

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**

**CAMPUS DE GUARATINGUETÁ**

**ALONSO HERNAN RICCI CASTRO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE JATOS DE PLASMA EM PRESSÃO  
ATMOSFÉRICA E SUA APLICAÇÃO PARA DEPOSIÇÃO**

Guaratinguetá

2017

**ALONSO HERNAN RICCI CASTRO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE JATOS DE PLASMA EM PRESSÃO  
ATMOSFÉRICA E SUA APLICAÇÃO PARA DEPOSIÇÃO**

Tese Apresentada ao Conselho de Pós-graduação  
do Curso de Física da Faculdade de Engenharia do  
Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual  
Paulista, como parte dos requisitos para obtenção  
do diploma de Doutor em Física .

Orientador: Prof Dr. Konstantin G. Kostov.

Coorientador: Dr. Vadym Prysiashnyi.

Guaratinguetá

2017

C355d	<p>Castro, Alonso Hernan Ricci</p> <p>Desenvolvimento e caracterização de jatos de plasma em pressão atmosférica e sua aplicação para deposição / Alonso Hernan Ricci Castro – Guaratinguetá, 2017</p> <p>140 f. : il.</p> <p>Bibliografia: f. 112-122</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.</p> <p>Orientadora: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov</p> <p>Coorientador: Prof. Dr. Vadym Prysiazhnyi</p> <p>1. Jato de plasma. 2. Polímeros. 3. Plasma (Gases ionizados). I. Título.</p> <p>CDU 533.9(043)</p>
-------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

*ALONSO HERNAN RICCI CASTRO*

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“DOUTOR EM FÍSICA”

PROGRAMA: FÍSICA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

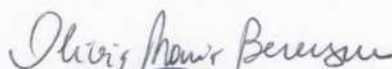


Prof. Dr. Konstatin Georgiev Kostov  
Coordenador


*BANCA EXAMINADORA:*



Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV  
Orientador / UNESP/FEG



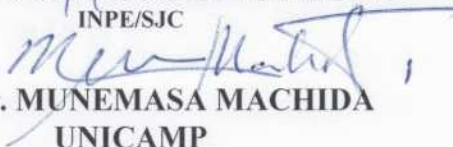
Prof. Dr. OLIVIA MARIA BERENGUE  
UNESP/FEG



Prof. Dr. GILBERTO PETRACONI FILHO  
ITA/CTA



Prof.ª Dr.ª. CARINA BARROS MELLO  
INPE/SJC



Prof. Dr. MUNEMASA MACHIDA  
UNICAMP

Junho de 2017

## **DADOS CURRICULARES**

### **ALONSO HERNAN RICCI CASTRO**

- NASCIMENTO** 06.09.1978 - Lima / Peru
- FILIAÇÃO** Luis Alberto Ricci Castro  
Lidia Socorro Castro Quispe
- 2001 / 2009** Graduação em Física - Bacharelado em Física  
Facultad de Ciencias Naturales y Matemática  
Universidad Nacional del Callao - UNAC  
Callao-Peru
- 2011 / 2013** Curso de Pós-Graduação em Física, nível Mestrado  
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá  
Universidade Estadual Paulista - UNESP  
São Paulo-Brasil.
- 2013 / 2017** Curso de Pós-Graduação em Física, nível Doutorado  
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá  
Universidade Estadual Paulista - UNESP  
São Paulo-Brasil.

*Esta dissertação é dedicada aos meus pais **Luis e Lidia**  
e a memória de meu avô **Hernan**, pelo apoio e conselhos  
dados.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais **Lidia e Luis**, que dignamente me apresentaram à importância da família e o caminho da honestidade e persistência. E à minha família pelo estímulo e paciência a mim transmitidos.

Ao **Prof. Konstantin**, meu orientador, pela oportunidade de realizar este trabalho ao lado de alguém que inspira sabedoria; meu respeito e admiração pela sua serenidade, capacidade de análise do perfil de seus alunos, e pelo seu dom no ensino da ciência, inibindo sempre a vaidade em prol da simplicidade e eficiência.

A realização de um projeto de pesquisa como este só foi possível com o apoio de vários colaboradores. Aos membros do grupo de plasma da FEG UNESP, sem este apoio esta luta seria mais complicada. Especialmente à **Thalita, Felipe e Pedro**. Em especial ao meu co-orientador **Vadym** e aos professores **Honda e Rogério** pelos conselhos e amizade nestes quatro anos de doutorado que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma. O meu reconhecimento e gratidão.

Aos amigos **Andres, Carlos, Greta, Justo, Elver, Daniel, Mariela, Nilton, Andre, Alessandro** e **Rosana**, os precursores de tudo, que exemplificam a ética e competência profissionais, com dedicação e aprimoramento contínuos e também pelo incentivo e oportunidade de convívio pessoal.

Especialmente quero agradecer à **Ana**, por conseguir me auxiliar neste último ano e que conseguiu, de alguma maneira, me fazer recuperar a motivação e inspiração que eu já havia perdido. Meus eternos agradecimentos a ela que, sem saber, me ajudou nos momentos mais difíceis.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - **CAPES**.

*"... Teste ideias mediante as observações e experiências. Se uma ideia preferida não passar por um teste bem elaborado, está errada! Esqueça."*

***Neil deGrasse Tyson***

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo dos parâmetros que influenciam o comportamento de um jato de plasma em pressão atmosférica e sua aplicação em deposição de filmes poliméricos. Com esta finalidade, foram utilizadas duas diferentes configurações de eletrodos em jatos de argônio: um de eletrodo anular externo e outro com eletrodo cilíndrico interno. Também foram utilizadas três geometrias diferentes de bocal de saída do jato (cônico fechado, reto e cônico aberto), usando um eletrodo cilíndrico interno. Os jatos de plasma de argônio operam em modo filamentar, com os filamentos se espalhando por todo o volume do tubo dielétrico, disposto coaxialmente ao eletrodo. Neste trabalho também foi desenvolvido um jato de plasma para a deposição de filmes poliméricos, constituído de um eletrodo de alta tensão em forma cilíndrica localizado no eixo longitudinal do jato, e um eletrodo aterrado na forma de anel que está fixado ao redor do bocal do jato. O estudo foi iniciado com a comparação de dois métodos utilizados para o cálculo da potência. Para os dois jatos de plasma observou-se que o método mais adequado para calcular a potência de descarga é o método da figura de Lissajous, que fornece um erro experimental menor que 3 %. Após realizar a caracterização elétrica dos jatos de plasma, pode-se observar que a potência e a forma de onda da corrente dependem de diferentes parâmetros, que são apresentados em ordem da maior a menor influência da distância bocal-substrato, do fluxo de gás, do tipo de substrato e da geometria do bocal. A deposição de filmes poliméricos foi influenciada pela geometria do jato de plasma e do fluxo dos gases. Os filmes depositados sem movimento do substrato apresentam uma taxa de deposição de 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ . A análise XPS mostrou que os filmes são constituídos em sua maioria por grupos alifáticos C-C/C-H e em menor proporção por hidroxila, éster e ácido carboxílico. Mediante a implementação de uma plataforma móvel foi possível depositar filmes poliméricos em uma grande área, o que amplia a gama de aplicações dos jatos de plasma desenvolvidos neste trabalho.

**PALAVRAS-CHAVE:** Jato em plasma a pressão atmosférica. Filmes poliméricos.

## ABSTRACT

The goal of this work was to study the parameters which influence the electrical behavior of an atmospheric pressure plasma jet and its application for polymeric films deposition. For this purpose, two different configurations of electrodes were used in argon jets: one with an external annular electrode and the other with an internal cylindrical electrode. Also, three different jet nozzle geometries were adopted using an internal cylindrical electrode: tapered nozzle, straight nozzle and enlarged nozzle. The argon plasma jets operate in filament mode, with the filaments spreading throughout the volume of the dielectric tube, arranged coaxially to the electrode. On this work, a plasma jet system was developed to deposit polymer films, this system consists of a cylindrical high voltage electrode located in the longitudinal axis of the jet, and a grounded electrode in the form of a ring that is fixed around the nozzle of the jet. The study started comparing both methods for calculation of the power of plasma jets. Afterwards, it was concluded that the best method was the Lissajous method giving 3 % of experimental error. After electrical characterization of the plasma jet it was found that the power and current were influenced by different parameters, presented in order of their importance: distance, gas flow, type of substrate and nozzle geometry. The polymer films deposition was influenced by the plasma jet geometry and the gas flow. The films deposited without movement have 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  of deposition rate. The XPS analysis shows that the films are made mostly from aliphatic groups C-C/C-H and in lesser extension by hydroxyl, ester and carboxylic acid. Through implementation of mobile platform was possible to deposit polymer films over larger area.

**KEYWORDS:** Atmospheric pressure plasma jet. Polymeric films.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Variação da temperatura do gás ( $T_g$ ) e a temperatura dos elétrons ( $T_e$ ) com a pressão. . . . .	26
Figura 2	Identificação de tipos de plasma em função da faixa de densidade e temperatura eletrônica. . . . .	27
Figura 3	Configuração da descarga corona com configuração de eletrodos ponta-plano . .	31
Figura 4	Diferentes configurações dos eletrodos nos DBDs. . . . .	32
Figura 5	Descrição da geração e propagação das microdescargas. . . . .	33
Figura 6	Diagrama esquemático de um sistema de geração de um jato de plasma de dois eletrodos. . . . .	35
Figura 7	Modos de operação do jato de plasma. Modo caótico (a), modo <i>bullet</i> (b) e modo contínuo (c). . . . .	37
Figura 8	Imagens obtidas com câmera de alta velocidade. a) A sequência de três fotos obtidas com o mesmo tempo de atraso respectivo ao início do sinal dos <i>bullets</i> em modo caótico e b) No modo <i>bullet</i> estes se propagam com velocidade constante.	38
Figura 9	Propagação dos <i>bullets</i> mediante o processo de foto-ionização. . . . .	39
Figura 10	Jatos de plasma com (a) campo elétrico radial e (b) campo linear, (c) relação da intensidade de luz emitida no eixo axial com o eletrodo. . . . .	40
Figura 11	Representação de diferentes jatos de plasma que operam usando gases nobres .	43
Figura 12	(a) Representação gráfica da matriz de jatos. (b) Tensão e corrente da fonte RF pulsada, assim como a imagem das plumas de plasma. (c) Tensão e corrente da fonte DC pulsada e as plumas de plasma geradas. . . . .	44
Figura 13	Imagens da matriz de jatos de plasma. a) Jato de plasma central. b-e) Jato de plasma operando em modo acoplado. f-i) jato de plasma operando em modo colimado. . . . .	45
Figura 14	(1) Representação da matriz linear de jatos de plasma com um resistor em série para cada jato de plasma. (2) Imagem de Schlieren mostra a interação dos jatos de plasma operando com tensão de 19 kV <sub>pp</sub> . . . . .	47
Figura 15	a) Espectro de emissão de plasma gerado em um reator DBD. b) Espectro de emissão de alta resolução do N <sub>2</sub> . . . . .	48
Figura 16	Representação de um jato de plasma com capacitor e resistor ligados em série para a determinação da potência consumida. . . . .	49

Figura 17	a) Gráfico Q-V da descarga de volume (DBD). b) Gráfico Q-V da descarga de superfície. . . . .	51
Figura 18	a) Representação esquemática da DBD. b) Circuito equivalente da DBD. . . . .	52
Figura 19	a) Representação esquemática do jato de plasma de dois eletrodos de alta tensão. b) Circuito equivalente modelo do jato de plasma. . . . .	53
Figura 20	Mecanismo de polimerização a plasma. A direita o modelo cinético (CAP) e a esquerda o modelo de crescimento de ativação por íons (AGM). . . . .	56
Figura 21	a) Desenho da câmara PECVD com reator DBD. b) Mecanismo geral de deposição no reator DBD. . . . .	58
Figura 22	Diagrama do reator DBD usado na deposição de filmes e nanopartículas mediante a introdução de monômeros em aerossol. . . . .	59
Figura 23	a) Configuração experimental geral do jato de plasma de eletrodo anular. b) Configuração geométrica do jato (tubo de alumina). c) Jato de plasma gerado com fluxo de argônio de 0,8 L/min e tensão 15 kV <sub>p-p</sub> . . . . .	61
Figura 24	a) Configuração experimental geral do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. b) Configuração geométrica do jato (tubo de vidro). c) Jato de plasma com 0,8 L/min e tensão 15 kV <sub>p-p</sub> . . . . .	61
Figura 25	a) Configuração geral do jato de plasma de eletrodo cilíndrico sólido b) Diagrama dos três diferentes bocais, bocal cônico (1), bocal reto (2) e bocal aberto (3). c) Imagem dos três jatos de plasma operando com gás argônio e uma tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> . . . . .	63
Figura 26	a) Diagrama do jato de plasma usado para deposição de filmes poliméricos . b) Configuração geométrica do jato. c) Jato de plasma operando com argônio (gás primário), ar e acetileno (gases secundários). . . . .	65
Figura 27	Medida da área tratada pelo jato de plasma usando uma gota de água de 32 μL (a) e gotas de 1 μL (b). . . . .	67
Figura 28	Forma de onda da corrente do jato de plasma com eletrodo anular. Fluxo de argônio de 0,8 L/min, tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> , frequência 19 de kHz e distância bocal-substrato de 15 mm. . . . .	70
Figura 29	Forma de onda da corrente do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Fluxo de gás de 0,8 L/min, tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> , frequência de 19 kHz e distância bocal-substrato de 10 mm. . . . .	71

Figura 30	Gráfico da figura de Lissajous do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Fluxo de argônio de 0,8 L/min, tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> , frequência de 19 kHz e distância bocal-substrato de 10 mm. . . . .	72
Figura 31	Variação da potência com a distância bocal-substrato do jato de plasma de eletrodo anular. Fluxo de argônio de 0,8 L/min, tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> , frequência de 19 kHz. O erro experimental foi menor que 3%. . . . .	73
Figura 32	Mudança da potência com a distância bocal-substrato do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Fluxo de 0,8 L/min, tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> , frequência de 19 kHz. O erro experimental foi menor que 3%. . . . .	73
Figura 33	Dispersão dos valores da potência obtidos através do método de integração direta do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Fluxo de gás argônio 0,8 L/min, tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> , frequência de 19 kHz e distância bocal-substrato de 35 mm. . . .	75
Figura 34	Forma de onda da corrente do jato de plasma de eletrodo cilíndrico em contato com substrato de vidro. Tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> e frequência de 19 kHz operando com argônio. . . . .	77
Figura 35	Variação da potência dissipada no jato de plasma de eletrodo cilíndrico com a distância bocal-substrato usando os três tipos de substratos. . . . .	78
Figura 36	Variação da área afetada no substrato de acrílico pelo tratamento com plasma medida por ângulo de contato. Distância bocal-substrato de 10 mm, tensão 15 kV <sub>p-p</sub> e frequência de 19 kHz. . . . .	79
Figura 37	Determinação do plasma espalhado em substrato de vidro, eletrodo aterrado, distância bocal-substrato de 10 mm, fluxo de 0,8 L/min, tensão de 14 kV <sub>p-p</sub> e frequência de 19 kHz. a) Fotos obtidas perpendicularmente ao plasma. b) Perfil da luminosidade obtido pelo software ImageJ. . . . .	80
Figura 38	Variação do diâmetro do plasma espalhado na superfície do teflon usando somente o dielétrico (D), eletrodo flutuante (F) e eletrodo aterrado (G). Fluxo de gás de 0,8 L/min, distância bocal-substrato de 10 mm e frequência de 19 kHz. . . . .	81
Figura 39	Fotografias dos jatos de plasma operando com uma tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> , distância bocal-substrato de 2 mm com tempo de exposição de 33 ms. Os jatos de bocal cônico, reto e aberto operaram com fluxos de 0,4 L/min, 0,6 L/min e 0,8 L/min, respectivamente. . . . .	84

Figura 40	Aparência visual do jato de plasma de bocal aberto usando fotografias obtidas com tempo de exposição de 25 ms. a) Distância bocal-substrato de 16 mm e fluxo de gás de 1,6 L/min. b) Distância de 3 mm e fluxo de 0,8 L/min. c) Distância de 0,5 mm e fluxo de 0,8 L/min. . . . .	85
Figura 41	Forma de onda da corrente do jato de plasma de bocais aberto, reto e cônico. Tensão aplicada de 15 kV <sub>p-p</sub> , frequência de 19 kHz, fluxo de gás de 0,6 L/min e distância bocal-substrato de 2 mm (a) e 10 mm (b) . . . . .	85
Figura 42	Gráfico Q-V do jato de plasma de bocal reto. Tensão aplicada de 15 kV <sub>p-p</sub> , frequência de 19 kHz, fluxo de gás de 0,6 L/min e distância bocal-substrato de 2 mm. . . . .	86
Figura 43	Variação da potência com a distância bocal-substrato para os três tipos de bocal.	87
Figura 44	Forma de onda da corrente de descarga nos eletrodos do bocal e substrato. . . .	90
Figura 45	Gráfico Q-V obtido do eletrodo do bocal. . . . .	90
Figura 46	A espectroscopia de emissão óptica do jato de plasma operando com fluxo de argônio de 0,45 L/min, ar de 0,045 L/min e acetileno de 0,045 L/min. . . . .	91
Figura 47	espectro de emissão do N <sub>2</sub> na faixa de 370 - 410 nm utilizada para avaliar T <sub>r</sub> e T <sub>v</sub> .	92
Figura 48	Imagens de filmes depositados com formação de pó na superfície. . . . .	92
Figura 49	Imagem dos filmes depositados sem pó. a) Filme depositado por 3 minutos. b) O mesmo filme depois de ser imerso em água. . . . .	93
Figura 50	Análise da topografia de filme depositado por 3 minutos. a) Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 30.000 b) Microscopia de força atômica com diferentes escalas. . . . .	94
Figura 51	Ângulo de contato do filme depositado por 3 minutos. . . . .	94
Figura 52	Imagem dos filmes depositados por 3 minutos. a) um minuto de tratamento com plasma de Ar + ar depois da deposição, b) deposição alternada com 30 s de deposição seguido por 10 s de tratamento com plasma. . . . .	95
Figura 53	Medida do ângulo de contato do filme com deposição alternada após 24h de imersão em água e secagem por 48 h. . . . .	96
Figura 54	Medida do ângulo de contato do filme depositado e pós-tratado com plasma por um minuto. O filme foi imerso em água por 24h e posteriormente seco por 48h.	96
Figura 55	Perfil da espessura do filme depositado com 4 mm de distância até o substrato após 2, 3 e 4 minutos de deposição. . . . .	97
Figura 56	Imagem do filme depositado após a imersão em água e ilustração das regiões onde foram realizadas as medidas da espessura do filme. . . . .	97

Figura 57	Espectro de infravermelho do: a) substrato de vidro, b) filme depositado por 3 minutos e c) filme depositado por 3 minutos com 2 meses de envelhecimento. . . . .	99
Figura 58	Composição química dos filmes depositados por 3 minutos. . . . .	100
Figura 59	Identificação dos grupos funcionais que constituem o filme depositado por 3 minutos. . . . .	100
Figura 60	a) Filme depositado com a plataforma móvel cortado na parte central nos eixos X e Y. b) Perfil da espessura medida no eixo X. c) Perfil da espessura no eixo Y. . . . .	101
Figura 61	Composição química dos filmes depositados por 3 minutos com movimento e filmes envelhecidos por duas semanas. . . . .	102
Figura 62	Grupos funcionais que compõem o filme depositado por 3 minutos e o filme envelhecido por duas semanas. . . . .	102
Figura 63	Sinal de corrente coletada no resistor e tensão aplicada no jato de plasma. . . . .	121
Figura 64	Típica figura de Lissajous coletada no jato de plasma. . . . .	122
Figura 65	Imagem do osciloscópio utilizado na captura dos sinais de carga, corrente e tensão do Departamento de Física e Química, da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da UNESP. . . . .	122
Figura 66	Diagrama da configuração Czerny-Turner. . . . .	124
Figura 67	Espectrômetro de Emissão Óptica existente no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP. . . . .	124
Figura 68	a) Imagem do plasma espalhando-se sobre uma superfície. b) Análise da luminosidade do plasma sobre a superfície usando o software <i>ImageJ</i> . . . . .	125
Figura 69	Representação das forças que atuam em uma gota do líquido sobre uma superfície sólida. . . . .	127
Figura 70	Goniômetro utilizado nas medidas da molhabilidade do Laboratório de Plasma e aplicações da FEG-UNESP. . . . .	127
Figura 71	Representação básica do AFM. . . . .	128
Figura 72	Microscópio de Força Atômica do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP. . . . .	129
Figura 73	a) Volume de interação feixe-amostra e as regiões de onde são emitidos os elétrons retro-espalhados e raios-x. b) Esquema fundamental do microscópio eletrônico de varredura. . . . .	130
Figura 74	Microscópio Eletrônico de Varredura do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP. . . . .	131
Figura 75	Desenho básico de um microscópio confocal . . . . .	132

Figura 76	Equipamento utilizado na medida da espessura dos filmes existente no Departamento de Física e Química da FEG-UNESP. . . . .	133
Figura 77	Diagrama do interferômetro óptico de Michelson. . . . .	134
Figura 78	Espectroscópio de luz Infravermelha por Transformada de Fourier do Departamento de Física e Química da FEG-UNESP. . . . .	135
Figura 79	Desenho do XPS. . . . .	136
Figura 80	Espectroscopio de Fotoelétrons Excitados por Raios X. . . . .	138

