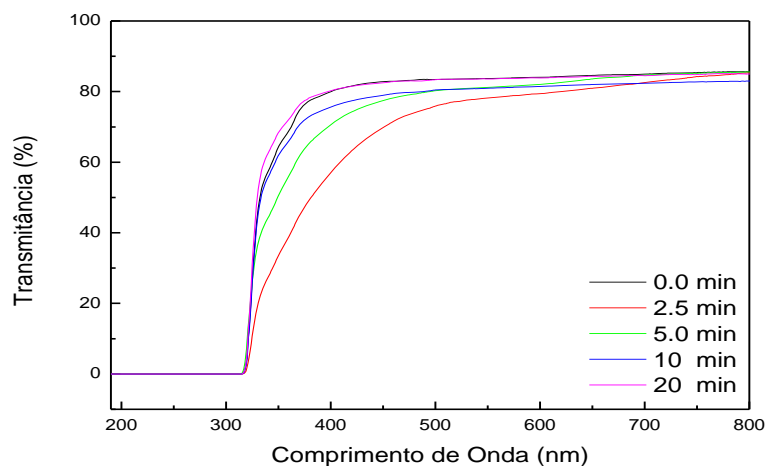


Figura 4.6.1: Espectro de transmitância do PET. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min e 100 W de potência. Em seguida, foram depositados filmes da mistura SF₆/Isopropanol a 100 W de potência da RF, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol, com tempos de deposição de 0, 2,5, 5, 10 e 20 min.

Como uma tendência geral a transmitância mantém-se praticamente constante na faixa de 400 a 700 nm (visível) e diminui progressivamente para abaixo de 400 nm. O interessante neste trabalho é ressaltar que, o tratamento em diferentes condições, ou seja, variando-se os parâmetros de tratamento, altera a transmitância óptica dos substratos. Já o PVC Braskem apresentou valores de transmitância bem abaixo do PET, sendo que, no intervalo de 300 a 400 nm, conforme registrado via figura 4.6.2.

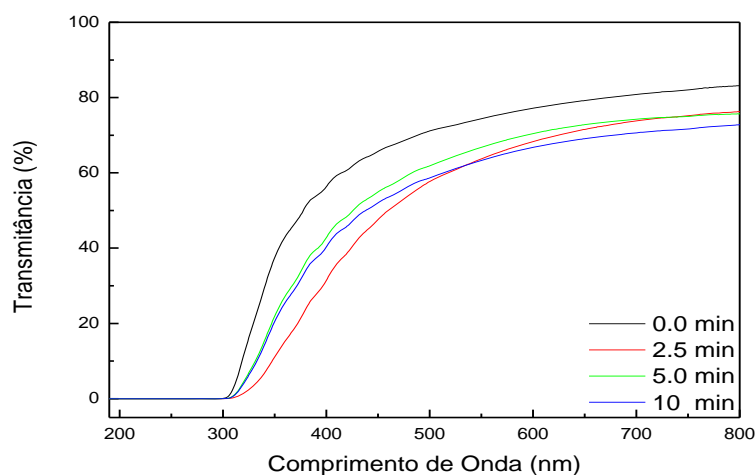


Figura 4.6.2: Espectro de transmitância do PVC Braskem. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min e 100 W de potência da RF. Em seguida, foram depositados filmes da mistura SF₆/Isopropanol a 100 W de potência, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol, com tempos de deposição de 0, 2,5, 5 e 10 min.

A figura 4.6.3, por sua vez, apresenta o espectro de transmitância do PET de transparência. Nota-se que o filme com 5 minutos alterou significativamente a curva de transmitância, enquanto os filmes depositados com 2,5 e 10 min não alteraram significativamente a transmitância óptica em relação à transparência sem filme, ou seja, apenas com tratamento com SF₆.