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – subdivisão do plasma e valores típicos de temperaturas. . . . .	26
Tabela 2 – Parâmetros típicos de uma microdescarga. . . . .	34
Tabela 3 – Resultados do estudo estatístico do jato de plasma de eletrodo anular. Distância bocal-substrato de 15 mm (região A), 25 mm (região B), 40 mm (região C). . . . .	75
Tabela 4 – Resultados do estudo estatístico do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Distância bocal-substrato de 10 mm (região A), 19 mm (região B), 30 mm (região C). . . . .	75
Tabela 5 – Correspondência entre a forma de onda da corrente padrão e o fluxo da gás em L/min. . . . .	77
Tabela 6 – Diâmetro da superfície pela qual a gota de água se espalha após 5 segundos de tratamento. . . . .	79
Tabela 7 – Diâmetro da área apartir de medida de ângulo de contato (usando gotas de 0,5 $\mu$ L). . . . .	80
Tabela 8 – Diâmetro do plasma espalhado. Fluxo de gás de 0,8 L/min, distância bocal-substrato de 10 mm. Só dieletrico (D), eletrodo flutuante (F) e eletrodo aterrado (G). O erro das medidas foi menor que 2 mm. . . . .	81
Tabela 9 – Valores comparativos do tamanho da área afetada pelo tratamento com jato de plasma usando os três métodos citados. Tensão de 15 kV <sub>p-p</sub> e fluxo de gás de 0,8 L/min. . . . .	82
Tabela 10 – Espalhamento do plasma em função do tipo de bocal e distância bocal-substrato. . . . .	87
Tabela 11 – Diâmetro da área afetada pelo plasma após 3 segundos de tratamento com os três jatos de plasma. . . . .	88
Tabela 12 – Valores da potência do jato de plasma com diferentes mistura de gases. Tensão aplicada de 15 kV <sub>p-p</sub> , frequência de 19 kHz e fluxo dos gases argônio de 0,45 L/min, ar de 0,045 L/min e acetileno de 0,045 L/min. . . . .	91
Tabela 13 – Medidas das espessura dos filmes depositados usando os quatro métodos. Amostras químicamente limpas (CC), deposição alternada (PA), pré-tratado com plasma (PT) e pós-tratamento com plasma (PPT). . . . .	98
Tabela 14 – Espessura no centro do filme depositado com diferentes tempos de deposição. . . . .	102

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

JPPA	Jatos de plasma em pressão atmosférica
$\lambda_D$	Comprimento de Debye
$T_e$	Temperatura dos elétrons
$n_e$	Densidade de elétrons
$N_e$	densidade numérica de elétrons
$m_e$	Massa do elétron
$\tau$	Tempo médio entre elétrons
$T_v$	Temperatura vibracional
$T_i$	Temperatura dos íons
$T_o$	Temperatura do gás
$T_r$	Temperatura de rotação
DC	Direct current
AC	Alternating current
DBD	Descarga por barreira dielétrica
SD	Surface discharge
VD	Volume discharge
OES	Optical Emission Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
CM	Confocal Microscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared Radiation
XPS	Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> . . . . .	<b>23</b>
2.1	Teoria de Plasma . . . . .	23
2.2	Plasma Atmosférico . . . . .	28
2.2.1	Plasma frio em equilíbrio térmico (arco ou tocha de plasma) . . . . .	29
2.2.2	Descarga Corona . . . . .	30
2.2.3	Descarga por Barreira Dielétrica . . . . .	31
<b>3</b>	<b>JATO DE PLASMA</b> . . . . .	<b>35</b>
3.1	Classificação dos Jatos de Plasma . . . . .	41
3.2	Matriz de Jatos de Plasma . . . . .	44
3.3	Diagnóstico dos jatos de Plasma . . . . .	47
3.3.1	Diagnóstico Óptico . . . . .	47
3.3.2	Diagnóstico Elétrico . . . . .	49
3.4	Aplicações dos Jatos de Plasma . . . . .	53
<b>4</b>	<b>POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA</b> . . . . .	<b>55</b>
4.1	Polimerização por Plasma em Baixa Pressão . . . . .	55
4.2	Polimerização do Plasma a Pressão Atmosférica . . . . .	57
<b>5</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> . . . . .	<b>60</b>
5.1	Arranjo Experimental dos Jatos de Plasma . . . . .	60
5.2	Parâmetros de Operação . . . . .	65
5.3	Caraterização do jato de plasma . . . . .	66
5.4	Preparação das Amostras . . . . .	66
5.5	Caracterização das Amostras . . . . .	67
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> . . . . .	<b>69</b>
6.1	Medidas Elétricas de Jatos de Plasma com um Eletrodo . . . . .	69
6.2	Interação do Jato de Plasma com Diferentes Substratos . . . . .	76

6.3	Influência da Geometria do Bocal no Comportamento do jato de Plasma . . . . .	83
6.4	Deposição de filmes poliméricos usando jato de plasma de Argônio/Acetileno . . .	89
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS . . . . .</b>	<b>107</b>
<b>9</b>	<b>PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .</b>	<b>108</b>
9.1	Artigos Completos Publicados em Periódicos . . . . .	108
9.2	Trabalhos Publicados em Anais de Eventos . . . . .	108
9.3	Estágio de Docência . . . . .	109
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>110</b>
	<b>APÊNDICE A – MÉTODO DE INTEGRAÇÃO DIRETA E DA FIGURA DE LISSAJOUS . . . . .</b>	<b>121</b>
	<b>APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA (OES) . . .</b>	<b>123</b>
	<b>APÊNDICE C – ANÁLISE DO ESPALHAMENTO DO PLASMA . . . . .</b>	<b>125</b>
	<b>APÊNDICE D – MOLHABILIDADE: MEDIDAS DE ÂNGULO DE CON- TATO . . . . .</b>	<b>126</b>
	<b>APÊNDICE E – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) . . . . .</b>	<b>128</b>
	<b>APÊNDICE F – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) . . . . .</b>	<b>130</b>
	<b>APÊNDICE G – MICROSCOPIA CONFOCAL (CM) . . . . .</b>	<b>132</b>
	<b>APÊNDICE H – ESPECTROSCOPIA DE LUZ INFRAVERMELHA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) . . . . .</b>	<b>134</b>
	<b>APÊNDICE I – ESPECTROSCOPIA POR FOTOEMIÇÃO DE RAIOS X . . . . .</b>	<b>136</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os jatos de plasma em pressão atmosférica (JPPA) têm sido objeto de intensos estudos. Os JPPA têm a capacidade de gerar espécies químicas ativas e ionizadas no ar, sem a necessidade de aumentar a temperatura do gás ou utilizar baixa pressão (câmara de vácuo) (SIGENEGGER et al., 2016). Atualmente, mediante o uso de novos geradores, os jatos de plasma podem gerar plumas de plasma com temperaturas que variam entre 25 e 30 °C (CHENG; LIYE; ZHAN, 2006). A temperatura real da superfície é um fator importante na ativação de materiais termos-sensíveis ou orgânicos (BORNHOLDT; WOLTER; KERSTEN, 2010). A natureza das interações entre o plasma e o substrato pode determinar o tipo e o grau de modificação física e química que podem ocorrer (funcionalização, deposição, *etching* e entrelaçamento) (BAZAKA et al., 2011). Esta capacidade faz com que os JPPA tenham múltiplas aplicações como, por exemplo, em tratamentos superficiais de metais e polímeros e materiais termo sensíveis (NASTUTA et al., 2017).

Uma das consequências do tratamento com plasma é a melhora da adesão das superfícies. Por exemplo, foi relatado por Lommatzsch et al (LOMMATZSCH et al., 2007), que após tratamento com plasma, a força das ligações adesivas do polietileno aumentou de 0,5 MPa para 2 MPa mediante modificações químicas na superfície. Também foi observado que o tratamento com plasma tem a capacidade de melhorar a adesão de corantes em tecidos (ZHOU et al., 2017). Mais recentemente, surgiu outra importante aplicação: o tratamento de bactérias, fungos e células cancerígenas (CHOI; PULIGUNDLA; MOK, 2016; BEKESCHUS et al., 2016). Além disso, os JPPA estão sendo usados para realizar deposição de filmes poliméricos em pressão atmosférica sobre diferentes tipos de superfícies (HEGEMANN et al., 2016; GANDHIRAMAN et al., 2016), a fim de aumentar a biocompatibilidade, proteger a superfície contra a corrosão ou ainda melhorar a adesão entre as superfícies (MUSSANO et al., 2017). Devido ao alto grau de entrelaçamento comparado com os polímeros convencionais, os polímeros depositados com plasma possuem uma alta estabilidade térmica (maior que 400 °C) e química (KRAUS; CRUZ; MÜLLER, 2003).

Os filmes poliméricos amorfos hidrogenados (a-C:H) são amplamente usados nas áreas científica e industrial devido às suas propriedades mecânicas, químicas, tribológicas, ópticas e eletrônicas (CHANDRASHEKARAI AH et al., 2016). Por exemplo, mediante o uso de um reator de plasma a pressão atmosférica que opera com argônio e metano, foi possível modificar a porosidade das membranas de Polivinil fluorado. Isto pode ser aplicado em filtração, dessalinização e purificação (JUANG et al., 2014). Na área da biologia, foi relatado que os filmes depositados a partir do acetileno têm potencial de aplicação na imobilização de bio-moléculas, como enzimas (HEYSE et al., 2007).

As características do plasma produzido em reatores tipo descarga por barreira dielétrica (DBD) são influenciadas por múltiplos fatores, como potência, geometria dos eletrodos, gás de trabalho e o tipo de barreira dielétrica (HAO; JI; QIU, 2012). Por exemplo, após o tratamento com jato de plasma de argônio em polietileno, foi observado que um aumento na potência leva a um aumento na concentração de oxigênio na superfície do material tratado (DEYNSE et al., 2015). Também foi relatado que a taxa de polimerização do monômero no plasma atmosférico está diretamente relacionada à potência aplicada (OZKAN et al., 2015). Além disso, os testes realizados em bactérias mostraram que é necessária uma correta medida da potência, pois esta influencia muito no tempo de tratamento (STOFFELS; SAKIYAMA; GRAVES, 2008). Em resumo, as aplicações dos jatos de plasma são influenciados por diferentes parâmetros e, em especial, a potência.

Uma das propostas deste trabalho é realizar a caracterização elétrica do jato de plasma e determinar qual dos métodos para o cálculo da potência (figura de Lissajous ou integração direta) produz menor incerteza. Além disso, serão determinados os parâmetros dos quais dependem a potência e qual é o efeito da geometria do bocal da saída do jato sobre a potência, bem como avaliar as principais aplicações do jato de plasma desenvolvido.

Existe uma grande variedade de filmes poliméricos que podem ser depositados em pressão atmosférica. As diferentes composições químicas dos filmes poliméricos permitem que sejam usados em diversas aplicações. Os filmes poliméricos de acetileno com nano-partículas de prata têm propriedades elétricas que podem ser aproveitadas na fabricação de sensores (ABDOLGHADERI; ASTINCHAP; SHAFIEKHANI, 2016). As aplicações dos filmes poliméricos são determinados pelos grupos funcionais que o constituem, pois podem influenciar em suas aplicações. Por exemplo, grupos funcionais carboxila e amina podem influenciar na biocompatibilidade dos filmes, mas estes grupos também influenciam na sua estabilidade (MANAKHOV et al., 2012; RUIZ et al., 2010; FRICKE et al., 2016). Em geral, foi observado que a aplicação do jato de plasma ocorre de forma localizada. Onyshchenko et al (ONYSHCHENKO et al., 2016), trataram Polietileno tereftalato (PET) com jato de plasma de argônio durante 40 s e este tratamento incrementou a molhabilidade do polímero sobre uma área com diâmetro aproximado de 20 mm . O fato de o jato de plasma tratar uma área de maneira localizada está sendo explorado por diferentes grupos de pesquisa no sentido de efetuar tratamentos localizados de diferentes doenças de pele (FRIDMAN et al., 2007; KEIDAR et al., 2011). Por outro lado, para realizar o tratamento de grandes superfícies, é preciso incrementar o tamanho da área tratada pelo jato de plasma. Isto pode ser feito de duas maneiras, uma delas é mediante a implementação de um sistema móvel que desloca o substrato mantendo o jato de plasma estático, como foi feito por Kostov et al (KOSTOV et al., 2014). Nesse trabalho, foi utilizada uma plataforma móvel e um jato de plasma que tem um bocal com diâmetro interno de 1 mm, permitindo o tratamento de uma superfície de

aproximadamente 17 mm x 12 mm. Outra maneira de tratar grandes superfícies é através de uma matriz de jatos de plasma operando em paralelo. Foi relatado por Colagar et al (COLAGAR et al., 2016) que o emprego de uma matriz de jatos de plasma, permite aumentar o tamanho da área esterilizada. Por outro lado, as matrizes de jatos de plasma sofrem interação entre os jatos vizinhos, que influenciam na dinâmica da vazão do gás e na distribuição do campo elétrico.

Dadas potenciais aplicações dos filmes poliméricos depositados em pressão atmosférica, outro objetivo deste trabalho é realizar a deposição de filmes poliméricos, determinar a melhor configuração do jato de plasma e as melhores condições para a deposição dos filmes. O estudo ainda contempla a avaliação das propriedades dos filmes poliméricos obtidos, a possibilidade de realizar a deposição de filmes com o substrato em movimento e suas possíveis aplicações.

Os testes foram iniciados com a caracterização elétrica de dois jatos de plasma, com configuração de eletrodo anular e eletrodo cilíndrico. Foi utilizado o método de integração direta e o método da figura de Lissajous para calcular a potência de descarga dos jatos de plasma. Também foi analisada a variação de potência com a distância bocal-substrato. Posteriormente, foi realizado estudo da influência do tipo de substrato na caracterização elétrica e a variação da área afetada pelo jato de plasma. Além disso, foi estudada o efeito de diferentes configurações de bocais de saída do jato sobre a potência, assim como sobre o tamanho da área que estes bocais podem afetar. Finalmente, foram depositados filmes poliméricos utilizando gás acetileno, realizando-se medidas da espessura e análise da composição química. Foram testados diferentes métodos de deposição para melhorar a estabilidade dos filmes em água, assim como a possibilidade de realizar recobrimento de grandes superfícies.

Quanto a estrutura da tese, após uma breve introdução no capítulo 1, o capítulo 2 inicia com uma revisão da teoria do plasma e posteriormente do plasma em pressão atmosférica, com ênfase na descarga corona e descarga por barreira dielétrica. O capítulo 3 dedica-se ao estudo do jato de plasma, assim como às técnicas de diagnóstico e suas aplicações. No capítulo 4 é apresentada a polimerização por plasma onde são descritos processos de polimerização em baixa pressão e polimerização à plasma em pressão atmosférica. No capítulo 5 são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 6, são descritos os procedimentos experimentais utilizados. No capítulo 7, são apresentados os resultados obtidos e discussões. Finalmente no capítulo 8, são apresentadas as conclusões desta tese.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão descritos os fundamentos teóricos do plasma, os processos da geração do mesmo em pressão atmosférica e seus diferentes tipos.

### 2.1 TEORIA DE PLASMA

O nome plasma foi introduzido em 1929 por Tonks e Langmuir (TONKS; LANGMUIR, 1929) quando estudavam a condutividade elétrica dos gases. O plasma é um gás totalmente ou parcialmente ionizado que consiste em elétrons, íons, átomos ou moléculas neutras em estado fundamental ou excitadas sendo que exibe quase neutralidade de carga (TENDERO et al., 2006). No entanto, nem todo gás ionizado pode ser chamado plasma. O gás ionizado tem que satisfazer os critérios ou condições para que seja definido como plasma, são eles: o comportamento coletivo das partículas carregadas e a quase neutralidade (CHEN; CHANG, 2012).

No plasma as partículas estão submetidas a forças de Coulomb de longo alcance. Estas forças de interação elétrica decaem com  $r^{-2}$ . Isso faz com que cada partícula carregada interaja com uma grande quantidade de partículas no plasma. É por isso que o plasma mostra resposta simultânea das partículas que a constituem quando expostas a estímulos externos (PIEL, 2010).

Um dos parâmetros importante na física do plasma é o comprimento de Debye, que representa uma medida da distância na qual a influência do campo elétrico de uma partícula individual é sentida por outra partícula no plasma. O comprimento de Debye,  $\lambda_D$ , é dado pela seguinte expressão:

$$\lambda_D = \left( \frac{\varepsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

onde  $\lambda_D$  é diretamente proporcional à temperatura dos elétrons,  $T_e$ , e inversamente proporcional à densidade de elétrons,  $n_e$ . O critério para que um gás ionizado seja plasma é  $L \gg \lambda_D$ , onde  $L$  é o comprimento da região onde está confinado o plasma (BITTENCOURT, 2004).

Também é definida a esfera de Debye como uma esfera de raio  $\lambda_D$ , onde o campo elétrico fora da esfera pode ser desprezado. O número de elétrons  $N_D$  dentro da esfera de Debye é dado pela seguinte expressão:

$$N_D = \frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 (n_e) = \frac{4}{3} \left( \frac{\varepsilon_0 k T_e}{n_e^{1/3} e^2} \right)^{3/2} \quad (2)$$

O segundo critério para a definição de plasma é que o número de partículas dentro da esfera de Debye seja grande,  $N_D \gg 1$  (CHEN, 1984).

Quando o plasma é desviado ligeiramente do estado de equilíbrio, as partículas carregadas respondem coletivamente tentando restaurar o equilíbrio. Este processo consiste no movimento oscilatório dos elétrons (os íons são muito pesados para poder seguir os elétrons) e ocorre com uma frequência característica dentro do plasma. Esta frequência é chamada de frequência do plasma e é dada pela seguinte expressão:

$$\omega_{pe} = \left( \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (3)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron.

O plasma é composto por partículas ionizadas, elétrons e partículas neutras. As partículas carregadas frequentemente colidem com as partículas neutras. Estas colisões tendem a diminuir a amplitude e a frequência de oscilação. Podemos definir  $\tau$  como o tempo médio que os elétrons viajam entre colisões subsequentes com as partículas neutras.

O terceiro critério para a definição do plasma é:

$$\omega_{pe} \tau > 1 \quad \implies \quad \tau > \frac{1}{\omega_{pe}} = T'_e \quad (4)$$

Quando o tempo entre colisões dos elétrons  $\tau$  é maior que o período de oscilação característica do plasma ( $T'_e$ ), os elétrons não são capazes de se comportar de maneira independente e são forçados pelas colisões a estar em equilíbrio com as partículas neutras. Assim, o meio pode ser tratado como um gás neutro (FITZPATRICK, 2014).

Na ausência de forças externas, a dimensão do plasma deve ser suficientemente grande para acomodar um grande número de partículas ( $L \gg \lambda_D$ ), e a carga elétrica resultante é zero. Dessa maneira a densidade de elétrons ( $n_e$ ) é igual a densidade de íons  $n_i$ .

$$n_e = \sum_i n_i, \quad (5)$$

Na região de plasma as cargas microscópicas de sinais opostos se cancelam e não existe uma carga total resultante na região. Um pequeno desvio da neutralidade pode acontecer somente sobre distâncias da ordem de  $\lambda_D$ , onde o balanço é obtido entre a energia térmica das partículas, que tende a perturbar a neutralidade elétrica e a energia potencial eletrostática que é resultado da separação das cargas e tende a restaurar a neutralidade elétrica (INAN, 2011). Quando a neutralidade se estende acima de  $\lambda_D$ , a

energia potencial associada com a força de Coulomb é grande se comparada com a energia cinética das partículas e seria preciso uma temperatura muito elevada para balancear a energia potencial elétrica e a energia térmica da partícula (BITTENCOURT, 2004).

As temperaturas das diferentes espécies do plasma são determinadas pela energia média das partículas que as constituem (carregadas e neutras). Na geração de plasma os elétrons são os primeiros a absorver a energia, porque eles são muito mais leves em comparação aos íons, conseqüentemente, os elétrons possuem alta mobilidade em comparação aos íons, portanto a sua temperatura é muito alta se comparada com a temperatura dos íons. Porém, a alta frequência de colisão entre elétrons e íons pode levar a um equilíbrio térmico.

O plasma pode ser dividido em duas categorias: plasma quente e plasma frio.

O plasma quente, ou plasma totalmente ionizado, é aquele onde os elétrons e os íons tem aproximadamente a mesma temperatura e todos os átomos estão ionizados. Um exemplo de plasma quente é o plasma encontrado nas estrelas.

O plasma frio é aquele que se encontra parcialmente ionizado. Nos plasmas frios não-térmicos os diferentes tipos de partículas que o constituem possuem diferentes temperaturas. Além disso as temperaturas são relacionadas aos diferentes graus de liberdade (traslação, rotação, vibração e excitação eletrônica) das partículas.

A relação típica entre diferentes temperaturas das partículas do plasma é dada da seguinte maneira:

$$T_e > T_v > T_r \approx T_i \approx T_0 \quad (6)$$

Onde a temperatura dos elétrons ( $T_e$ ) é a maior, seguida da temperatura de excitação vibracional das moléculas ( $T_v$ ). Nos plasma frio não térmicos, as temperaturas dos íons ( $T_i$ ), partículas neutras ( $T_0$ ) e de rotação ( $T_r$ ) são as mais baixas. A ionização e os processos químicos nos plasmas fora de equilíbrio térmico são diretamente determinados pela temperatura dos elétrons. Portanto, eles não são sensíveis a processos térmicos externos e a temperatura do gás (FRIDMAN, 2008).

A tabela (1) mostra os intervalos de temperatura onde são encontrados os plasmas quente e frio.

O plasma frio pode se subdividir em: plasmas frios perto de equilíbrio térmico (tochas de plasma) e plasma frio fora do equilíbrio térmico e ambos tipicamente, possuem temperaturas do gás menores que  $10^5 K$ ; já o plasma quente tem temperaturas do gás maiores que  $10^7 K$  (HARRY, 2010).

O método mais difundido na geração de plasma no laboratório é a aplicação de uma diferença de potencial em algum tipo de gás em baixa ou alta pressão.

Tabela 1 – subdivisão do plasma e valores típicos de temperaturas.

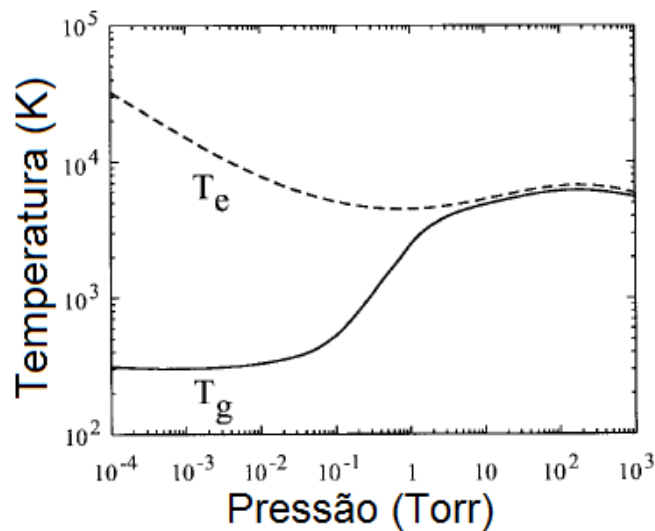
Plasmas frios		Plasma quente
Plasma térmico	Plasma não térmico	$T_i = T_e \gtrsim 10^7 K$
$T_e \approx T_i \approx T$	$T_i \approx T \approx 300 K$	
$T \lesssim 2 * 10^4 K$	$T_i \ll T_e \lesssim 10^5 K$	
Arcos de plasma a pressão atmosférica.	Descarga luminescente, descarga corona, etc.	Plasma de fusão tokamaks, sol.

Fonte: (HIPPLER et al., 2008)

O campo elétrico aplicado tem que ser suficientemente intenso para poder arrancar elétrons dos átomos e moléculas que constituem o gás através de processos colisionais. Os elétrons são acelerados pelo campo elétrico e colidem com outras partículas do gás extraindo outros elétrons, gerando assim uma avalanche de elétrons.

Baseados no comportamento temporal do campo elétrico, as descargas podem ser classificadas como: Descarga DC, descarga AC ou descarga pulsada (CONRADS; SCHMIDT, 2000). À baixa pressão, a temperatura do gás ( $T_g$ ) é menor que a temperatura dos elétrons ( $T_e$ ). Quando a pressão aumenta, a frequência de colisão entre os elétrons e as partículas do gás também aumenta. A Figura 1 mostra a variação das temperaturas  $T_g$  e  $T_e$  no plasma com a pressão, no caso de uma descarga elétrica DC aplicada a uma mistura de vapor de mercúrio e um gás nobre.

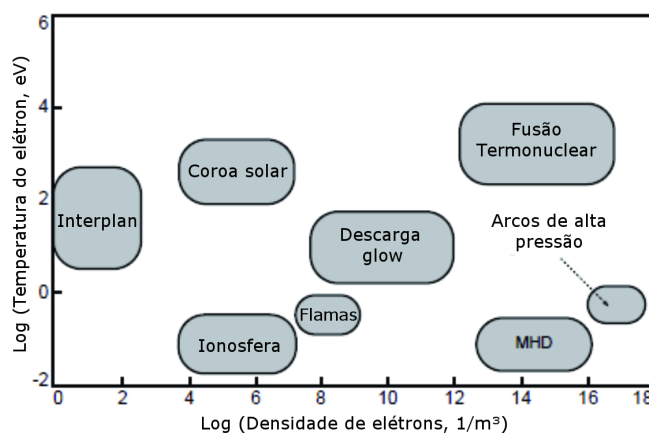
Figura 1 – Variação da temperatura do gás ( $T_g$ ) e a temperatura dos elétrons ( $T_e$ ) com a pressão.



Fonte: Adaptado de (SCHÜTZE et al., 1998)

O plasma pode ser descrito macroscopicamente pela sua densidade e temperatura. Dessa maneira pode-se diferenciar os diversos tipos de plasma (ELIEZER; ELIEZER, 2001). A Figura 2 apresenta a relação de densidade (número de elétrons/ $m^3$ ) e temperatura eletrônica expressa em elétron-volts (eV) no qual pode-se identificar diferentes tipos de plasma.

Figura 2 – Identificação de tipos de plasma em função da faixa de densidade e temperatura eletrônica.



Fonte: Adaptado de (FRIDMAN, 2008)

O plasma frio pode ser gerado no laboratório através de uma descarga elétrica em uma ampla escala de pressões, variando de alguns mTorr até 1 atm. O plasma fora do equilíbrio térmico (plasma não térmico) pode ser gerado em baixa e alta pressão.

O plasma em baixa pressão é gerado em câmara de vácuo e pode ser excitado com fontes de tensão contínua (DC), tensão alternada (AC), tensão pulsada, em baixa frequência (LF), radiofrequência (RF) e micro-ondas (MW). O plasma também pode ser gerado a partir de diferentes tipos de gases com pressões menores a 1,3 kPa (SHENTON; STEVENS, 2001). Em plasmas a baixa pressão, a frequência de colisão é baixa, o livre caminho médio entre colisões é grande e, na média, a transferência de energia entre os elétrons as outras espécies é distribuída em todos seus graus de liberdade (traslação, rotação e vibração) (BOGAERTS et al., 2002). É por essa razão que é possível existir várias temperaturas dentro do plasma.

Os problemas da geração de plasmas a baixa pressão é que precisam de bombas caras para gerar vácuo e utilizam muito tempo para a limpeza da câmara. Também pode se dizer que as amostras que podem ser tratadas com este sistema são limitadas ao tamanho da câmara.

O plasma gerado a alta pressão ou a pressão atmosférica tem o problema da geração de filamentos ou arcos. Uma maneira de limitar a formação dos filamentos é mediante a limitação da corrente que passa pelo gás. A corrente elétrica pode ser limitada mediante o uso de geradores AC ou pulsados, barreiras dielétricas ou a combinação delas (NAPARTOVICH, 2001). Também são usados altos fluxos de gás para limitar o tempo que o gás interage com o plasma.

Outro método é a utilização de eletrodos com diferentes geometrias para gerar intensos campos elétricos locais, diminuindo a tensão mínima para gerar plasma e escolhendo diferentes gases onde é mais fácil gerar o plasma (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010).

O plasma frio à pressão atmosférica apresentado na sessão seguinte é uma alternativa ao plasma à baixa pressão, vem ganhando muito espaço nos últimos anos.

## 2.2 PLASMA ATMOSFÉRICO

O plasma gerado à pressão atmosférica pode ser obtido mediante uma descarga elétrica em um gás e é subdividido em plasma perto de equilíbrio térmico (plasma térmico) e plasma não térmico (fora do equilíbrio termodinâmico).

O plasma térmico é caracterizado relativamente por uma alta densidade de elétrons da ordem de  $10^{23} - 10^{28} m^{-3}$  e uma baixa energia dos elétrons da ordem de 1-2 eV. Já o plasma fora do equilíbrio térmico é caracterizado por uma relativamente baixa densidade de elétrons, menor que  $10^{20} m^{-3}$ , e uma alta temperatura dos elétrons, da ordem de 2-10 eV.

Uma característica importante do gás é a sua pressão, que determina a densidade das partículas e conseqüentemente a probabilidade de colisão entre elas (frequência de colisão). À pressão atmosférica, a frequência dos processos colisionais é elevada, na faixa de  $10^{12}$  Hz, e com o tempo as partículas no plasma tendem alcançar o equilíbrio térmico (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010; LAROUSSI, 1996).

Em pressão atmosférica é comum a geração de arcos e filamentos, os quais fazem do plasma um meio não uniforme. As descargas filamentosas são mais comuns em descargas elétricas em gases moleculares, pois as moléculas absorvem energia adicional (rotação, vibração, excitação, dissociação, e ionização) comparado com os gases atômicos (excitação e ionização), resultando em processos localizados e não generalizados.

O plasma em equilíbrio térmico é usado amplamente na indústria metalúrgica, para destruição de resíduos e tratamento superficial de materiais termorresistentes. Na geração de plasma em equilíbrio térmico são usados geradores DC e RF, onde se busca a geração estável de arcos e filamentos.

Por outro lado, o plasma fora do equilíbrio térmico tem a característica de gerar espécies químicas ativas à temperatura ambiente. Essa característica faz com que o plasma tenha diferentes aplicações na biologia, tratamento de materiais termossensíveis, deposição de filmes finos entre outros. A geração de plasma frio não térmico utiliza diferentes configurações com a finalidade de evitar grandes correntes de descarga (filamentos e arcos), procurando uma descarga em regime luminescente (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2008).

O plasma fora de equilíbrio térmico pode ser gerado usando diferentes configurações de eletrodos

e geradores de corrente alternada. Dessa maneira podem ser identificadas as seguintes configurações para a geração de plasma frio não térmico: a descarga tipo corona que opera com fonte DC ou pulsada, a descarga por barreira dielétrica (DBD) a qual pode operar em baixa e alta frequência e o jato de plasma à pressão atmosférica que opera com tensão em baixa ou alta frequência.

### **2.2.1 Plasma frio em equilíbrio térmico (arco ou tocha de plasma)**

Os plasmas frios em equilíbrio térmico são também conhecidos como plasmas térmicos. Nos plasmas térmicos, alguns dos parâmetros mais importantes são a composição do plasma e a temperatura das partículas pesadas que são avaliadas por espectroscopia de emissão óptica. Outro parâmetro importante é a velocidade do gás, a qual está relacionada com o tempo que os gases e as partículas estão em contato com o plasma (BOULOS, 1991). A temperatura, a composição do plasma e a velocidade são controladas já que estas definem as principais aplicações do plasma térmico, que são (TAYLOR; PIRZADA, 1994):

- Fusão e refinamento de metais e ligas de alta pureza.
- Solda ou corte de metais.
- Síntese química por plasma, a qual consiste na produção de um pó muito fino. O pó produzido possui alta esfericidade e pequeno tamanho (micrométrico) com alta homogeneidade.
- Revestimento por plasma: o revestimento pode ser feito introduzindo finas partículas (pulverizadas) de algum material no plasma. Os materiais introduzidos podem ser metais, ligas, cerâmicas ou compostos.
- Tratamento de resíduos tóxicos e perigosos.

Existem diferentes configurações para geração de plasmas térmicos, como por exemplo em forno de arco elétrico e em tochas de plasmas.

O forno de arco elétrico consiste em dois eletrodos e utiliza o princípio da geração de arcos diretos e indiretos, podendo operar com fontes DC e AC, atingindo correntes máximas de 140 kA e 75 kA, respectivamente. Estes fornos são amplamente usados para a produção de aço, ligas metálicas e fusão de metais.

As tochas de plasma possuem várias aplicações, tais como, em processos de deposição (plasma spray) e em processos de soldagem e corte.

No processo de deposição por aspensão térmica a plasma as partículas introduzidas no plasma são fundidas e aceleradas em direção ao substrato, gerando assim um recobrimento uniforme, geralmente

aplicado em sistemas de proteção térmica, desgaste e corrosão. Tocha de plasma por arco para soldagem pode operar com fontes DC ou AC com correntes que variam de 0,1 A até 200 A. A tocha utiliza um eletrodo de tungstênio e pode operar com um gás inerte, como argônio ou hélio. No processo de corte a tocha de plasma é utilizado para imprimir altas velocidades do gás ionizado, geralmente, ar comprimido ou oxigênio (KOGELSCHATZ, 2004).

Em um plasma térmico todas as moléculas estão dissociadas e estes fragmentos podem recombinar-se e formar novos componentes.

A tocha de plasma pode ser usada para sintetizar pó e a saturação do vapor de algumas espécies quentes pode levar à produção de partículas ultrafinas devido a uma nucleação homogênea. Com este processo, pode ser gerado pós de vários tipos de cerâmica, carbonetos, nitratos, óxidos e boretos. Este pó posteriormente pode ser usado para recobrimentos de amostras usando uma tocha de plasma spray (PFENDER, 1999).

Plasmas térmicos também são utilizados para a destruição de resíduos perigosos, sendo aplicado no tratamento de resíduos orgânicos sólidos, líquidos e gasosos e na vitrificação de materiais inorgânicos. A tocha de plasma transforma os resíduos em pó e gases, mediante reações cinéticas, oxidação, aquecimento e reações químicas controladas (CHANG, 2001; HEBERLEIN; MURPHY, 2008).

### **2.2.2 Descarga Corona**

A descarga corona é usada há muito tempo na indústria em precipitações eletrostáticas, geração de ozônio, descomposição de gases tóxicos, inativação microbiológica e outras aplicações (ZHANG; ADAMIAK; CASTLE, 2007; SORIA; PONTIGA; CASTELLANOS, 2003).

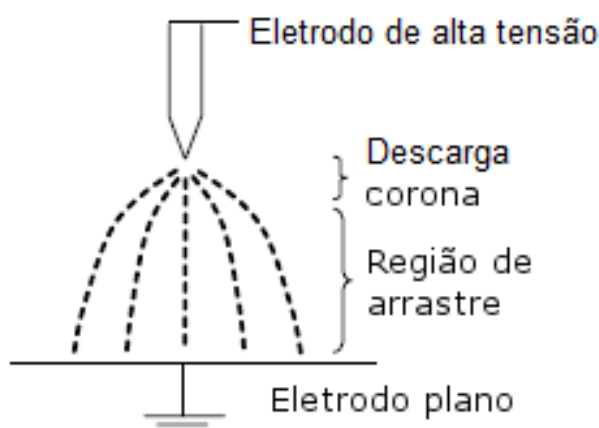
A configuração geométrica mais comum de uma descarga corona consiste em 2 eletrodos com áreas desiguais. Um eletrodo em forma de ponta (com um intenso campo elétrico localmente) e outro eletrodo plano (ponta-plano), como pode ser observado na Figura 3, onde o eletrodo em ponta pode estar polarizado com potencial positivo ou negativo.

As descargas coronas podem operar com fontes DC e pulsada. As descargas em alta pressão são difíceis de serem estabilizadas por causa da formação de filamentos ou faíscas. Uma maneira de evitar a formação desses é mediante a diminuição da tensão aplicada. Para limitar a duração da descarga, um critério apropriado é diminuir a duração dos pulsos (NAPARTOVICH, 2001).

A potência das coronas DC é muito pequena pelo fato de, quando a tensão e corrente aumentam acima de um determinado valor, se chega a uma transição corona-arco. Por outro lado, quando são aplicados pulsos de alta tensão, é possível incrementar a tensão e potência da descarga corona sem gerar filamentos ou faíscas.

A descarga corona emite luz, usualmente, que aparece perto da ponta do eletrodo, onde o campo elétrico é suficientemente intenso para arrancar e acelerar elétrons acima da energia de ionização (EHLBECK et al., 2010).

Figura 3 – Configuração da descarga corona com configuração de eletrodos ponta-plano .



Fonte: Adaptado de (MOREAU, 2007)

O mecanismo para manter uma ionização contínua perto do eletrodo de alta tensão depende da polaridade. Se um o campo elétrico intenso é estabelecido no cátodo, a corona é negativa. Por outro lado, se o ânodo possui um campo elétrico intenso, a corona é positiva.

No caso de uma descarga corona positiva, os elétrons produzidos por fotoionização, são acelerados na direção do campo gerando o processo de avalanche. As regiões de ionização são geradas perto da ponta do eletrodo, onde a quantidade de íons e elétrons são iguais, definindo uma região de plasma de alguns milímetros. A região de arrastre é composta por íons que são repelidos do ânodo por forças coulombianas.

Na corona negativa, os íons positivos gerados pela perda de elétrons na região de ionização viajam rapidamente para o cátodo e os íons negativos se desviam para o eletrodo plano aterrado (MOREAU, 2007).

### 2.2.3 Descarga por Barreira Dielétrica

A descarga por barreira dielétrica (DBD) tem temperatura de elétrons típica entre 1-10 elétron-volts (eV), que é suficiente para induzir reações químicas, excitar moléculas e átomos, além disso, é capaz de quebrar ligações químicas, modificar o ácido desoxirribonucleico (ADN), proteínas e membranas celulares, mantendo a temperatura do gás perto da temperatura ambiente. Dessa maneira, pode-se tratar os tecidos vivos e materiais termossensíveis (MORFILL; KONG; ZIMMERMANN, 2009).

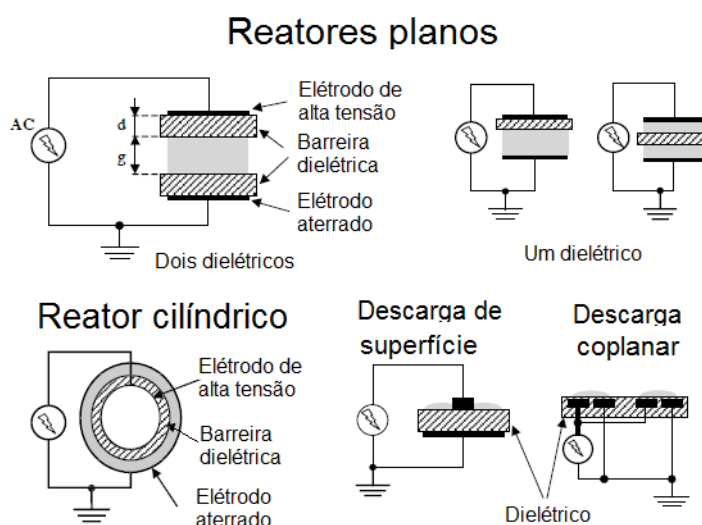
A descarga por barreira dielétrica também é conhecida como descarga silenciosa (pela ausência de faíscas) fundamentada no uso de uma barreira dielétrica que recobre um ou ambos eletrodos. Os reatores mais comuns possuem geometria plana ou cilíndrica. O espaço livre entre o dielétrico e outro eletrodo, assim como o espaço entre as duas barreiras dielétricas ( $g$ ), é a região onde é gerado o plasma como mostra a Figura 4. Este espaço conhecido como *gap*, pode variar entre 1 milímetro até alguns centímetros.

A barreira dielétrica limita a corrente elétrica que atravessa o *gap* ( $g$ ) evitando a formação de faíscas com as quais estão associados sobreaquecimento local, ruído e ondas de choque locais.

Existem duas configurações básicas de DBDs, as quais são apresentadas na Figura 4.

A primeira é a descarga de volume (VD), que consiste em 2 eletrodos paralelos ou coaxiais e o plasma é formado entre estes. A segunda é a descarga superficial (SD), que consiste em um dielétrico com um eletrodo em uma superfície e um revestimento metálico no lado reverso. Por exemplo, na Figura 4 são apresentados os reatores de descarga de volume e descarga superficial, também chamados de descarga coplanar (GIBALOV; PIETSCH, 2000).

Figura 4 – Diferentes configurações dos elétrodos nos DBDs.



Fonte: Adaptado de (WAGNER et al., 2003)

As barreiras dielétricas podem ser feitas de vidro, quartzo, cerâmicas ou algum polímero. As DBDs geram elétrons que podem gerar radicais livres, átomos e moléculas excitadas, assim como radiação de curto comprimento de onda. Os reatores de DBD apresentam uma grande flexibilidade em respeito à geometria dos eletrodos.

Outras vantagens das DBDs é que elas podem operar com diferentes tipos (ou mistura) de gases, frequências, tensão, vazão e pressão. As DBDs geralmente operam em modo filamentar, ou seja, a

descarga consiste em numerosas microdescargas e só em algumas condições muito específicas operam em modo difuso (WAGNER et al., 2003).

A ionização do gás no *gap* se inicia simultaneamente em muitos pontos da superfície mediante a formação de microdescargas, que se constituem em um canal de plasma que pode conduzir elétrons através do *gap*. As microdescargas se dissipam do *gap* depois de 40 ns, aproximadamente, e os íons mais pesados e lentos são arrastados permanecendo no *gap* por alguns microssegundos. O acúmulo de elétrons sobre a barreira dielétrica que cobre o ânodo resulta em uma distribuição de carga que prevê a formação de novas avalanches de elétrons e filamentos na superfície, até que o cátodo e o ânodo sejam invertidos. Essa distribuição de carga na superfície do dielétrico compensa o campo elétrico externo, sendo esse o período do decaimento da luminosidade e dos pulsos de corrente.

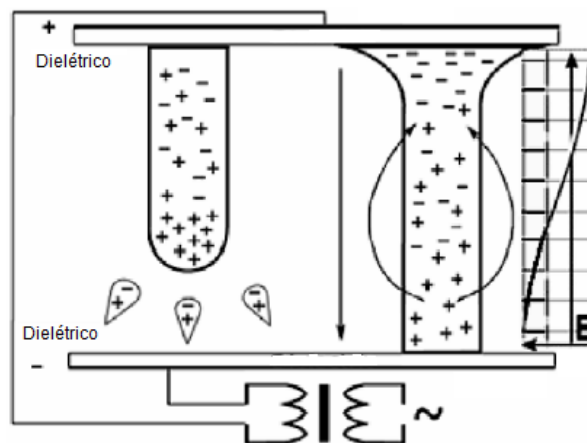
Após a tensão ser invertida, as cargas negativas depositadas facilitam a formação de novas avalanches de elétrons e filamentos no mesmo lugar (GAUNT; BEGGS; GEORGHIOU, 2006; KOGELSCCHATZ, 2003; FRIDMAN; CHIROKOV; GUTSOL, 2005).