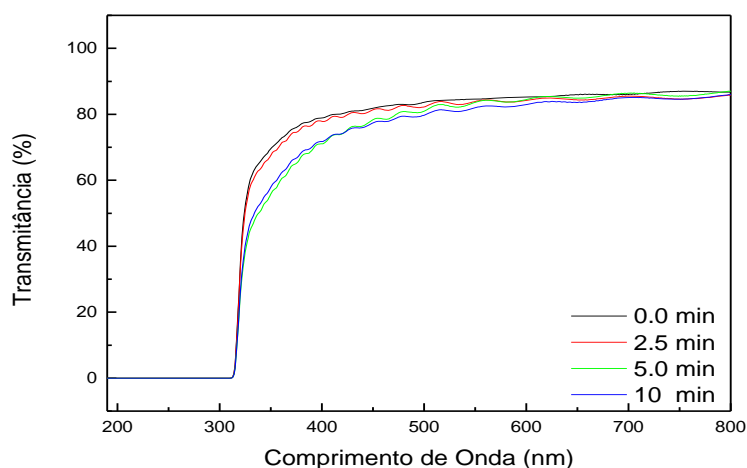


Figura 4.6.3: Espectro de transmitância da transparência. Inicialmente foi feito um pré-tratamento com 50 mtorr de SF₆ por 5 min e 100 W de Potência da RF. Em seguida, foram depositados filmes da mistura SF₆/Isopropanol a 100 W de potência da, sendo 25 mtorr de SF₆ e 25 mtorr de Isopropanol, com tempos de deposição de 2,5, 5 e 10 min.

Assim como observado nos espectros do PET e do PVC Braskem, o tratamento com SF₆ com deposição do filme na transparência, modificou a transmitância em função do tempo de deposição no reator.

A reordenação estrutural do substrato após a inserção do filme, através de ligações químicas, pode tanto aumentar quanto diminuir a área livre de passagem do feixe incidente no material. Esta reordenação, de fato é dependente das condições do tratamento a plasma. Um maior entendimento pode ser evidenciado pela insaturação, causada pela IIIP.

O grau de insaturação dado pelas ligações do tipo π (pi) corresponde à menor passagem de luz quando comparado a ligações do tipo σ (sigma).

Como nos filmes depositados sobre os polímeros, as curvas de transmitância óptica para cada material não seguiu uma seqüência dada pela razão da espessura dos filmes, conclui-se que o coeficiente de absorção tem maior influência no resultado aritmético da exponencial.

Por fim, a figura 4.6.4 apresenta o gráfico de transmitância para o vidro tratado com plasmas da mistura Isopropanol/SF₆ por IIIP.

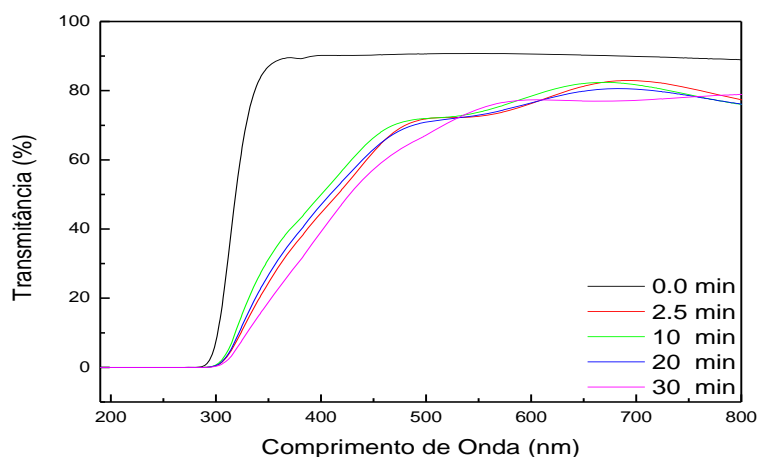


Figura 4.6.4: Espectro de transmitância em função do comprimento de onda para o vidro tratado com plasmas de Isopropanol/SF₆ por IIIP. Inicialmente, um pré tratamento foi feito com 50 mtorr de SF₆ por 5 min. Em seguida, pulsos de alta tensão negativa foram aplicados a 2400 V, com tempo de ciclo de 30 μ s a uma freqüência de 300 Hz.

Nota-se que, para valores de comprimento de onda entre 300 nm e 400 nm, houve uma queda na transmitância óptica para os filmes depositados em 2,5, 10, 20 e 30 min.

5. Conclusões

De forma geral, este projeto contemplou o estudo do comportamento hidrofílico/hidrofóbico dos polímeros comerciais PET e PVC, grau de transmitância dos polímeros transparentes, correlação entre os métodos de tratamento a plasma, efeito do tempo de envelhecimento e revestimento com filmes a-C:H:O. O tratamento a plasma tem se mostrado efetivo na preparação de polímeros comerciais (PET e PVC) como substratos flexíveis para a deposição de óxidos transparentes e condutivos, com enorme importância na aplicação tecnológica em dispositivos eletrônicos sensores, painéis fotovoltaicos, monitores e displays ópticos. Além de contribuir com a reciclagem desses materiais, a pesquisa é feita através de uma técnica limpa (sistema evacuado), relativamente barata e flexível.

A técnica de deposição por IP provocou um aumento bastante significativo nos valores de ângulo de contato enquanto a potência da RF foi variada de 25 W até 150 W em plasmas contendo flúor. O maior ângulo de contato observado foi próximo à 140°. Portanto, considera-se que a superfície do PVC, fluorado a plasma, tornou-se estruturalmente semelhante ao Teflon. O mesmo mecanismo não ocorre comparativamente na técnica de IIIP, que por sua vez, torna hidrofílico as amostras de PET e PVC. Mesmo que a composição do plasma contenha flúor, o oxigênio residual presente no reator liga-se quimicamente a radicais livres durante o processo, ou ligações pendentes capturam

oxigênio e/ou vapor d'água do meio ambiente quando a amostra é retirada do reator. Além disso, é sabido que os átomos de hidrogênio presentes em ligações laterais são facilmente perdidos devido às ligações fracas. As imagens feitas por AFM revelam que o tratamento pela técnica IP aumenta a rugosidade da superfície.

Com relação aos valores de ângulo de contato em função do aumento de pressão de gases no reator, tanto para o PVC quanto para o PET, os valores de ângulo de contato aumentaram com o aumento da pressão de SF₆ no reator, no entanto, esse aumento foi discreto para pressões acima de 25 mtorr, isto é, a partir de 25 mtorr os valores de ângulo de contato tendem a se estabilizar. De fato, mesmo aumentando a quantidade de gás, não há quantidade de gás ionizado suficiente para modificar quimicamente a superfície, pois com o aumento da pressão, têm-se a diminuição do livre caminho médio e diminuindo então a seção de choque e, conseqüentemente, a energia cinética média das moléculas que compõe o plasma. Com relação às medidas de ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento, observam-se pequenas variações que, podem ser atribuídas a reorganização estrutural ocorrida na superfície do polímero logo após o tratamento. Cadeias poliméricas possuem alto grau de flexibilidade e mobilidade o que permite a reordenação de grupos polares e apolares no interior do material através de movimentos translacionais e vibracionais.

Os espectros de transmitância óptica mostraram que, os valores de transmitância podem ser alterados variando-se os parâmetros de processo do plasma. A altas potências há uma maior fragmentação de espécies por quebra de ligações, e a conseqüente recombinação entre diferentes espécies do plasma, ocasionando maior entrelaçamento e distorções nas cadeias rearranjadas, diminuindo desta maneira, o livre caminho da radiação incidente no material, e diminuindo portanto, os valores de transmitância óptica.

As medidas de espessura dos filmes caracterizados pela técnica de perfilometria/microbalança indicaram espessuras na ordem de dezenas de nanômetros, e indicaram um comportamento linear da curva de espessura do filme com o tempo de deposição.

Pela técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho, nota-se que, para maiores tempos de tratamento, as amostras de PET e PVC apresentaram bandas absorção mais pronunciadas, especificamente em 1408 cm^{-1} relativo à deformação C-H e em 2965 cm^{-1} relativo ao estiramento da ligação C-H. O mesmo ocorreu em 1705 cm^{-1} relativo ao estiramento C-H do CH_2 . Pode-se concluir que, com o tempo de deposição ocorreu um aumento do número de espécies do plasma incorporadas ao substrato. Consequentemente, a intensidade para bandas relativas à curva de 30 min.

As modificações das amostras pelo tratamento a plasma foram positivas. De um modo geral, é interessante que o PVC, aplicado a sistemas hidráulicos tenha seu caráter hidrofóbico acentuado. Já a possibilidade da variação controlada do caráter hidrofóbico/hidrofílico permite a adesão de diversas camadas, como óxidos transparentes condutivos, com potencial em dispositivos como painéis fotovoltaicos, monitores flexíveis, painéis *touchscreen*, entre outros. A seletividade da transparência óptica dos filmes pode contribuir para seu potencial em aplicação em dispositivos ópticos. Além de contribuir como técnica alternativa, com custos relativamente baixos, o plasma de descargas elétricas é uma técnica limpa, e as modificações superficiais se dão em tempos relativamente curtos.