O fato de que a carga remanescente não seja dissipada totalmente antes da geração da descarga seguinte é chamado de efeito memória do dielétrico (ROTH et al., 2005).

A distribuição espacial dos filamentos no plasma é fortemente afetada pela deposição de cargas no material dielétrico. As primeiras descargas depositam carga no dielétrico e as subseqüentes são afetadas pelas cargas superficiais e pelos filamentos do plasma que são formados em outros lugares da superfície (CÉLESTIN et al., 2008).

A Figura 5 mostra o processo de evolução de uma microdescarga (de esquerda a direita). A propagação do filamento do ânodo para o cátodo atrai avalanches adicionais, resultando na formação de um canal de plasma (microdescarga).

Figura 5 – Descrição da geração e propagação das microdescargas.



Fonte: Adaptado de (FRIDMAN; CHIROKOV; GUTSOL, 2005)

A tabela 2 apresenta os parâmetros típicos das microdescargas características das DBDs operando com ar à pressão atmosférica e 1 mm de *gap*. Uma característica importante da microdescarga é que esta não aquece significativamente o meio pelo qual flui, gerando apenas uma variação na temperatura do meio de 5 K, tipicamente.

Tabela 2 – Parâmetros típicos de uma microdescarga.

Tempo de vida média	1-20 ns	Raio do filamento	50-100 $\mu\text{m}$
Corrente de pico	0,1 A	Densidade de corrente	0,1-1 $\text{kA/cm}^2$
Densidade de elétrons	$10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	Energia do elétron	1-10 eV
Carga total transportada	0,1-1 nC	Campo elétrico reduzido	$(1-2)(E/n)_{Paschen}$
Energia total dissipada	5 $\mu\text{J}$	Temperatura do gás	Perto dos 300 K
Aquecimento máximo do meio	5 K		

Fonte: Adaptado de (FRIDMAN; CHIROKOV; GUTSOL, 2005)

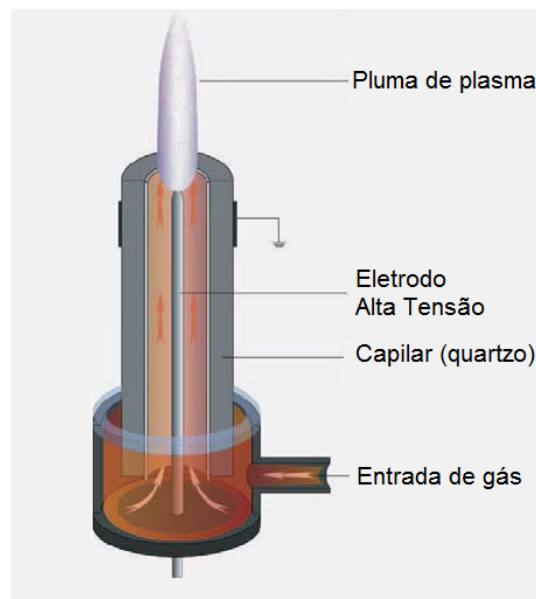
Nas DBDs são gerados íons e espécies metaestáveis, por dois principais processos. O processo rápido, que acontece dentro da microdescarga ou na vizinhança bem próxima e o processo lento, que envolve as partículas metaestáveis, as quais se difundem podendo chegar a lugares onde o gás não foi ionizado, gerando processos físicos e químicos longe das regiões de descarga. Um exemplo desse processo é a excitação de átomos e moléculas por fótons (BIBINOV; FATEEV; WIESEMANN, 2001).

As DBDs apresentam interessantes propriedades que são aproveitadas na indústria e na medicina, mas apresentam limitações relacionadas com o comprimento do *gap*, que limita a espessura máxima das amostras a serem tratadas. Uma das possíveis soluções para essa limitação é o jato de plasma descrito com detalhe na sessão seguinte.

### 3 JATO DE PLASMA

Os jatos de plasma frio gerados à pressão atmosférica (jato de plasma) vem sendo estudados intensamente nos últimos anos. A diferença entre outras fontes de plasma fora de equilíbrio térmico e o jato de plasma é que este não precisa de câmaras ou bombas de vácuo e tem a capacidade de ejetar uma pluma de plasma na pressão ambiente, podendo assim, ser adaptado facilmente dentro de uma linha de produção (ZAPLOTNIK et al., 2014).

Figura 6 – Diagrama esquemático de um sistema de geração de um jato de plasma de dois eletrodos.



Fonte: Adaptado de (WELTMANN et al., 2009).

Os jatos são capazes de ejetar plasma na pressão ambiente de maneira estável, como ilustra a Figura 6. Neste plasma, a temperatura dos elétrons é muito maior que a temperatura dos íons pesados. Por outro lado, a alta frequência de colisão dos elétrons com as partículas pesadas faz transferir a energia dos elétrons aos estados rotacionais e vibracionais das moléculas em um curto espaço de tempo. A presença de gases eletronegativos como o  $O_2$  dificulta a geração do plasma, já que eles podem absorver elétrons rapidamente (microssegundos) (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012).

Uma das principais características dos jatos de plasma é que a região de plasma não está confinado entre dois eletrodos, como é o caso da DBD, o que amplia a dimensão das amostras tratadas. O comprimento do jato de plasma pode ser ajustado desde um milímetro até alguns centímetros em função dos parâmetros operacionais de descarga.

Os jatos de plasma interagem com o ar circundante, sem aumentar a temperatura do gás, produzindo espécies químicas ativas (nitrogênio, oxigênio e radicais OH) e radiação ultra violeta (UV) (LIU et al.,

2014).

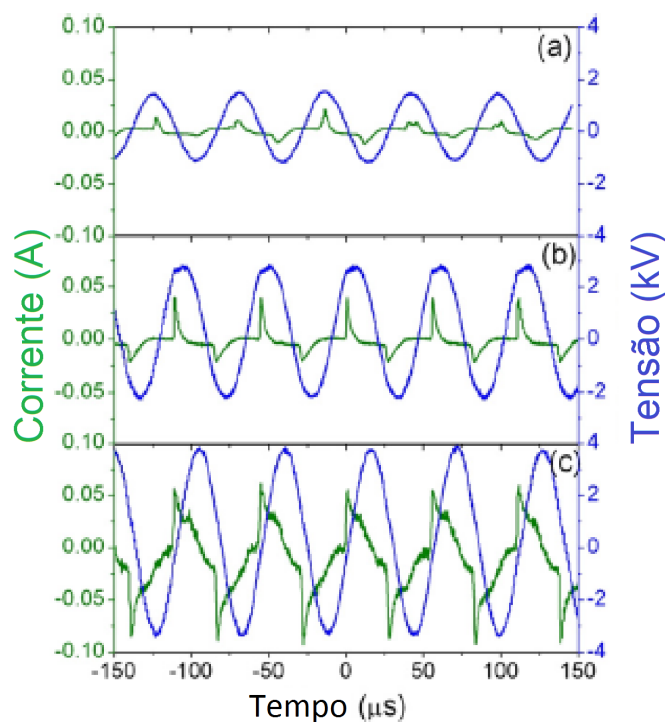
O uso do jato de plasma em tratamento de polímeros leva a mudanças físicas e químicas da superfície sem afetar o volume do material. Os principais processos observados em tratamento de polímeros com jato de plasma são: entrelaçamento (*cross-linking*), funcionalização e ablação (*etching*). O tratamento com jato de plasma incorpora átomos de nitrogênio, oxigênio e moléculas OH na superfície gerando grupos polares, como os grupos hidroxila, carbonila e aldeído.

Os grupos funcionais aumentam a energia superficial do polímero, o que melhora a sua capacidade de ligação com outros materiais, bem como com bactérias e células. Neste escopo, as análises químicas das membranas das células e bactérias mostram que estas tem principalmente carboidratos, polipeptídeo, ácido teicóicos e lípidos, os quais são compostos por ligações de C, H, O e N, sendo estas quimicamente semelhantes aos polímeros (FRICKE et al., 2011). O jato de plasma gera espécies químicas que são suficientemente energéticas para quebrar ligações nos polímeros. Este efeito pode ser aproveitado para tratamento em células e bactérias, dado que esses têm composições químicas semelhantes.

Adicionalmente, os jatos de plasma podem realizar tratamentos em materiais biológicos e também interagir com seres vivos (células, bactérias e tecidos), para estimular cultivos, desativação ou tratamento terapêutico de feridas (WOLTER et al., 2009).

Walsh et al (WALSH et al., 2010) analisaram a forma da corrente de descarga do jato de plasma e observaram que ele possui três modos de operação. Em ordem que segue o aumento da tensão aplicada, estes modos de operação são: modo caótico, modo *bullet* e modo contínuo. O modo caótico é observado imediatamente após o plasma ser excitado (logo acima da tensão de ruptura). Este modo pode ser observado na Figura 7 (a), o qual mostra pequenos picos de corrente de descarga que aparecem aleatoriamente. No modo caótico, pequenas variações da carga superficial no tubo dielétrico resulta na ignição do plasma com diferentes características. Quando se incrementa a tensão aplicada, o modo caótico se transforma no modo *bullet*, apresentado na Figura 7 (b). Este modo consiste em picos de corrente de descargas com uma maior parte positiva e uma menor parte negativa, que se repetem periodicamente em cada ciclo. O jato de plasma entra no modo contínuo (Figura 7 (c)) quando a tensão aplicada é incrementada. Diferentemente do modo *bullet*, os picos da corrente de descarga são grandes e tem uma duração maior. Este tempo é comparável com os semi-períodos da tensão aplicada, o que sugere que a descarga é contínua de um semi-período a outro.

Figura 7 – Modos de operação do jato de plasma. Modo caótico (a), modo *bullet* (b) e modo contínuo (c).



Fonte: Adaptado de (WALSH et al., 2010).

Liu et al (LIU et al., 2014) mediram a carga transferida em dois semi-ciclos consecutivos (um positivo e o outro negativo). Eles reportaram que a carga transferida não é a mesma em cada semi-ciclo. Mediante a utilização de uma rede na ponta da pluma de plasma, foi possível determinar uma carga resultante, a qual foi ejetada para fora do jato. Isto sugere que o jato pode ser produzido por uma fonte de elétrons.

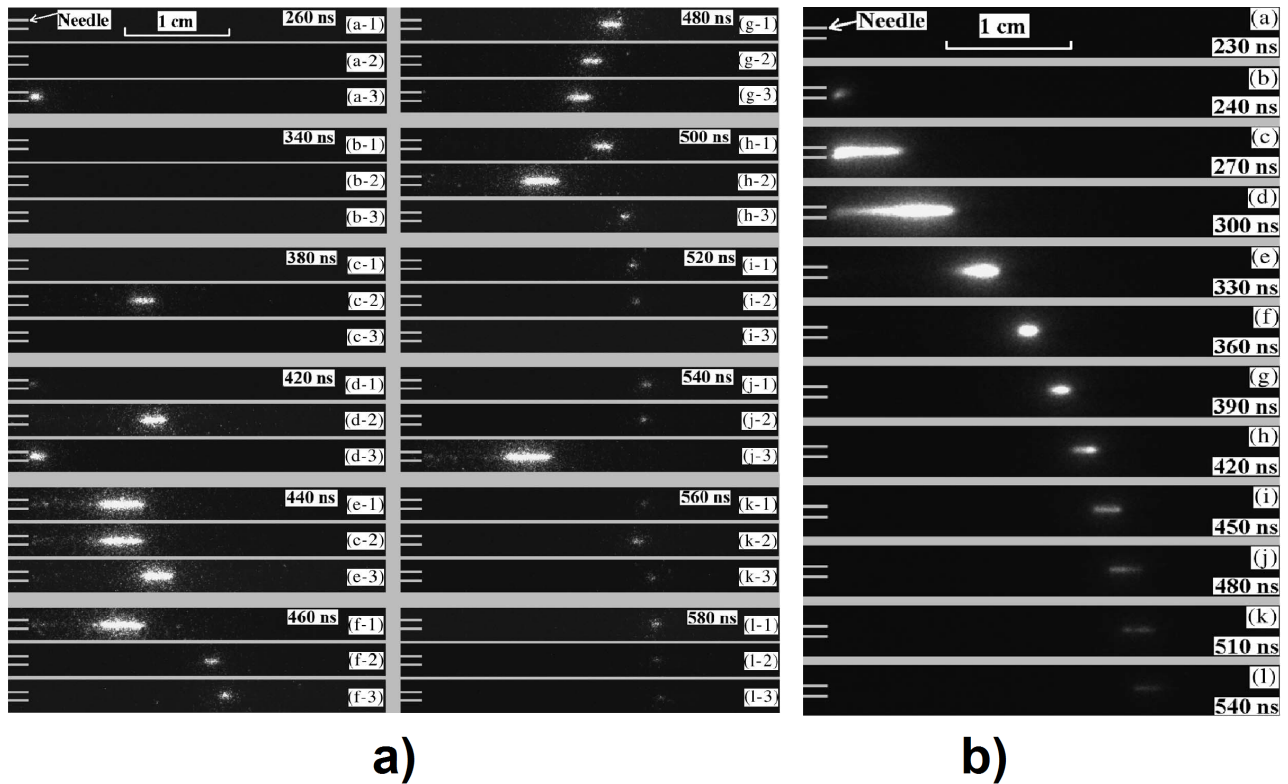
Visualmente, o jato de plasma parece ser uma coluna contínua, mas quando foi estudada a dinâmica da pluma do plasma usando câmeras de alta velocidade foi observado que na realidade é um sistema discreto. As câmeras de alta velocidade mostraram objetos luminescentes viajando com velocidades da ordem de  $10^4 - 10^5$  m/s (XIONG et al., 2010) que se originam no eletrodo dirigindo-se até o final da pluma. Estes objetos luminosos são chamados de balas de plasma (*plasma bullet*).

A dinâmica dos *bullets* foi estudada em dois diferentes modos de operação por (XIAN et al., 2009). Eles observaram que para tensões iguais ou menores que 8 kV, os picos da corrente de descarga mudam de um ciclo a outro (modo caótico) e para tensões maiores que 9 kV, os picos de descarga se repetem periodicamente (modo *bullet*).

A Figura 8 apresenta os *bullets* propagando-se no jato de Hélio para tensões de 8 kV e 9 kV. As imagens foram capturadas com diferentes tempos de atraso em relação ao início do sinal.

No modo caótico (Figura 8 (a)) os *bullets* se propagam com velocidades aleatórias. Quando foi aumentada a tensão para 9 kV, os *bullets* se repetem constantemente (Figura 8 (b)) e se propagam com uma velocidade inicial de  $1,3 \times 10^5$  m/s (XIAN et al., 2009).

Figura 8 – Imagens obtidas com câmera de alta velocidade. a) A sequência de três fotos obtidas com o mesmo tempo de atraso respectivo ao início do sinal dos *bullets* em modo caótico e b) No modo *bullet* estes se propagam com velocidade constante.



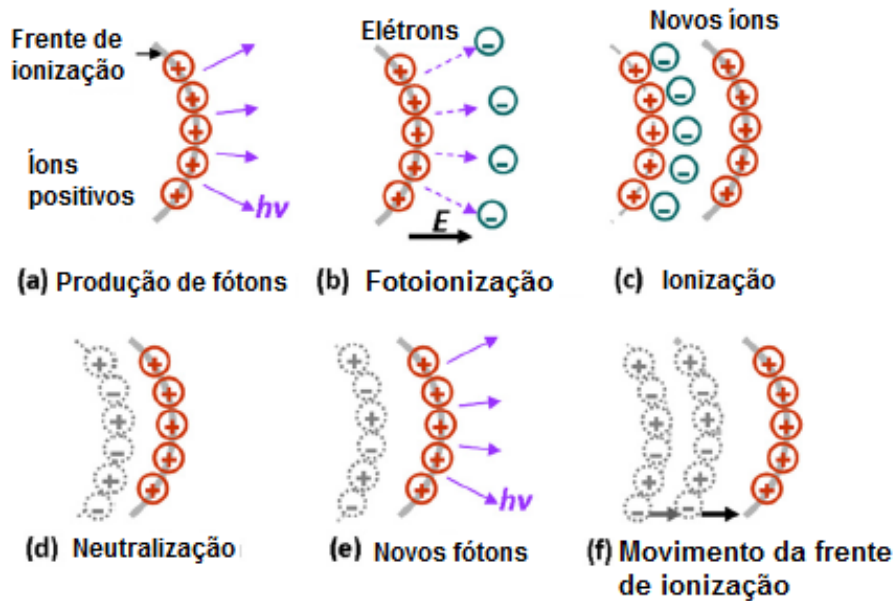
Fonte: Adaptado de (XIAN et al., 2009).

O mecanismo de descarga no jato de plasma não está totalmente entendido. Lu e Laroussi propuseram um modelo de frente de onda de foto-ionização e Sands et al mostrou que a mesma configuração de jato de plasma tem propriedades similares aos filamentos gerados por uma descarga corona positiva (SAKIYAMA et al., 2010).

O mecanismo de propagação da frente de onda por fotoionização é apresentado esquematicamente na Figura 9. Na fotoionização é considerado que os átomos e moléculas ganham energia quando estão em uma região onde o campo elétrico é intenso, para posteriormente liberar essa energia na propagação (ACKER; PENNEY, 1969). Este modelo supõe que a frente de ionização é constituída basicamente por íons positivos. Os fótons emitidos (produto da recombinação com elétrons livres) geram fotoelétrons a curta distância da frente de ionização. Os elétrons são rapidamente acelerados devido ao campo elétrico intenso gerado na frente de ionização, produzindo uma avalanche de elétrons. A avalanche de

elétrons neutraliza a frente de ionização resultando em uma nova região com íons positivos formada na parte dianteira da posição da ionização original (WALSH et al., 2010).

Figura 9 – Propagação dos *bullets* mediante o processo de foto-ionização.



Fonte: Adaptado de (WALSH et al., 2010).

Sands et al (SANDS; GANGULY; TACHIBANA, 2008) reportaram que a propagação dos *bullets* é similar à propagação de um feixe de íons liberado de um eletrodo positivo. Analisando as fotos calibradas para captar fótons com comprimentos de onda de 390 nm ( $N_2^+$ ) e 340 nm ( $N_2 C^3 \Pi_\mu$ ), foi observado que a frente de ionização que leva à ionização do  $N_2^+$  e Hélio excitado possui uma estrutura bem definida. No entanto, a energia emitida por  $N_2 C^3 \Pi_\mu$  é menor e mostra a presença de um canal de plasma fracamente ionizado (o avanço da frente de ionização) que estabelece a continuidade da corrente até o ânodo. Estas propriedades são consistentes com um feixe de íons (*streamer*) direcionado ao cátodo em descargas corona positivas.

Os feixes se propagam livremente até certo ponto, onde a continuidade da corrente não pode ser mais mantida, cessando o processo de fotoionização. Estas observações indicam que os jatos de plasma são descargas autossustentáveis e não são impulsionadas pelo fluxo do plasma.

A principal diferença entre os *streamers* gerados em descargas coronas pulsadas e os *streamers* no jato de plasma é que, no jato, os feixes são guiados por um canal de ionização de Hélio. A propagação das frentes de ionização só é possível com a presença dos elétrons livres, onde o campo elétrico é suficientemente intenso para gerar a ionização do gás (geralmente hélio), mas não é suficiente para ionizar o ar. Dessa maneira, os feixes estão confinados em um canal ionizado formado pelo Hélio (BOEUF; YANG; PITCHFORD, 2012).

Os jatos de plasma são muito flexíveis à diferentes configurações de eletrodos além de serem fortemente influenciados pela sua geometria e pelo campo elétrico aplicado.

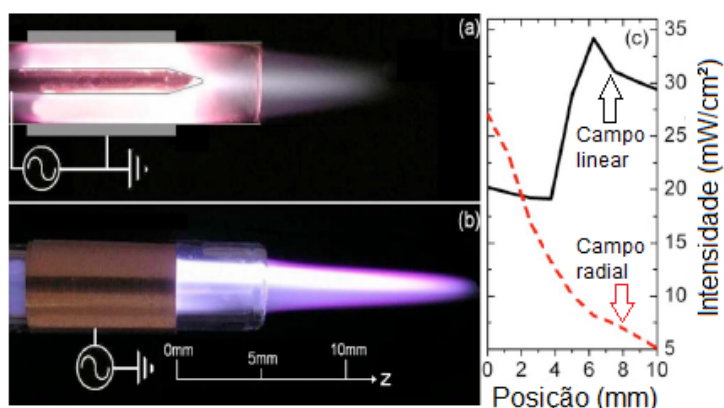
Topala et al (TOPALA; DUMITRASCU; DIMITRIU, 2012) utilizou um jato de plasma de dois eletrodos e mostrou que a variação da forma de onda da tensão aplicada influencia a geração da pluma de plasma. Assim, fixando todos os parâmetros de operação do seu jato de plasma e variando unicamente a forma de onda da tensão aplicada (Gaussiana, pulsada, exponencial, quadrada, triangular e senoidal), os autores observaram que não é possível gerar uma pluma de plasma usando formas de onda tipo triangular e senoidal, sendo gerada uma descarga somente entre os eletrodos dentro do tubo de quartzo. Por outro lado, o uso das outras formas de onda gerou plumas de plasma estáveis com picos de correntes de descargas maiores.

Walsh et al (WALSH; OLSZEWSKI; BRADLEY, 2012) mostraram que é possível manipular a dinâmica das frentes de ionização geradas em um jato de plasma de campo elétrico linear. Utilizando uma fonte de alta tensão pulsada, variaram o campo elétrico na região, que é atravessado pela frente de ionização em uma escala de tempo inferior a um microssegundo. A aplicação de pulsos de alta tensão, os quais podem variar em tempo de duração, amplitude e frequência, influenciam na velocidade com a qual se propagam as frentes de ionização. Por exemplo, foi reportado que a variação do tempo de duração do pulso de alta tensão incrementa a velocidade de propagação de 17 a 25 km/s. Por outro lado, utilizando eletrodos complementares e mediante uma correta escolha no tempo entre os pulsos de alta tensão, é possível estender ou diminuir o comprimento da pluma, assim como mudar a direção da mesma. Dessa maneira, é possível controlar o fluxo de espécies reativas transportadas a um ponto específico do substrato exposto ao jato de plasma.

As diferentes configurações geométricas do jato afetam a distribuição do campo elétrico. Usando parâmetros de operação similares (fluxo de Hélio de 10 slm, frequência de 14 MHz e potência de 14 W), Walsh e Kong (WALSH; KONG, 2008) estudaram as duas configurações mais comuns do jato de plasma. No primeiro jato, os eletrodos são coaxiais, o campo elétrico é orientado na direção radial e o gás flui na direção axial (Figura 10 a). A segunda configuração consiste em um único eletrodo de alta tensão que está colado em torno do tubo dielétrico e o gás flui na direção do eixo do tubo. Assim, o campo elétrico tem componente longitudinal na mesma direção que o fluxo de gás (Figura 10 b).

O jato de plasma com campo elétrico radial confina o gás ionizado na região entre os eletrodos. Nesta configuração, os elétrons devem ter um momento orientado radialmente que dificulta a extração da pluma de plasma. Por outro lado, o jato de plasma com campo elétrico orientado na direção axial gera elétrons que tem componentes do momento na mesma direção do fluxo de gás, o que facilita a extensão da pluma. Dessa maneira, a pluma de plasma tem um comprimento maior e é mais intensa, se comparada ao jato de plasma com campo elétrico radial, como pode ser observado na Figura 10 b e c.

Figura 10 – Jatos de plasma com (a) campo elétrico radial e (b) campo linear, (c) relação da intensidade de luz emitida no eixo axial com o eletrodo.



Fonte: Adaptado de (WALSH; KONG, 2008).

O comprimento da pluma de plasma se incrementa quando é aumentado o fluxo do gás até atingir um comprimento máximo (em certa vazão), para depois diminuir com o aumento do fluxo. No início, o escoamento do gás está no regime laminar, mas quando o fluxo máximo é atingido, a pluma de plasma entra em regime turbulento e seu comprimento diminui (YAMBE; FURUICHI; OGURA, 2014; KARAKAS; KOKLU; LAROUSSI, 2010).

Foi observado que a hidrodinâmica do jato de Hélio é influenciada pelo plasma, cuja presença faz com que o fluxo máximo do gás diminua quando o plasma é gerado, pois no jato de plasma a interação das partículas carregadas faz com que a pluma de plasma entre em regime turbulento em fluxos de gás menores (FOLETTTO et al., 2013).

### 3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS JATOS DE PLASMA

Em geral, cada jato de plasma pode ser caracterizado por seus próprios parâmetros operacionais: configuração de eletrodos, temperatura do plasma, comprimento e diâmetro da pluma, potência consumida e tipo de gás ou gases de trabalho. Assim, Laroussi et al (LAROUSSI; AKAN, 2007) classificaram os jatos de plasma pelo tipo de fonte de tensão, estes podem operar com frequências que variam desde os kHz até os GHz, usando geradores AC e DC pulsados. Os jatos de plasma podem ser classificados como:

- 1) Jato de plasma gerado em tensão DC pulsada.
- 2) Jato de plasma pulsado que opera com amplitude da tensão da ordem de kV, frequência na faixa de kHz e pode operar com Argônio, Hélio, Nitrogênio ou uma mistura com Oxigênio.

- 3) Jato de plasma gerado com tensão AC que opera com Argônio e Hélio tensão e frequência na faixa de kV e kHz.
- 4) Jato de plasma gerado por RF que pode operar com uma grande variedade de gases e frequências na ordem dos MHz.
- 5) Jato de plasma usando geradores de micro-ondas que opera com frequências na faixa de GHz.

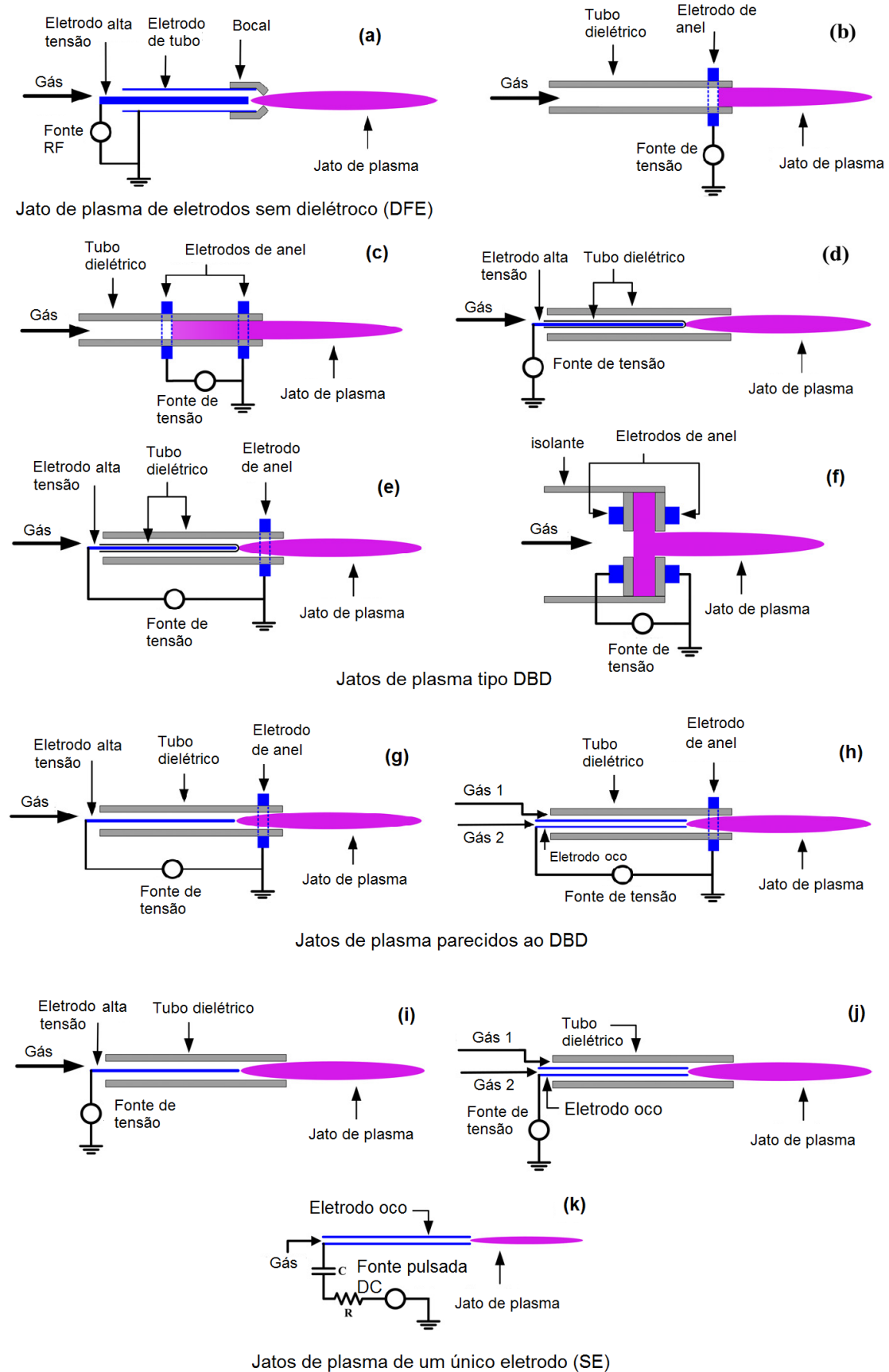
Os jatos de plasma possuem uma grande variedade de configurações geométricas. As mais típicas são baseadas no uso de pelo menos dois eletrodos, um de alta tensão e outro aterrado, outra configuração possível é usando somente um único eletrodo de alta tensão.

Na literatura é possível identificar diferentes configurações dos jatos de plasma, os quais são estudados pelos diferentes grupos de pesquisa. Lu et al (LU; LAROUSSI; PUECH, 2012) fizeram uma classificação das diferentes configurações dos jatos de plasma.

Os jatos de plasma que operam com gases nobres apresentam uma grande variedade de configurações e podem se subdividir em:

- Jatos de plasma cujos eletrodos não são cobertos com dielétrico (DFE), como pode ser observado na Figura 11 (a) e (k).
- Jatos de plasma tipo DBD. Esta configuração tem muitas variações que consistem em cobrir os eletrodos com um dielétrico de tal maneira que só o dielétrico está em contato com o gás de trabalho, como pode ser observado na Figura 11 (c), (e) e (f). Outra possibilidade é usando um único eletrodo de alta tensão coberto por um dielétrico, Figura 11 (b) e (d) e aterrando um eletrodo externo.
- Jatos de plasma semelhantes ao DBD (Figura 11 (g) e (h)) em que, o eletrodo de alta tensão está em contato direto com o gás de trabalho e o eletrodo aterrado está coberto pelo dielétrico.
- Jatos de plasma de um único eletrodo (Figura 11 (i) e (j)): são semelhantes aos jatos de plasma das Figura 11 (g) e (h), com a diferença que possuem somente um eletrodo.

Figura 11 – Representação de diferentes jatos de plasma que operam usando gases nobres

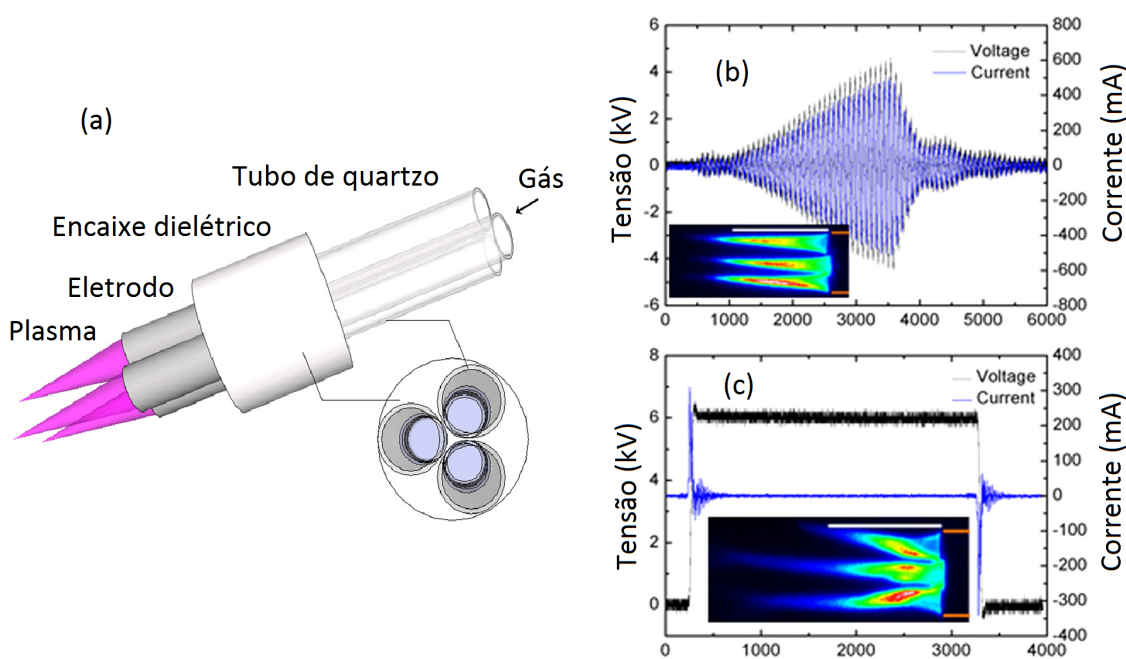


Fonte: Adaptado de (LU; LAROSSI; PUECH, 2012).

### 3.2 MATRIZ DE JATOS DE PLASMA

Os jatos de plasma cobrem uma pequena área (alguns  $\text{mm}^2$ ), que é uma desvantagem quando é requerido um tratamento uniforme sobre grandes áreas. No intuito de solucionar tal problema, matrizes de jatos de plasma estão sendo estudadas. Hu et al (HU et al., 2012) estudou uma matriz composta por três jatos de plasma usando duas fontes de tensão, uma RF pulsada e outra DC pulsada (Figura 12) e observou que, dependendo do tipo de fonte, as plumas de plasma interagem entre si ou não.

Figura 12 – (a) Representação gráfica da matriz de jatos. (b) Tensão e corrente da fonte RF pulsada, assim como a imagem das plumas de plasma. (c) Tensão e corrente da fonte DC pulsada e as plumas de plasma geradas.



Fonte: Adaptado de (HU et al., 2012).

Quando foi usada a fonte de tensão RF, observou-se que a matriz de jatos gera plumas de plasma paralelas entre si (Figura 12 (b)). Por outro lado, com o emprego de uma fonte de tensão DC pulsada gerou pluma de plasma que divergiram entre elas (Figura 12 (c)), observou-se uma forte interação entre as plumas de plasma geradas. Isto ocorre devido a um intenso campo elétrico gerado nas proximidades do tubo dielétrico, devido à alta concentração de íons positivos formados durante a propagação dos *bullets* ao longo do canal de ionização do Hélio. As matrizes de plasma que operam com fonte RF pulsada geram plumas de plasma paralelas, devido à rápida troca da polaridade do campo elétrico, que não permite o acúmulo de íons positivos durante a propagação dos *bullets* e a repulsão entre as plumas é depreciável (HU et al., 2012).

Uma configuração maior, formada por 7 jatos, foi apresentada por Fang et al (FANG et al., 2015) que a chamou de configuração tipo colmeia (Figura 13). Esta matriz de jatos de plasma tem dois

modos de operação, os quais são chamados de modo acoplado e modo colimado. Estes dois modos de operação dependem do fluxo de gás e da distância entre os centros dos tubos.

Figura 13 – Imagens da matriz de jatos de plasma. a) Jato de plasma central. b-e) Jato de plasma operando em modo acoplado. f-i) jato de plasma operando em modo colimado.



Fonte: Adaptado de (FANG et al., 2015).

O modo acoplado (Figura 13 b, c, d, e) é observado com fluxo de gás que varia entre 2-3,5 l/min. Neste modo é gerada uma pluma de plasma saindo do jato central, que é estável, e os outros 6 jatos circundantes geram pequenas plumas de plasma que se unem com a pluma central. Dessa maneira, a pluma de plasma central é reforçada pelas outras 6 plumas. O modo colimado (Figura 13 f, g, h, i) é observado quando o fluxo de gás varia entre 6-12 l/min. Nesse modo, as 7 plumas se estendem até tocar o substrato, sendo que as 7 plumas são colimadas e paralelas umas com as outras. Um incremento do fluxo, assim como da tensão, não leva a um novo modo de operação, mas sim a um incremento no brilho dos jatos de plasma. Quando o fluxo de gás varia na região de transição, 3,5-6 l/min, a matriz opera em um modo não estável, onde as plumas de plasma dos 6 jatos circundantes se alternam entre a pluma de plasma central e o eletrodo.

A análise de emissão óptica mostrou que, no modo acoplado, o jato de plasma central é reforçado, gerando um plasma mais intenso com uma grande densidade de espécies químicas. Outro fator que influencia o comportamento dos jatos de plasma é a distância entre eles. Foi observado que para distâncias maiores que 3,5 mm, a matriz de plasma só opera no modo colimado, independentemente do fluxo de gás aplicado. Também foi observado, apenas no modo colimado, que a interação entre jatos é sensível à distância entre estes, sofrendo uma deflexão na ponta da pluma de plasma por efeito da repulsão. Para distâncias maiores que 6 mm, as plumas não apresentam deflexão (FANG et al., 2015).

Como foi apresentado por Fng et al (FANG et al., 2015), a matriz de jatos não gera ignição dos 7 jatos de maneira simultânea. A mesma configuração tipo colmeia foi utilizada por Nie et al (NIE et al., 2009), mas eles adicionaram resistências individuais a cada eletrodo de alta tensão. Dessa maneira, eles conseguiram acender os 7 jatos de maneira simultânea. Foi observado que cada jato de plasma da matriz consome menos potência do que um jato de plasma aceso de maneira individual. Eles observaram que a potência de um jato de plasma foi de 150 mW, enquanto que a potência para cada jato da matriz de plasma foi de 75 mW. Essa diferença é provavelmente resultado da interação jato-jato. Também foi observado que, na ponta da pluma de plasma, as reações químicas com a superfície também acontecem fora da coluna de plasma. Isto sugere que a matriz de jatos de plasma pode cobrir grandes áreas com um mínimo movimento.

Como foi dito anteriormente, a adição de uma resistência a cada jato de plasma ajuda a sincronizar os jatos mantendo todos operantes de maneira simultânea. Konesky et al (KONESKY, 2010) conseguiram fazer funcionar uma matriz de 45 jatos, cujo diagrama é apresentado na Figura 14 (1).

Assim como pode ser ligado um resistor para sincronizar os jatos, também pode-se usar um capacitor para causar o mesmo efeito. Um capacitor ideal possui uma impedância imaginária e não dissipa energia. Foi observado que o uso de ambos, capacitores e resistores, causa o mesmo efeito de sincronização (GHASEMI et al., 2013).

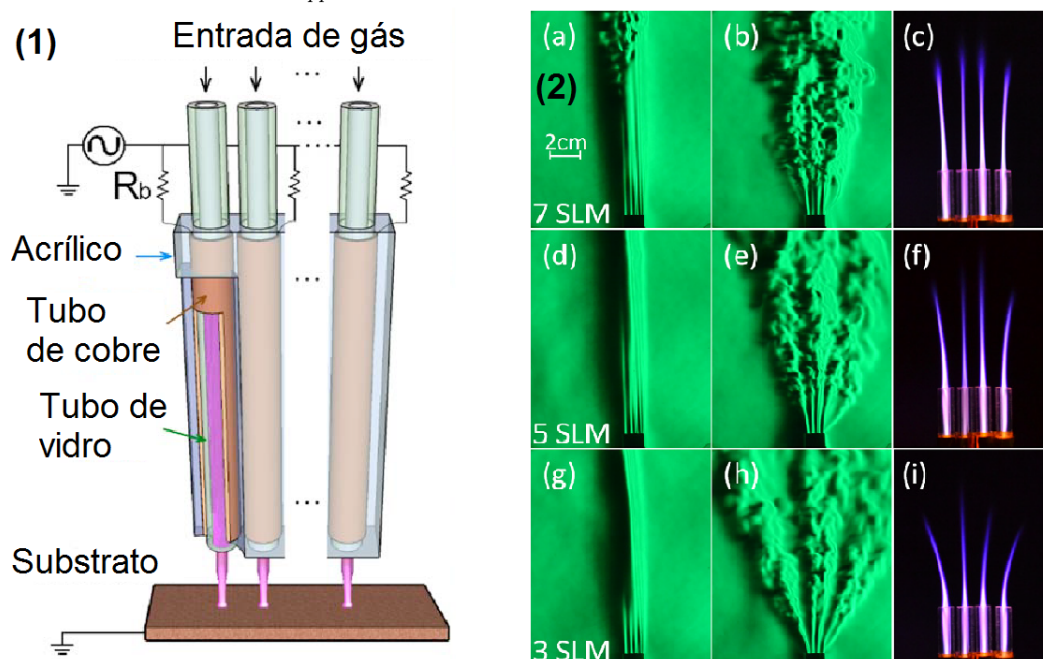
Como se sabe, as frentes de ionização dos jatos de plasma se propagam com grandes velocidades e a influência de outros campos elétricos externos e de outras plumas de plasma sobre a dinâmica de propagação são significativas. A interação entre jatos de plasma é complexa pois é preciso considerar vários fatores, como o tipo de excitação do plasma, a tensão aplicada e o fluxo de gás.

Usando as imagens de Schelieren, pode-se observar que a interação entre os jatos não se limita simplesmente às plumas de plasma, mas também tem uma interação com as colunas de gás sem a formação de plasma, como pode ser observado na Figura 14 (2a), (2d) e (2g). Assim, as plumas de plasma se repelem causando uma deflexão nas plumas.

Outra observação foi a redução do comprimento do canal com escoamento laminar de Hélio quando o plasma é gerado. Isso pode ser explicado considerando que o gás aumenta sua velocidade por efeito

do aquecimento e transferência de momento. Dois jatos em paralelo foram analisados com uma câmera super-rápida ICCD e foi observado que ambos jatos iniciam simultaneamente, mas a dinâmica deles é diferente. A velocidade de propagação dos *bullets* de um deles é maior e observa-se um comportamento assimétrico que é resultado da interação Coulombiana entre as frentes de ionização durante as suas formações e fases iniciais (CAO; WALSH; KONG, 2009).

Figura 14 – (1) Representação da matriz linear de jatos de plasma com um resistor em série para cada jato de plasma. (2) Imagem de Schlieren mostra a interação dos jatos de plasma operando com tensão de 19 kV<sub>pp</sub>.