6. Referências bibliográficas

CAPÍTULO 1;

- [1]. T. Ando, Y. Arakawa, K. Furuya, S. Komiyama and H. Nakashima (Eds.), *NanoScience and Technology: Mesoscopic Physics and Electronics*. Springer-Verlag, Germany (1998).
- [2] V. A. Shchukin e D. Bimberg, *Review of Modern Physics* 71, 1125 (1999).
- [3] D. Bimberg, M. Grundmann, e N. N. Ledentsov, “Quantum dot heterostructures”, John Wiley & Sons Ltda. (1999).
- [4] P. M. Petroff, A. Lorke, e A. Imamoglu, “Epitaxially self-assembled quantum dots”, *Physics Today*, 46 (2001).
- [5] J. Chen, C. O. Too, A. K. Burrell, G. E. Collis, D. L. Officer e G. G. Wallace, *Synthetic Metals* 137, 1373 (2003).
- [6] K. Potje-Kamloth, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 32, 121 (2002).
- [7] A. B. Djuricic, e Y. H. Leung, *Small* 2, 944 (2006).
- [8] G. C. Yi, C. Wang, e W. Park, *Semicond. Sci. Technol.*20, S22 (2005).
- [9] Y. Vansconcelos, *Ciência e Tecnologia no Brasil – Pesquisa Fapesp* nº99, 74 (2004).
- [10] G. G. Hwang, *Proceedings of the IEEE* 91, 1765 (2003).

- [11] V. Rocha, Univerciência – Publicação da Universidade Federal de São Carlos 5/6, 10 (2003).
- [12] Y. H. Tak, K. B. Kim, H.G. Park, K. H. Lee, J. R. Lee, Thin Solid Films 411,12 (2002).
- [13] H. Kim, J. S. Horwitz, G. P. Kushto, Z. H. Kafa e D. B. Chrisey, Appl. Phys. Lett 79, 284 (2001).
- [14] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*. Academic Press Inc., Orlando (1985).
- [15] N. Morosoff em *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, editado por R. D'Agostino. Academic Press Inc, New York (1990).
- [16] S. Morita e S. Hattori em *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, editado por R. D'Agostino. Academic Press Inc, New York (1990).
- [17] F. F. Shi, Surf. Coat. Technol. 82, 1 (1996).
- [18] H. Biederman e Y. Osada em *Plasma Polymerization Processes*. Elsevier, Amsterdam (1992).
- [19] F. D. Egitto em *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, editado por R., D'Agostino. Academic Press Inc, New York (1990).
- [20] J. R. Conrad e T. Castagna, J. Appl. Phys. 62, 777 (1987).
- [21] J. Tendys, I. J. Donnelly, M.J. Kenny, and J.T.A. Pollock, Appl. Phys. Lett 53 (1988).
- [22] H. Dong, A. Bloyce e T. Bell em *Surface Engeneering Towards the 21th Century*, editado por B. S. Xu. China Machine Press, Beijing (1997).
- [23] H. Dong e T. Bell, First Annual Progress Report, Inco-Copernius IC15-CT96-0705 (1998).
- [24] E. C. Rangel, W. C. A. Bento, M. E. Kayama, W. H. Schreiner e N. C. Cruz, *Surface and Interface Analysis* 35, 179 (2003).

[25] W. C. A. Bento, M. E. Kayama, W. H. Schreiner, N. C. Cruz e E. C. Rangel, *Plasma and Polymers* 8, 1 (2003).

[26] E. C. Rangel, W. C. A. Bento, M. E. Kayama, W. H. Schreiner e N. C. Cruz, *Surface and Interface Analysis* 35, 179 (2003).

[27] E. C. Rangel em *Implantação Iônica por Imersão em Plasmas Aplicada ao tratamento de Polímeros*, relatório científico. Projeto FAPESP Nº 01/02868-0, 26 (2001).

[28] W. C. A. Bento, M. E. Kayama, W. H. Schreiner, N. C. Cruz e E. C. Rangel, *Plasma and Polymers* 8, 1 (2003).

[29] E. C. Rangel; N. C. Cruz; C. M. Lepienski, Effect of helium implantation on the properties of plasma polymer films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191, 704 (2002).

[30] V. Singh, B. Saswat and S. Kumar: *Mater. Res. Soc.*, 139, 869 (2005).

CAPÍTULO 2;

[31] H. Yasuda. *Plasma Polymerization*. Academic Press, N.Y., 4, 19 (1985).

[32] M. A. Lieberman, in *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. Anders, A. John Wiley&Sons, Inc, N. Y., 30 (2000).

[33] R. d'Agostino; *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*, Academic Press, Inc, 1, 20 (1990).

[34] N. Inagaki. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Pennsylvania: Technomic. Publishing Company, 2, 405 (1996).