Fonte: Adaptado de (CAO; WALSH; KONG, 2009) e (GHASEMI et al., 2013).

### 3.3 DIAGNÓSTICO DOS JATOS DE PLASMA

Os jatos de plasma à pressão atmosférica possuem diferentes aplicações, que dependem muito das suas propriedades fundamentais, como densidade e temperatura dos elétrons, assim como das características elétricas, como corrente, tensão aplicada e potência consumida (KIM et al., 2004).

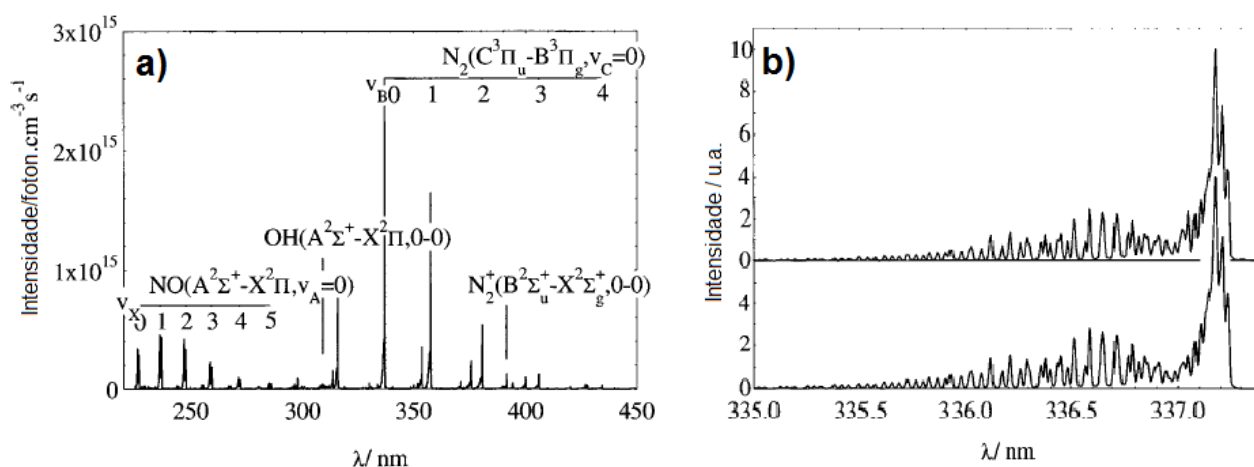
#### 3.3.1 Diagnóstico Óptico

Os métodos típicos de diagnóstico de plasma para determinar a densidade e a temperatura dos elétrons incluem sonda de Langmuir, interferômetro de microondas, espalhamento Thomson de laser (LTS) e espectroscopia de emissão óptica (OES). A sonda de Langmuir e a interferometria de microondas à pressão atmosférica são métodos difíceis de serem aplicados devido à pequena dimensão do plasma e a alta frequência de colisão. O LTS, além de ter uma complicada configuração experimental, possui dificuldades inerentes ao método. A técnica baseada em OES tem a vantagem de

ser um método não invasivo e prático (ZHU et al., 2009) e é a mais utilizada no diagnóstico de plasmas atmosféricos.

O principal processo de excitação das partículas dentro do plasma é dado por colisões com os elétrons. Estas colisões promovem excitação de uma pequena fração destas partículas a um estado superior energético. Depois de um tempo, elas liberam energia emitindo luz no espectro visível e ultra violeta próximo, como pode ser observado na Figura 15 (a). A detecção das intensidades relativas das emissões fornece um indicador qualitativo da concentração das espécies presentes no plasma e estas podem se transformar em medidas quantitativas de densidade e temperatura dos elétrons, mediante o conhecimento da função de distribuição de energia dos elétrons considerando a função de Maxwell-Boltzmann (DONNELLY, 2004).

Figura 15 – a) Espectro de emissão de plasma gerado em um reator DBD. b) Espectro de emissão de alta resolução do  $N_2$



Fonte: Adaptado de (BIBINOV; FATEEV; WIESEMANN, 2001)

A função de Boltzmann é usada para determinar a temperatura de excitação ( $T_{exc}$ ) em condições de equilíbrio térmico local parcial (PLTE). O cumprimento da condição PLTE depende diretamente da densidade de elétrons. Assim, uma correta aplicação do método OES depende de maneira indireta do conhecimento da densidade de elétrons ( $N_e$ ) (IVKOVIĆ; JOVIĆEVIĆ; KONJEVIĆ, 2004).

A temperatura de excitação é estimada a partir da intensidade relativa das linhas de emissões atômicas, sugerindo que esta temperatura é próxima à temperatura dos elétrons na descarga. A aplicação da OES para a determinação da temperatura do gás é geralmente mediante a análise do espectro rotacional/vibracional dos radicais hidroxila (OH), do segundo sistema positivo do  $N_2^+$  e o primeiro sistema negativo do  $N_2$ , realizando uma simulação da variação da temperatura de transição (SARANI; NIKIFOROV; LEYS, 2010).

Dado que a OES fornece informações relativas aos estados excitados, a temperatura média de excitação não representa a temperatura do gás. A determinação da temperatura do gás está baseada

em uma análise de alta resolução das bandas rotacionais do espectro de emissão, como a observada na Figura 15 (b) (WERTHEIMER et al., 2012). A determinação da temperatura rotacional também pode ser realizada utilizando diferentes bandas rotacionais, tais como,  $H_2$ ,  $C_2$ ,  $CN$ ,  $CH$ ,  $NH$ ,  $SiH$ ,  $NO$ ,  $O_2$  e os mais usados são  $N_2^+$  e  $OH$ . Então, assume-se que a temperatura do gás à pressão atmosférica é igual a temperatura de rotação ( $T_{rot}$ ), que é determinada usando a distribuição de Maxwell-Boltzmann (POENARIU; WERTHEIMER; BARTNIKAS, 2006).

Bibinov et al (BIBINOV; FATEEV; WIESEMANN, 2001) determinaram a temperatura do plasma na DBD usando diferentes espectros rotacionais, os quais resultaram em diferentes valores da temperatura. Quando foi utilizado o primeiro sistema negativo do  $N_2$ , a temperatura estimada foi acima dos 600 K. Ao utilizar o segundo sistema positivo do  $N_2^+$ , foi obtida uma temperatura de  $310 K \pm 10 K$  que é similar à temperatura rotacional determinada usando os espectros moleculares do  $NO$  e  $OH$ .

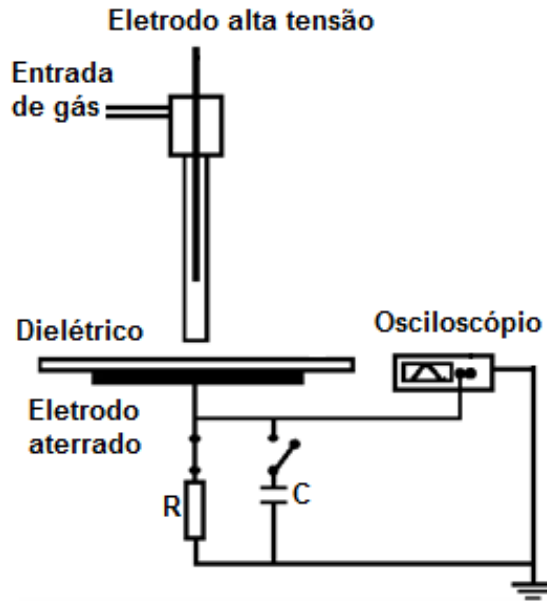
O fato de usar diferentes espectros rotacionais, os quais fornecem diferentes temperaturas rotacionais, gera um problema e deixa a dúvida de qual espectro é o correto e porque os outros espectros fornecem temperaturas tão elevadas. Bruggeman et al (BRUGGEMAN et al., 2014) realizaram uma análise deste problema e concluíram que, no plasma fora do equilíbrio térmico, a temperatura dos níveis rotacionais não necessariamente estão em equilíbrio com a temperatura translacional. Usualmente, a distribuição da energia rotacional não é uma distribuição de Boltzmann. A dedução da temperatura do gás para distribuições fora do equilíbrio térmico pode ser feita a partir do equilíbrio entre os graus de liberdade rotacional e translacional.

Outro fator a considerar é o tempo de vida efetivo  $\tau_{efe}$  e o tempo necessário para equilibrar os diferentes níveis rotacionais  $\tau_{term}$ . Se  $\tau_{efe} \gg \tau_{term}$ , a distribuição rotacional é uma distribuição de Boltzmann e a temperatura do gás é igual à temperatura rotacional. Quando  $\tau_{efe} \ll \tau_{term}$ , a distribuição rotacional é uma imagem dos processos de formação e não da temperatura do gás. Para  $\tau_{efe} \approx \tau_{term}$ , a distribuição rotacional é determinada pelas colisões que levaram ao equilíbrio os processos de formação e pode ser utilizada uma superposição das funções de Boltzmann correspondentes à diferentes populações para traçar os espectros rotacionais (BRUGGEMAN et al., 2014).

### 3.3.2 Diagnóstico Elétrico

O diagnóstico elétrico dos jatos de plasma é semelhante com o diagnóstico utilizado nos dispositivos (reatores) DBD clássicos. São conhecidas duas técnicas para determinar a potência elétrica consumida em tais dispositivos. Elas são baseadas em medidas da corrente  $I$  ou da carga  $Q$  sobre um resistor ou um capacitor, como pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 – Representação de um jato de plasma com capacitor e resistor ligados em série para a determinação da potência consumida.



Fonte: Produção do próprio autor

A potência elétrica consumida pode ser determinada mediante a relação:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V(t) \cdot I(t) dt, \quad (1)$$

onde  $V(t)$  é a tensão aplicada e  $I(t)$  é a corrente medida no resistor (Figura 16) e  $T$  é o período. O uso do capacitor é mais conveniente, já que o capacitor integra toda a corrente que está atravessando o dispositivo, capturando assim a carga transferida pela descarga. Os valores da tensão aplicada e da carga são representados em gráficos Q-V, mais conhecidos como figuras de Lissajous.

A Figura 17 apresenta dois gráficos Q-V para diferentes tipos de barreiras dielétricas: descarga de volume (VD), também conhecidas como DBDs, e a descarga de superfície (SD) (KRIEGSEIS et al., 2011).

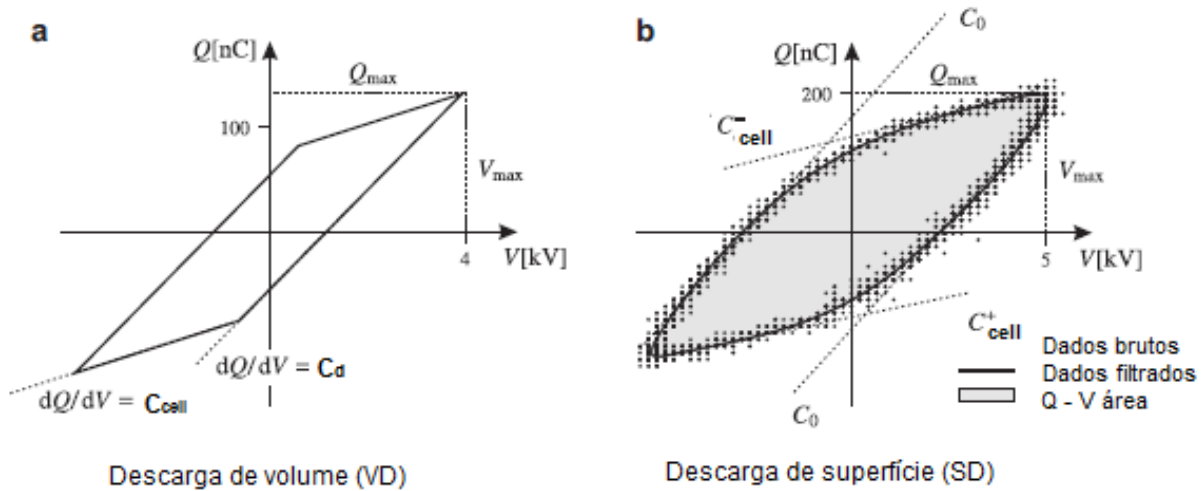
Utilizando o gráfico Q-V pode-se avaliar as capacitâncias do dielétrico,  $C_d$ , e do reator,  $C_{cell}$  e da análise do gráfico, pode se deduzir a seguinte relação:

$$Q(t) \pm \frac{Q_0}{2} = C_{DBD}(V(t) \pm U_g) \text{ com } Q_{max} = \frac{1}{1 - C_{cell}/C_d} Q_0 \quad (2)$$

Na fase ativa,  $C_{DBD} = C_d$  e  $U_g = U_b$  (tensão de ruptura) e  $Q_0 = 0$ . Desta maneira, a equação (2) assume a forma:  $Q = C_d(V \pm U_b)$ , permitindo determinar o valor da capacitância  $C_d$ . Na fase escura,  $C_{DBD} = C_{cell}$  e  $U_g = 0$ , e a carga  $Q_0$  é determinada pela expressão:  $Q \pm \frac{Q_0}{2} = C_{cell}V$ , o que

nos permite determinar a capacitância  $C_{cell}$  (FALKENSTEIN; COOGAN, 1997; PIPA et al., 2012a; WAGNER et al., 2003).

Figura 17 – a) Gráfico Q-V da descarga de volume (DBD). b) Gráfico Q-V da descarga de superfície.



Fonte: Adaptado de (KRIEGSEIS et al., 2011)

Nas DBDs, as medidas da forma de onda da corrente são influenciadas pelos parâmetros do circuito elétrico externo e a extração da informação da descarga é geralmente complicada ou impossível de ser obtida devido à presença das barreiras dielétricas, que alteram a capacitância do reator. A análise dos gráficos Q-V é o método mais usado para diagnósticos elétricos das DBDs, sendo que a área fechada pela figura de Lissajous Q-V corresponde à potência elétrica acoplada ao reator,

$$P = \frac{1}{T} \oint_0^T Q \cdot dV \quad (3)$$

e a carga pode ser medida adicionando um capacitor em série ao reator (Figura 16), sendo  $T$  o período.

Muitos pesquisadores sugerem que as propriedades elétricas das DBDs podem ser estudadas mediante o uso de um circuito equivalente.

A forma do gráfico Q-V das DBDs que operam com pequenos pulsos de tensão e dos jatos de plasma é significativamente diferentes ao clássico paralelogramo da DBD. Estes gráficos possuem formas complicadas e não são utilizados para determinar a capacitância total do reator  $C_{cell}$  e a capacitância do dielétrico  $C_d$ . A determinação teórica destas capacitâncias por parâmetros geométricos é complicada no caso de miniaturas de DBDs e jatos de plasma, devido à sua geometria, que difere das geometrias planas ou coaxiais das típicas DBDs (PIPA et al., 2012a).

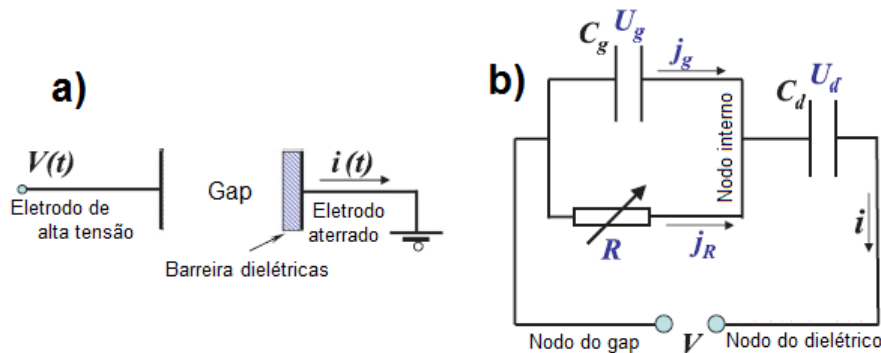
As características empíricas dos gráficos Q-V indicam que a capacitância total da DBD é substituída por uma impedância mais complexa durante o período de descarga. A interpretação é que, sem a

descarga, todo o reator é caracterizado pela capacitância total do reator  $C_{cell}$ , que é determinada pela seguinte equação:

$$C_{cell} = \frac{C_d C_g}{C_d + C_g} \quad (4)$$

Durante a fase ativa do plasma, a transferência de carga através do *gap* é limitada pela capacitância da barreira dielétrica  $C_d$  e o espaço de ar é representado pela conexão em paralelo de um resistor variável ( $R$ ) e pela capacitância do espaço do *gap*  $C_g$ , como pode ser observado na Figura 18.

Figura 18 – a) Representação esquemática da DBD. b) Circuito equivalente da DBD.



Fonte: Adaptado de (PIPA et al., 2012b).

A integração direta da corrente e da tensão é às vezes muito sensível a pequenos erros sistemáticos aderidos a forma de onda da corrente. A carga  $Q(t)$  pode ser medida mediante a introdução de um capacitor no circuito. A vantagem deste método é que  $Q(t)$  é medida diretamente sem integração numérica, mas no caso de pulsos rápidos de tensão, a medida da capacitância pode introduzir uma indutância parasita de modo a tornar mais complicada a análise (PIPA; HODER; BRANDENBURG, 2013).

Em geral, todas as DBDs têm 3 partes principais: eletrodos metálicos onde é aplicada a tensão, as barreiras dielétricas que impedem o fluxo da corrente de condução e o espaço de ar (*gap*) onde a descarga acontece (Figura 18 a).

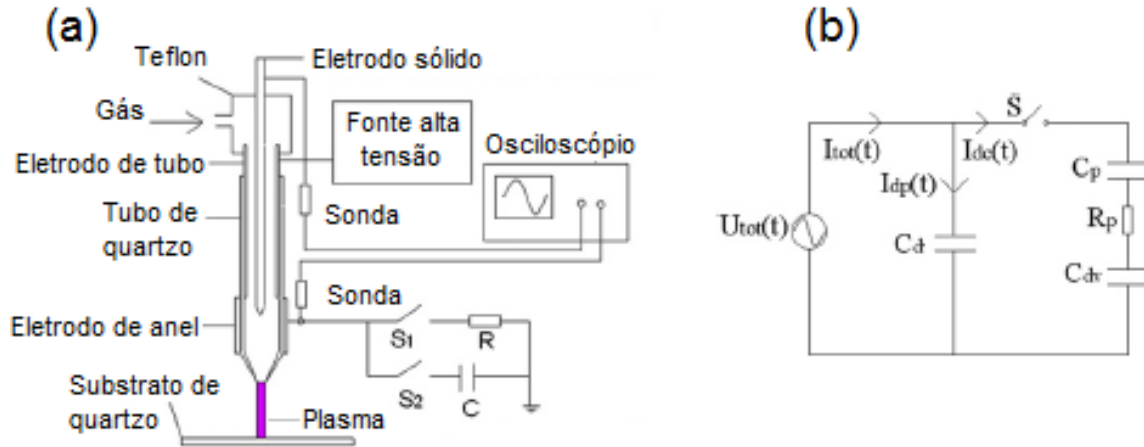
Um circuito equivalente da descarga DBD (Figura 18 b) pode ser usado para entender as propriedades da descarga (PIPA et al., 2012b).

Quando o sistema é energizado, o componente resistivo ( $R_p$ ) é o responsável pela "dissipação" da energia no plasma (transferência de energia para os processos internos no plasma) (SINGH; ROY, 2007).

Como foi apresentado, as DBDs são basicamente sistemas eletro-dielétrico-*gap*-eletrodo. Os jatos de plasma também têm a mesma configuração básica, porém estes possuem eletrodos de geome-

trias diferentes. Hong et al (HONG et al., 2013) estudou o jato de plasma apresentado na Figura 19(a) e usou um circuito equivalente para representá-lo (Figura 19(b)).

Figura 19 – a) Representação esquemática do jato de plasma de dois eletrodos de alta tensão. b) Circuito equivalente modelo do jato de plasma.



Fonte: Adaptado de (HONG et al., 2013).

Neste modelo, impõem-se um eletrodo virtual posicionado abaixo do dielétrico. Existem dois componentes capacitivos: um é entre o eletrodo de alta tensão e o eletrodo em forma de anel aterrado ( $C_d$ ); o outro componente capacitivo é entre o eletrodo virtual e o eletrodo de anel aterrado ( $C_{dv}$ ).

O componente capacitivo ( $C_d$ ) é dividido, por sua vez, em duas componentes: um encontra-se entre o eletrodo sólido de alta tensão e o eletrodo de anel aterrado. O segundo componente está entre o tubo de alta tensão e o eletrodo de anel aterrado. Estes dois componentes encontram-se em paralelo.

A capacitância e resistência equivalente do plasma são  $C_p$  e  $R_p$ , respectivamente. O circuito equivalente do jato de plasma é basicamente um capacitor  $C_p$  em série com um resistor  $R_p$  e o capacitor  $C_{cv}$ . Estes componentes encontram-se em paralelo com o capacitor  $C_d$  (HONG et al., 2013).

Não existe um circuito equivalente padrão para os jatos de plasma já que estes possuem diferentes configurações. Bivscan et al (BIŠĆAN et al., 2015) apresentou um circuito equivalente para o jato de plasma de um único eletrodo. neste caso, considerou-se necessário incluir a impedância da amostra tratada dentro de seu circuito equivalente.

### 3.4 APLICAÇÕES DOS JATOS DE PLASMA

Uma das propriedades mais atrativas do plasma fora do equilíbrio térmico é a sua habilidade de melhorar as propriedades químicas sem necessidade de elevar a temperatura. O plasma não causa dano térmico aos substratos ensaiados. Esta característica abre a possibilidade de usar o plasma em

tratamento de materiais termossensíveis e materiais biológicos, tais como células e tecidos celulares (LAROUSSE, 2009).

O plasma atmosférico tem um grande potencial no campo da ativação e modificação de superfícies, assim como na deposição de filmes e na medicina (WINTER; BRANDENBURG; WELTMANN, 2015). Uma das aplicações dos plasmas frios é a esterilização de materiais relacionados a saúde dental. Mediante a variação de diferentes parâmetros operacionais, tais como potência, composição do gás e tempo de exposição, é possível determinar a melhor condição para maximizar os efeitos biológicos, gerando diversos resultados, como: a separação entre células (célula-célula), proliferação de células, apoptose e necrose de células. Uma adequada combinação potência/doses é necessária para alcançar a estimulação das células (LLOYD et al., 2010).

A interação do plasma com o ar gera diferentes espécies ativas que possuem um longo tempo de vida. Algumas dessas espécies são: nitrogênio metaestável ( $N_2^*$ ), óxido nítrico (NO), óxido nitroso ( $N_2O$ ), ozônio ( $O_3$ ), oxigênio atômico (O) e singlete de oxigênio ( $^1O_2$ ). Os  $N_2^*$  e  $^1O_2$  são utilizados, com frequência, em biomedicina para eliminar bactérias e realizar esterilizações (DENG et al., 2013).

Quando se deseja promover a adesão e o crescimento de células em alguma superfície, é preciso modificar a topografia destas, aumentando o seu caráter hidrofílico, a rugosidade e a textura. A superfície também se torna funcional introduzindo ou recobrimo o material com grupos polares. Por exemplo, pode-se funcionalizar a superfície introduzindo grupos químicos, tais como açúcar e peptídeos (KRAMER et al., 2015).

Os recobrimentos também são aplicados na indústria dos biossensores com o objetivo de incrementar a sensibilidade dos transistores base, desenhados para detectar biomoléculas específicas, como as oligo- e poli-nucleotídeos. Estes recobrimentos também são usados na indústria de embalagem alimentícia, ajudando a preservar por mais tempo os alimentos (PALUMBO et al., 2015).

Há relatos que, na pressão atmosférica, é possível depositar filmes usando gases precursores como: alquil aminas, ácido acrílico, álcool alílico, alilamina/ $N_2$ , etileno/ $N_2$  e alilamina/ácido acrílico (INTRANUOVO et al., 2014). Com este objetivo, Benedikt et al produziram filmes de boa qualidade usando um micro-jato de plasma e diferentes gases precursores como: acetileno ( $C_2H_2$ ), tetrametilsilano (TMS), hexametildisilolano (HMDS) e mistura deles (BENEDIKT et al., 2007).

## 4 POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA

A polimerização por plasma consiste na introdução de um monômero em fase de vapor ou um gás num reator e mediante a aplicação de uma diferença de tensão é gerado plasma. O monômero é fragmentado e esses fragmentos reagem entre si formando polímeros. Os polímeros formados no plasma não possuem a mesma estrutura e composição química, já os polímeros formados por meio da utilização de técnicas convencionais possuem uma estrutura química que se reproduz (YANLING et al., 2014) e (RUIZ et al., 2010).

A polimerização por plasma é desorganizada, porque é gerada uma grande variedade de radicais e o filme depositado apresenta um alto grau de entrecruzamento (*cross-linking*) e ramificação (*branching*) (FRIEDRICH, 2011).

### 4.1 POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA EM BAIXA PRESSÃO

As câmaras de deposição de vapor químico assistido por plasma (PECVD) que operam em baixa e média pressão são as mais estudadas (YANG et al., 2014). Nas câmaras PECVD podem ser gerados plasmas polimerizantes que possuem a habilidade de gerar filmes ultrafinos e pode-se controlar a sua composição química e a funcionalidade. Mediante o controle dos parâmetros de deposição é possível depositar filmes uniformes e livres de microporosidade que possuem uma boa adesão em diferentes substratos (HAZRATI; WHITTLE; VASILEV, 2014).

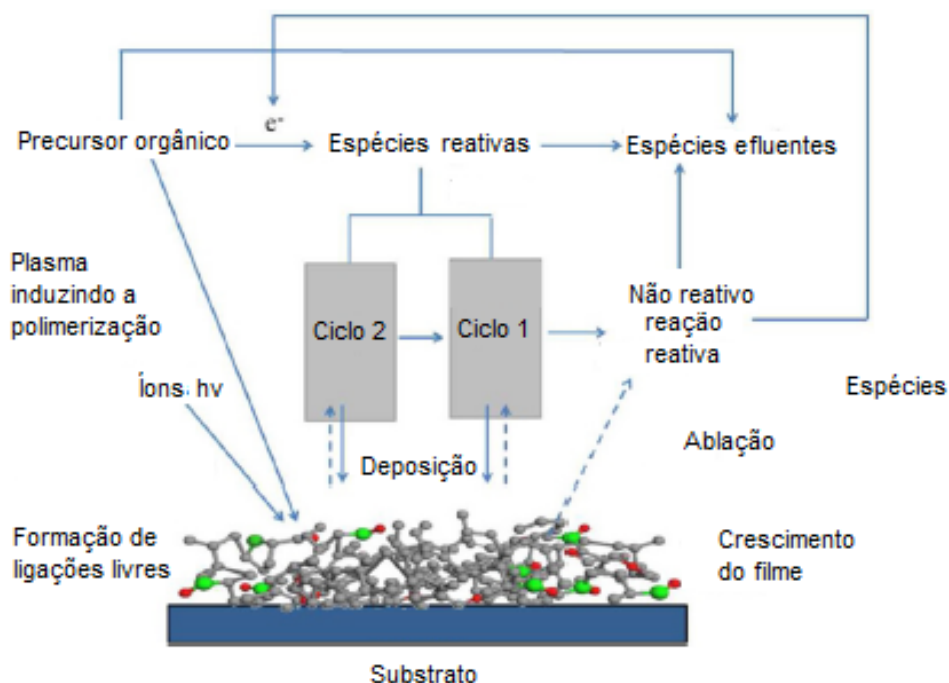
Nas câmaras PECVD, os processos são dominados pela formação de radicais e macromoléculas, principalmente amorfas e estruturas com entrecruzamento (*cross-linking*). Alguns monômeros podem nunca ser polimerizados por ativação convencional. Isso indica muitas diferenças entre a polimerização por plasma e a polimerização convencional. A superfície do substrato faz parte do processo de polimerização por plasma, mediante os radicais na sua superfície, reações de três corpos e processos químicos (*etching*), gerando processos de ablação e deposição simultâneos. Assim, a polimerização é o resultado da competição entre os processos de ablação e deposição (HEGEMANN et al., 2007).

Outro processo que tem que ser considerado é o *sputtering* que é gerado pelo impacto dos íons. Nos reatores de baixa pressão, são gerados íons positivos os quais colidem na superfície do substrato, produzindo danos, tais como: ruptura das redes, quebra de ligações e criação de radicais livres em algumas regiões do substrato. Estes efeitos incrementam a energia superficial livre, que é resultado da transferência de momento proporcionado pela colisão dos íons. Dessa maneira, é possível melhorar a superfície, criando regiões onde é fácil estabelecer ligações com átomos e radicais adsorvidos na

superfície. Os átomos e radicais se difundem na superfície que inicialmente os adsorveu, formando ligações químicas. O processo de *sputtering* é o primeiro passo para a formação de um produto volátil (*etching*) ou a formação de cadeias poliméricas (deposição). O *etching* e a deposição tem o mesmo mecanismo microscópico (D'AGOSTINO; PALUMBO, 2012).

Depois de muitas observações foram apresentados dois modelos para explicar os processos de deposição à baixa pressão. Os dois modelos combinados podem ser observados na figura Figura 20. O modelo cinético, proposto pelo Professor Yasuda, está baseado na competitividade entre a ablação e a polimerização (CAP). Neste modelo é considerada a deposição sobre um material sólido e, simultaneamente, o processo de ablação. Outro modelo de crescimento de ativação por íons (AGM) foi proposto pelo Professor D'Agostino. Ele considerou que os íons com energia de 10-30 eV são direcionados ao substrato, onde formam ligações livres na superfície na parte frontal do filme, que cresce pela adição de espécies ativas. Os íons incidentes podem gerar efeitos como: *etching*, *sputtering* ou densificação do filme (POLL; ARZT; WICKLEDER, 1976; D'AGOSTINO et al., 1986; KHELIFA et al., 2016).

Figura 20 – Mecanismo de polimerização a plasma. A direita o modelo cinético (CAP) e a esquerda o modelo de crescimento de ativação por íons (AGM).



Fonte: Adaptado de (KHELIFA et al., 2016)

À baixa pressão, a polimerização por plasma depende fortemente das condições operacionais. A estrutura química e morfologia dos filmes dependem dos parâmetros internos (homogeneidade da descarga, distribuição do plasma e energia das espécies) e externos (geometria do reator, potência da descarga ou tensão aplicada, frequência, pressão total, pressão parcial do monômero e fluxo de gás) (MERCHE; VANDENCASTEELE; RENIERS, 2012).

Foi observado, que quando a pressão dentro de uma câmara PECVD foi incrementada de 0,01 mBar até 0,07 mBar, a energia média dos íons diminui de 14,5 eV (0,01 mBar) até 3 eV (> 0,07 mBar). Esta diferença de energia se dá pelo fato de que os íons em pressão mais elevada colidem com maior frequência com as outras espécies presentes no plasma. Dessa maneira, a energia é transferida a todas as espécies e íons poliatômicos que estão presentes no plasma. Por consequência, os íons ao possuírem menos energia podem colidir com a superfície sem causar ablação da mesma (SABOOHI et al., 2015).

#### 4.2 POLIMERIZAÇÃO DO PLASMA A PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Muitos pesquisadores tentam adaptar as clássicas câmaras PECVD com as características da DBD. Esta tentativa enfrenta um desafio muito grande, pois existem diferentes problemas como: o uso de fluxos elevados, a diluição do gás em combinação com a baixa concentração dos precursores, a limitação imposta pelo comprimento do *gap* e a dinâmica do fluido são questões associadas com a deposição em pressão atmosférica (FANELLI et al., 2016).

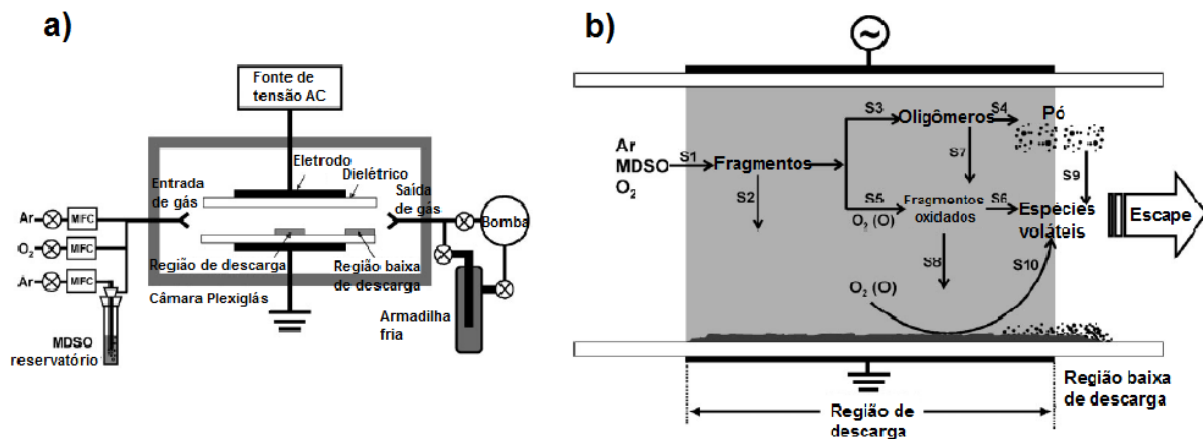
Fanelli et al estudaram a deposição de diferentes metil-disiloxanos usando câmaras PECVD. Nessa câmara, o plasma foi gerado usando um reator DBD à pressão atmosférica alimentado por uma mistura de gases (argônio, oxigênio e metil-disiloxano). O monômero foi introduzido pela parede lateral do reator, como pode ser observado na Figura 21 (a).

Após várias observações, os autores propuseram o seguinte mecanismo de deposição, apresentado na Figura 21 (b). Ele consiste na: reação (S1), que é a ativação do precursor organo-silicone e ocorre através de colisões com elétrons e/ou reações com átomos metaestáveis do argônio, produzindo fragmentos reativos primários. Fragmentos primários e secundários podem sofrer reações heterogêneas gás-superfície, que contribuem com o crescimento do filme (S2); em reações homogêneas, como oligomerização (S3), que podem levar à formação de pó (S4). Os fragmentos primários podem também sofrer uma oxidação homogênea na fase gasosa (S5) e uma total oxidação secundária dos fragmentos (S6). Os oligômeros e fragmentos parcialmente ionizados podem também, parcialmente, contribuir com o crescimento do filme (S7 e S8), enquanto o pó pode se depositar na zona de descarga e na zona baixa da descarga (S9). A oxidação do material depositado é concluída por uma reação heterogênea gás-superfície devido a liberação de átomos de oxigênio e moléculas com formação de

água e outros componentes voláteis (S10).

O baixo caráter orgânico dos filmes depositados dentro da descarga com referência à coleção de pó na parte baixa do eletrodo indica que a oxidação heterogênea gás-superfície dentro do plasma é um fator importante (FANELLI et al., 2012).

Figura 21 – a) Desenho da câmara PECVD com reator DBD. b) Mecanismo geral de deposição no reator DBD.



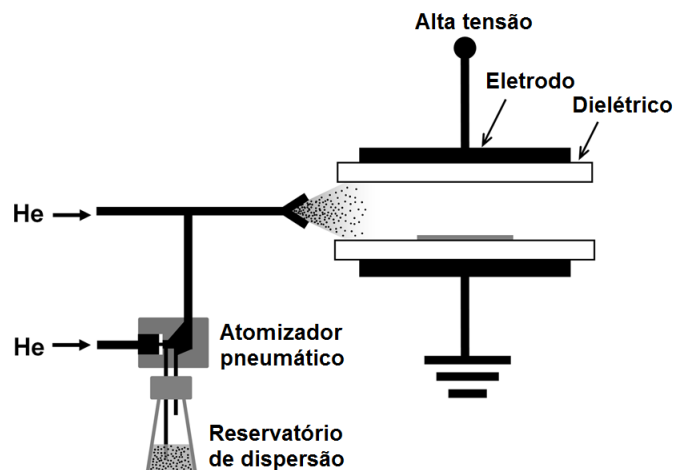
Fonte: Adaptado de (FANELLI et al., 2012)

Outro método de polimerização à pressão atmosférica é mediante a injeção de um líquido precursor em forma de pequenas gotas dispersas (aerossol), como pode ser observado na Figura 22. Desta maneira se protege a estrutura do monômero precursor da ação das espécies energéticas no plasma, minimizando a fragmentação com referência aos processos nas câmaras PECVD. Os precursores em fase líquida são protegidos do plasma mesmo quando as pequenas gotas se depositam na superfície do substrato. Na deposição assistida por aerossol são considerados múltiplos aspectos, (FANELLI; FRACASSI, 2014) como :

- A evaporação do monômero entre o gerador do aerossol e a DBD, que pode induzir na aglomeração de nanopartículas.
- A interação plasma/líquido, que pode gerar gotas carregadas, vaporização do líquido e formação de moléculas ativas no precursor na fase gás.
- O recobrimento pode-se formar mediante dois caminhos: o primeiro através da formação de fragmentos do monômero e a formação de oligômeros gerados na fase de gás que leva à formação e crescimento de filmes no substrato; o segundo refere-se à camada líquida dispersa que, eventualmente, pode sair do substrato e as gotas de aerossol que podem impactar diretamente ao se espalhar na superfície.

- O plasma pode carregar as nanopartículas e, subsequentemente, estas podem sofrer eletrodeposição e electrocolecção.

Figura 22 – Diagrama do reator DBD usado na deposição de filmes e nanopartículas mediante a introdução de monômeros em aerossol.



Fonte: Adaptado de (FANELLI; FRACASSI, 2014)

O processo de deposição à pressão atmosférica ainda não está bem compreendido. Isso se deve, principalmente, ao desconhecimento exato das ramificações e das reações de dissociação e recombinação, limitando diretamente o ingresso de produtos químicos no plasma e pela complexidade dos efeitos das descargas à pressão atmosférica (por exemplo a descarga filamentar) (RÜGNER et al., 2013).

A polimerização assistida por plasma usando jatos de plasma requer a otimização dos processos de deposição com boa reprodutibilidade. Muitos fatores podem influenciar na física e na química da pluma de plasma, como as condições da dinâmica do fluido, o ambiente à sua volta e as propriedades do substrato (BOSSO; FANELLI; FRACASSI, 2016). Existem soluções tipo silicones-orgânicos, metais-orgânicos, entre outras que podem ser usadas como precursoras. Os líquidos precursores podem ser atomizados ou vaporizados para logo serem transferidos dentro do plasma gerado pelo jato (PENKOV et al., 2015).

## 5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as diferentes configurações do jato de plasma investigados nesse trabalho junto incluindo as técnicas de caracterização elétrica e óptica dos jatos. Também são descritas as técnicas de preparação das amostras antes do tratamento à plasma e as técnicas de caracterização após tratamento.

### 5.1 ARRANJO EXPERIMENTAL DOS JATOS DE PLASMA

Os jatos de plasma investigados nesse trabalho operam com uma fonte de alta tensão Miniplus 4 (GBS Elektronik, Germany), que consiste em uma fonte de tensão DC Voltcraft PS 3620 alimentado por um circuito gerador de alta tensão. O Voltcraft PS 3620 fornece uma tensão DC entre 0 até 36 V com corrente máxima até 20 A. O Miniplus 4 é desenvolvido para elevar a tensão e possui um conjunto de capacitores (carregados pela fonte de tensão DC), cuja descarga é controlada por um gerador de sinal Rigol DG 1012 que controla a forma e a frequência de saída da descarga. Posteriormente, o sinal dos capacitores passa por um conjunto de transformadores onde a tensão é elevada. Devido ao acoplamento específico entre o gerador e o jato de plasma para a frequência de 19 kHz, o sinal de saída é uma combinação de duas ondas senoidais (uma com uma amplitude maior e outra com uma amplitude menor). Este modo é benéfico para nossos propósitos, já que permite operar o jato de plasma em regime de menor potência (quando o plasma é preferencialmente gerado no ciclo de amplitude maior). Este efeito auxilia na geração de plasma com menos aquecimento no tubo dielétrico.

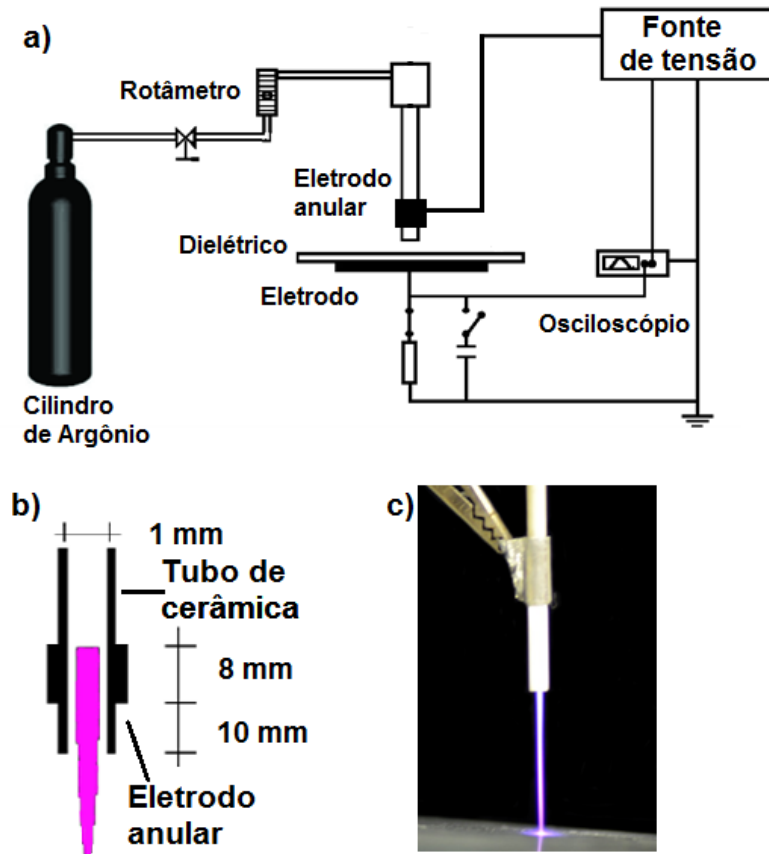
Neste trabalho, foram estudadas diferentes configurações geométricas do jato de plasma, as quais serão descritas a seguir.

- Jato de plasma de eletrodo anular. A Figura 23 (a) mostra a configuração experimental, que consiste em um cilindro de argônio analítico (99,999%), um rotâmetro Dwyer com fluxos de 0,2 - 2 L/min, uma fonte de alta tensão conectada ao eletrodo anular, um dielétrico (vidro) com um diâmetro de 150 mm e um espessura de 2,3 mm. Sob o dielétrico encontra-se um eletrodo aterrado, que é feito de alumínio e possui 115 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Um capacitor (10 nF) ou um resistor (104,7  $\Omega$ ) são conectados em série ao eletrodo aterrado, permitindo realizar a caracterização elétrica.