[35] E. C. Rangel, G. Z. Gadioli e N. C. Cruz. Investigations on the Stability of Plasma Modified Silicone Surfaces. *Plasma and Polymers*, 9, 35 (2004).

[36] B. J. Curtis. H. J. J. Brunner. *End-point determination of aluminium CCL4 plasma etching by optical emission-spectroscopy*. *Electrochem. Soc.*, 125, 829 (1978).

- [37] J. E. Griffiths. E. O. Degenkolb. *Spectroscopic study of radiofrequency oxygen plasma stripping of negative photoresists.2. visible spectrum*. Applied Spectroscopy, 31, 134 (1977).
- [38] H. Yasuda. Plasma for modification of polymers. Journal of Macromolecular Science Chemistry, 10, 383 (1976).
- [39] A. J. van Roosmalen; J. A. G. Baggerman and S. J. H. Brader. *Dry Etching for VLSI*, Plenum Press, New York (1991).
- [40] J. F. Ziegler. *Handbook of Ion Implantation Technology*. New York: Elsevier, 4, 63 (1992).
- [41] R. C. C. Rangel *Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas*. Dissertação de Mestrado UNESP/Sorocaba 2, 19 (2008).
- [42] A. Anders. et al. *Increasing the retained dose by plasma immersion ion implantation and deposition*. Nucl Instr. Meth. B, 102, 884 (1995).
- [43] D. B. T. Mascagni *Estudo das propriedades de barreira de filmes depositados a plasma sobre a liga de alumínio 2024*. Dissertação de Mestrado UNESP/Sorocaba 1, 24 (2009).
- [44] CALLISTER JR., W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais*. Rio de Janeiro: LTC (2002).
- [45] C. Borges. *Pack: tecnologia de embalagem, logística e design*. São Paulo: Ed. Banas Ltda. (2000).
- [46] E. M. Genies; Lapkowski, M.; Santier, C.; Vieil, E.; Synth Met., 18, 631 (1987).
- [47] L. R. Nunes, W. Ormanji, *Tecnologia do PVC*, São Paulo: proeditores / Braskem, 2ª Ed. (2002).
- [48] M. B. Lewis e E.H. Lee, *Nucl. Instr. Meth. B* 61, 457 (1991).
- [49] H. Dong e T. Bell, *Surf. Coat. Technol.* 111, 29 (1999).
- [50] E. H. Lee, Y. Lee, W.C. Oliver e K.L. Mansur, *J. Mat. Research* 8 (1993).

[51] R. Foerch, G. Kill e M. J. Walzak em *Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion*, editado por K.L. Mittal, C.S. Lyons e M. Strobel. Brill Academic Publishers (1994).

[52] E. C. Rangel, N. C. da Cruz, M.A.B. de Moraes e C.M. Lepienski, *Surf. Coat. Technol.* 127, 93 (2000).

[53] J. Wang, E. C. Rangel, N. C. da Cruz, J. W. Swart e M.A.B. de Moraes, *Nucl. Instr. Meth. B* 166, 420 (2000).

CAPÍTULO 3;

[54] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Princípios de análise instrumental* 5 ed, Porto Alegre: bookman, 346 (2002).

[55] S. H. Pine. et. al. *Organic Chemistry*. Tokyo. Mc Grow Hill (1960).

[56] F. Scheinmann. *An introduction to Spectroscopy methods for identification of Organic Compounds*. Orxford: Pergamon Press (1970).

[57] E. Burkarter. *Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbico/Hidrofílico*. Dissertação de Mestrado, UFPR/Curitiba (2006).

[58] R. Williams *Applied Spectroscopy Reviews* , 1520-569X, Volume 25, Issue 1, 63 (1989).

[59] J. Torres; J. I. Cisneros; G. Gordillo & F. Alvarez. A simple method to determine the optical constants and thickness of Zn_xCd_{1-x} thin films. *Thin Solid Films* 289, 238 (1996).

[60] S. V. Canevarolo Jr. *Técnicas de caracterização de polímeros*. Artiliber ed. São Paulo – SP (2004).

[61] G. Sauerbrey, *Z. Physik* 155, 206 (1959).

[62] C. G. da Silva. *Estudo do mecanismo de conversão de zinco na presença de ânions alternativos ao cromato*. Tese de Doutorado, UFRJ/Rio de Janeiro (2007).

[63] L. Bruschi, G. Delfitto, and G. Mistura, "Inexpensive but accurate driving circuits for quartz crystal microbalance", *Review of Scientific Instruments* 70, 153 (1999).

[64] A. Balasubramanian, M. Radhakrishnan, and C. Balasubramanian, "An inexpensive digital crystal thickness monitor", *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 14, 123 (1981).

[65] L. Bouzidi, S. S. Narine, K. G. Stefanov, and A. J. Slavin, "High-stability quartz-crystal microbalance for investigations in surface science", *Rev. Sci. Instrum.* 74, 3039 (2003).

[66] G. Hayderer, M. Schmid, P. Varga, H. P. Winter, and F. Aumayr, "A highly sensitive quartz-crystal microbalance for sputtering investigations in slow ion – surface collisions", *Rev. Sci. Instrum.* 70, 3696 (1999).

[67] H. A. Ashworth and L. W. Shacklette, "Mass/thickness detector employing inexpensive integrate circuits", *Rev. Sci. Instrum.* 49, 1653 (1978).

[68] J. Deklerk and E. F. Kelly, "Vapor-deposited thin-film piezoelectric transducers", *Rev. Sci. Instrum.* 36, 506 (1965).

CAPÍTULO 4;

[69] Agnelli, José Augusto M. Espectroscopia no Infravermelho:anotações para aula da disciplina Técnicas de Medidas e Instrumentação em Engenharia de Materiais, UFSCar/São Carlos, 61 (1994).

[70] F. M. Mirabella, "*Principles, theory, and practice of Internal Reflection Spectroscopy*", Internal Reflection Spectroscopy-Theory and Applications, ed F. M. Mirabella; M. Dekker, Inc. New York (1993).

[71] M. Beltrán; J. C. Garcia; A. Marcilla. Infrared Spectral Changes in PVC and Plasticized PVC during gelation and fusion. *European Polymer Journal*, 33, 453 (1997).

[72] S. A. Sadeek, *J. Molec. Struct.*, 1, 753 (2005).

[73] M. C. Feitor, *Estudo da molhabilidade de tecidos 100% poliéster tratados em plasma N₂/O₂ em função do seu envelhecimento natural*. Dissertação de Mestrado. UFRN/Natal (2006).

[74] R. C. C. Rangel. *Aplicação da eletrocapilaridade na manipulação de microgotas*. Dissertação de Mestrado. UNESP/Sorocaba (2008).

[75] H. Dong; T. Bell. State-of-the-art overview. Ion beam surface modification of polymer towards improving tribological properties. *Surface and Coating Technology* 111, 29 (1999).

[76] R. D. Mansano. *Corrosão de Silício por plasma para aplicação de micro canais*. Tese de Doutorado, 153 (1998).

[77] J. E. Turner. Interaction of ionizing radiation with matter. *Health Phys.* 3, 228 (2004).

[78] R. Foerch; G. Kill; e M. Walzak. Plasma Surface Modification of Polypropylene: Short-term vs. Long-term Plasma treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology* 7, 1077 (1993).

[79] S. M. Darbello, *Estudo da reciclagem mecânica de Poli (Cloro de Vinila) PVC proveniente de resíduos da construção civil*. Dissertação de Mestrado UNESP/Sorocaba (2008).

7. Anexos

Participação em congressos:

I EPCEM – I Encontro de pesquisadores e cientistas em Ciência e Engenharia de Materiais realizado na cidade de Ilha Solteira – SP, no período de 11 a 13 de Julho de 2009.

Medição do ângulo de contato do PVC tratado com plasmas de SF₆/Isopropanol

Péricles L. Sant’Ana; José R. R. Bortoleto; Gilsandro de Oliveira; Robinson N. Costa.

Propriedades mecânicas de tração e impacto do PVC virgem e reciclado em diferentes granulometrias.

Sabrina M. D. Prestes; Sandro D. Mancini; Péricles L. Sant’Ana; Antônio R. Junior; Raquel C. Keiroglo

X International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition realizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) na cidade de São José dos Campos – SP, no período de 7 a 11 de setembro de 2009.

STUDY OF SURFACE CHARACTERISTICS OF PET AND PVC FILMS TREATED BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION

P. L. Sant’Ana, J. R. R. Bortoleto, E. C. Rangel, R. C. C. Rangel, G. Oliveira.

XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBRAVIC) realizado em Campos do Jordão – SP, no período de 13 a 16 de setembro de 2009.

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES AND SURFACE CHARACTERISTICS OF PET AND PVC FILMS TREATED BY PLASMA

Péricles L. Sant’Ana, José Roberto Ribeiro Bortoleto, Rita de Cássia C. Rangel, Nilson C. da Cruz and Elidiane C. Rangel