O jato foi feito de um tubo de cerâmica (alumina) que possui um diâmetro externo de 2,1 mm e diâmetro interno de 1 mm. O eletrodo anular é feito de uma fita de alumínio de 8 mm de largura envolve o tubo de cerâmica, estando localizado a 10 mm de distância do bocal, como pode ser

observado na figura Figura 23 (b). Com esta configuração experimental é obtida uma pluma de plasma bem definida e de boa intensidade (Figura 23 (c)).

Figura 23 – a) Configuração experimental geral do jato de plasma de eletrodo anular. b) Configuração geométrica do jato (tubo de alumina). c) Jato de plasma gerado com fluxo de argônio de 0,8 L/min e tensão 15 kV<sub>p-p</sub>.

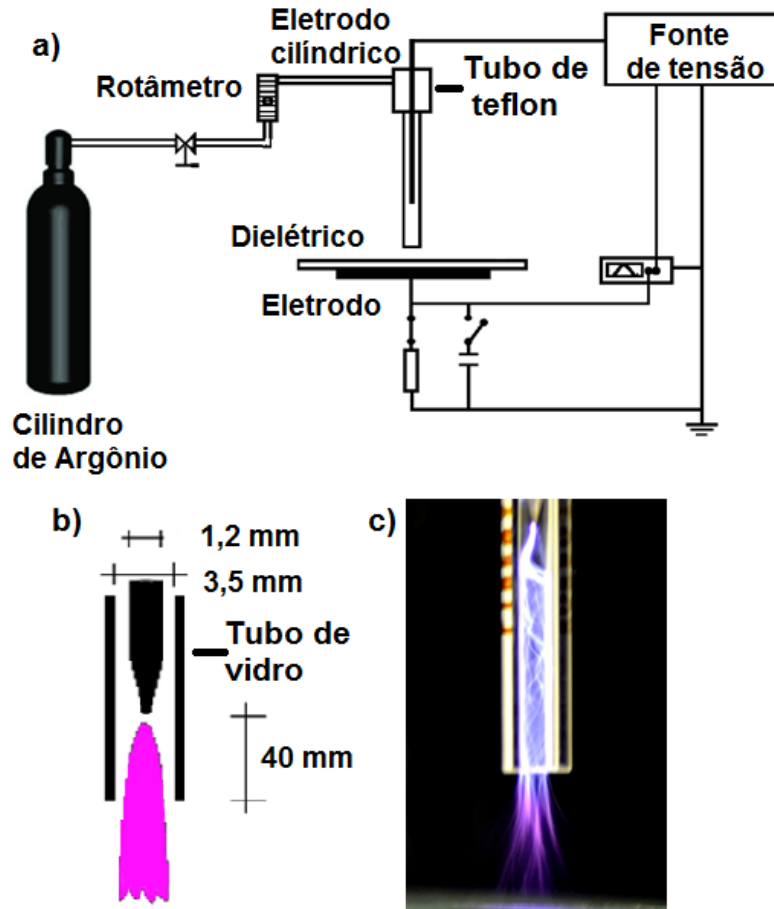


Fonte: Produção do próprio autor

- Jato de plasma com eletrodo cilíndrico. Este jato de plasma possui praticamente a mesma configuração experimental do jato de plasma de eletrodo anular, como pode ser observado na Figura 24 (a), diferenciando-se somente na configuração geométrica do jato.

Nesse caso, o jato consiste do um tubo de teflon que serve de suporte para o eletrodo, para a entrada de gás e para o tubo dielétrico de vidro. Nesta configuração, o eletrodo é uma barra cilíndrica maciça de 1,2 mm de diâmetro e extremidade em forma de ponta agulha. A ponta do eletrodo encontra-se a 40 mm do bocal do jato (Figura 24 (b)). O tubo de vidro tem diâmetro externo de 7,5 mm e diâmetro interno de 3,5 mm. Nestas condições, o jato de plasma opera em regime filamentar, onde são observados múltiplos filamentos (Figura 24 (c)).

Figura 24 – a) Configuração experimental geral do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. b) Configuração geométrica do jato (tubo de vidro). c) Jato de plasma com 0,8 L/min e tensão 15 kV<sub>p-p</sub>.



Fonte: Produção do próprio autor

- Jato de plasma de eletrodo cilíndrico foi modificado para estudar a influência de diferentes configurações geométricas dos bocais (Figura 25 a). Com esta finalidade, foi modificada a geometria tanto do eletrodo cilíndrico quanto dos bocais.

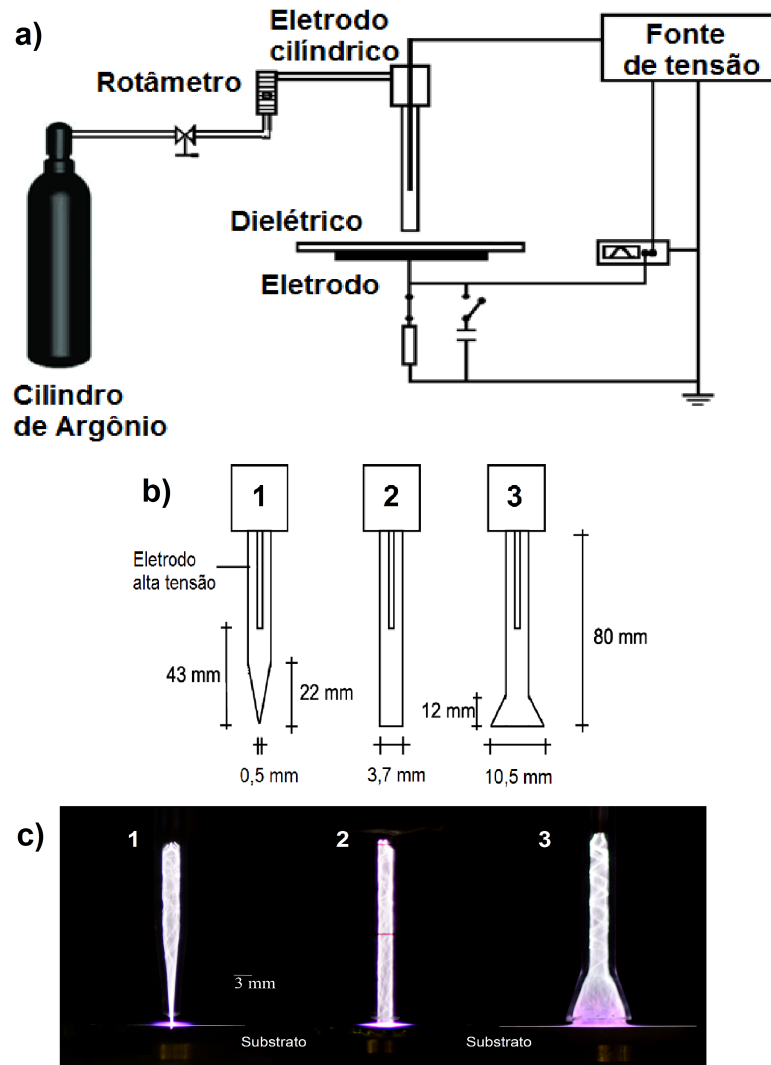
Depois de vários testes, foi observado que, usando um eletrodo com extremidade em forma de ponta de agulha ou hemisférica, os filamentos são sempre gerados em um ponto da extremidade. Isto pode influenciar a homogeneidade do plasma no tubo de vidro. Os filamentos assim gerados se propagam de maneira helicoidal, seguindo a parede interna do tubo e não convergem sobre todo o volume dele. Isto levaria à um aquecimento não uniforme do tubo e, potencialmente, à tratamentos superficiais não uniformes. Já quando foi usado um eletrodo de extremidade plana, observou-se que os filamentos gerados se distribuem de maneira aleatória no volume do tubo para qualquer condição de operação.

Outro parâmetro alterado foi a distância entre a ponta do eletrodo de alta tensão e o bocal do

jato. Neste trabalho, uma distância adequada foi encontrada em 43 mm. Para grandes distâncias eletrodo-bocal ( $> 43$  mm), o plasma gerado não se espalha de maneira uniforme em todo o volume do tubo e se faz necessária a utilização de fluxos elevados para extrair o plasma (gerar a pluma).

Quando a distância eletrodo-bocal é pequena ( $< 43$  mm), o plasma gerado aparenta elevada intensidade e uniformidade sob diferentes condições de operação, formando assim um único filamento espiralado no interior do tubo. No entanto gera uma pluma de plasma não uniforme.

Figura 25 – a) Configuração geral do jato de plasma de eletrodo cilíndrico sólido b) Diagrama dos três diferentes bocais, bocal cônico (1), bocal reto (2) e bocal aberto (3). c) Imagem dos três jatos de plasma operando com gás argônio e uma tensão de  $15 \text{ kV}_{p-p}$ .



Fonte: Produção do próprio autor

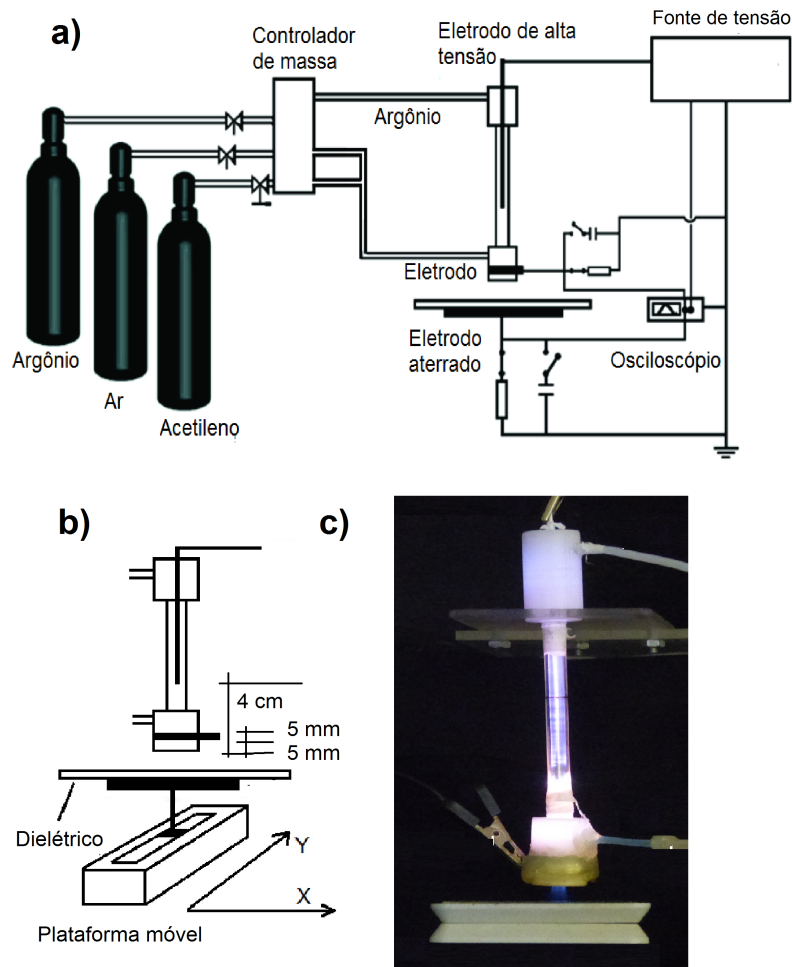
Foram avaliadas três diferentes configurações geométricas do bocal. Os bocais são continuações de tubos de vidro de 7,3 mm de diâmetro externo, 3,7 mm de diâmetro interno e 80 mm de

comprimento. A Figura 25 (b), mostra os três diferentes bocais utilizados, onde pode-se observar o bocal cônico estreito (1) feito a partir de uma pipeta, de diâmetro interno na extremidade do bocal de 0,5 mm. O segundo bocal é o bocal reto (2)- que consiste em um tubo de vidro cortado perpendicularmente em relação ao seu comprimento (a geometria do tubo não foi mudada), sendo esta a configuração geométrica mais comumente estudada investigada. O terceiro é o bocal aberto (3) com 10,5 mm de diâmetro interno na extremidade do bocal. Na Figura 25 (c) são mostradas imagens dos jatos de plasma para os correspondentes bocais.

- Foi construído também um jato de plasma para realizar a deposição de filmes poliméricos. O jato de plasma opera com três gases: Argônio, acetileno e ar comprimido (o fluxo destes gases é controlado por um controlador de massa Horiba N100). Uma representação do jato de plasma pode ser observado na Figura 26 (a). O jato é constituído por um dispositivo dielétrico cilíndrico dividido em três partes. A primeira é uma peça de teflon que fixa o eletrodo de alta tensão e permite o ingresso do gás primário (argônio). A parte do meio é um tubo de vidro com 70 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro interno. A terceira parte é o bocal do jato feito de teflon que possui uma entrada para o gás secundário (mistura de ar e acetileno). Nesta peça também é enrolado um eletrodo anular na forma de uma fita de alumínio. Este eletrodo possui uma largura de 5 mm e é posicionado á 5 mm do bocal. O eletrodo de alta tensão é uma barra de tungstênio de 2 mm de diâmetro com extremidade plana. A distância de sua extremidade ao bocal é de 40 mm (ver Figura 26 (b)). Sob o jato de plasma, a uma distância variável, encontra-se uma plataforma que consiste de um dielétrico de vidro com 4 mm de espessura e 35 mm de diâmetro. Essa plataforma é apoiada sobre um eletrodo de alumínio aterrado em forma de disco com 35 mm de diâmetro e 2 mm de espessura e movimenta-se nos eixos X e Y a uma velocidade constante. A Figura 26 (c) mostra o jato de plasma em que o eletrodo do bocal é recoberto por um dielétrico de silicone.

Depois de vários testes, foi decidido introduzir o gás secundário próximo ao bocal do jato de plasma. Desta maneira evita-se a formação de um filme dielétrico no eletrodo de alta tensão.

Figura 26 – a) Diagrama do jato de plasma usado para deposição de filmes poliméricos . b) Configuração geométrica do jato. c) Jato de plasma operando com argônio (gás primário), ar e acetileno (gases secundários).



Fonte: Produção do próprio autor

## 5.2 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

Foram realizados vários experimentos com as diversas configurações geométricas do jato de plasma:

- Durante a comparação dos jatos de eletrodo anular e eletrodo cilíndrico, ambos os jatos foram operados com fluxo de argônio de 0,8 L/min, tensão de 15 kV<sub>p-p</sub> e frequência de 19 kHz. A caracterização elétrica foi realizada usando um resistor de 104,7 Ω e um capacitor de 10 nF, para obter a corrente e a carga, respectivamente. A distância bocal-substrato foi variável.
- No estudo da interação do jato de plasma com diferentes substratos, o jato de plasma de eletrodo cilíndrico operou com fluxo de argônio de 0,2-3,5 L/min, fonte de tensão com frequência de 19

kHz e tensão de saída de  $15 \text{ kV}_{p-p}$ . Foi medida a corrente usando um resistor de  $47 \Omega$  e a carga com um capacitor de  $11 \text{ nF}$ . A distância entre o bocal-substrato foi variável.

- Também foi investigado o efeito da geometria do bocal sobre os parâmetros do jato de plasma. As diferentes geometrias do jato de plasma operaram com fluxo de argônio de  $0,6 \text{ L/min}$ , onda de tensão com frequência de  $19 \text{ kHz}$  e amplitude de  $15 \text{ kV}_{p-p}$ . Nesse caso, também foi medida a corrente usando um resistor de  $47 \Omega$  e a carga com um capacitor de  $10 \text{ nF}$ . A distância entre o bocal-substrato também se foi variada.
- Durante a deposição de filmes poliméricos, o jato de plasma operou com fluxo de argônio (99,99 %) de  $0,45 \text{ L/min}$ , fluxo de acetileno  $0,045 \text{ L/min}$  (99,98 % adquirido da empresa *Air Liquide Brasil* e fluxo de ar de  $0,045 \text{ L/min}$ , que foi fornecido por um compressor. A fonte de tensão operou com frequência de  $19 \text{ kHz}$  e tensão de saída de  $17 \text{ kV}_{P-P}$ . A captação dos sinais de corrente e carga foi feita, respectivamente, mediante o uso de um resistor de  $104,7 \Omega$  e um capacitor de  $10 \text{ nF}$ . Os substratos para deposição de filmes (lâminas de vidro usadas em microscopia) foram colocados a  $4 \text{ mm}$  de distância do bocal.

### 5.3 CARATERIZAÇÃO DO JATO DE PLASMA

A caraterização elétrica do jato de plasma foi realizada mediante a análise da figura de Lissajous e a integração direta do produto da corrente elétrica pela tensão. A captação dos sinais da corrente e da carga foi realizada usando resistências de  $47$  ou  $104,7 \Omega$  e um capacitor de  $10 \text{ nF}$ . A resistência e o capacitor foram colocadas em série com o eletrodo aterrado. As medidas de tensão foram realizadas usando uma sonda de alta tensão e um osciloscópio *Tektronix TDS 3220*. Os métodos para a caraterização elétrica são descritos no apêndice A.

A identificação das espécies presentes no plasma foi feito usando um conjunto de lentes de quartzo fundido e o espectrômetro de emissão óptica *spectrometer Andor Technology Shamrock 303I* (descrito no apêndice B) que operou com uma grade de  $600$  linhas/mm. A determinação das temperaturas de rotação e vibração foram feitas usando o software *Specair*.

### 5.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Uma correta preparação de amostras é muito importante, pois a presença de impurezas, como pó ou substâncias orgânicas, poderia influenciar nos resultados significativamente.

Neste trabalho, foram usados diferentes materiais dielétricos como vidro, teflon, acrílico e lâminas de vidro usadas em microscopia. O vidro e o acrílico teve a mesma geometria quadrada ( $40 \text{ mm} \times$

40 mm), e o teflon a geometria circular (40 mm de diâmetro), todos com uma espessura de 4 mm. Os diferentes materiais dielétricos foram limpos em banho ultrassônico de álcool isopropílico por 10 minutos. Posteriormente foi aplicando banho ultrassônico de água deionizada também por 10 minutos, sendo esse processo repetido por duas vezes.

As amostras foram secas por 24 horas usando uma estufa à temperatura ambiente. Após retirá-las da estufa, estas foram armazenadas em placas Petri com intuito de evitar contaminação.

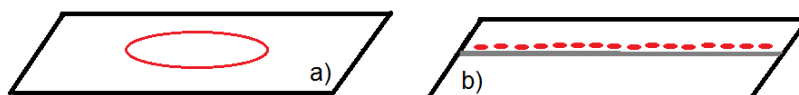
## 5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após tratamentos com os jatos de plasma, foram feitas diversas caracterizações com a finalidade de observar os efeitos dos jatos de plasma sobre a molhabilidade das superfícies tratadas.

A molhabilidade dos diferentes substratos foi analisada mediante o uso de gotas grandes de água de 32  $\mu\text{L}$  (Figura 27 a). Uma análise do espalhamento das gotas depositadas sobre a superfície permite determinar o tamanho da área afetada pelo jato de plasma. Outra maneira de determinar a área afetada é através da análise da variação do ângulo de contato de gotas de 0,5  $\mu\text{L}$  depositadas ao longo do eixo central da área tratada, separadas por 4 mm umas das outras (Figura 27b). As medidas foram realizadas usando o goniômetro *rame-Hart 300*, descrito no apêndice D.

Quando a pluma de plasma está em contato com os substratos, esta se espalha de maneira circular. Com a finalidade de determinar o diâmetro da superfície da amostra que é coberta com plasma, foi realizada a análise da luminescência (usando a software *ImageJ*) em fotografias obtidas perpendicular ao plasma espalhado, usando a câmera digital *Nikon D3100/Tamron 70-300*, esta técnica é relatada no apêndice C. Com estas técnicas, determinou-se a área de ação do jato de plasma de maneira direta e indireta.

Figura 27 – Medida da área tratada pelo jato de plasma usando uma gota de água de 32  $\mu\text{L}$  (a) e gotas de 1  $\mu\text{L}$  (b).



Fonte: Produção do próprio autor

A topografia dos filmes depositados foi estudada usando o microscópio eletrônico de varredura *SEM Zeiss Evo LS-15* realizando uma ampliação de 30.000 X sobre amostras previamente metalizadas por uma camada nanométrica de ouro. De maneira complementar foi usando o microscópio de força atômica *AFM Shimadzu SPM 9600 J3* que funciona no modo intermitente, as imagens obtidas foram

analisadas com auxílio do software *Gwyddion 2,28*. Os microscópios eletrônico de varredura e de força atômica são apresentados nos apêndices F e E, respectivamente.

Os filmes depositados utilizando gás acetileno foram depositados em lâminas de vidro. Os substratos com filmes depositados foram cortados ao longo do seu diâmetro com a finalidade de medir a espessura do filme. Essa medida foi realizada usando um microscópio confocal *Leica DCM 3D* (descrito no apêndice G), mediante o uso de lentes 100 X e analisando áreas de 130 x 100  $\mu\text{m}$ .

A composição química dos filmes foi estudada usando um espectrômetro por fotoemissão de raios X *Axis Ultra Kratos Manchester GB (XPS)*, que operou usando uma fonte monocromática de radiação  $\text{AlK}_{\alpha}$ . As medidas foram complementadas usando o espectrômetro de infravermelho *FTIR Perkin Elmer 100* com uma resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Para tanto, foi realizada uma média de 32 varreduras. Nos apêndices I e H descreve-se os espectrômetros XPS e FTIR, respectivamente.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em diferentes testes realizados. Para uma melhor apresentação dos resultados, este capítulo é subdividido em 4 seções que serão apresentadas na seguinte sequência: medidas elétricas de jatos de plasma com um único eletrodo, o efeito do tipo de material dielétrico sobre o jato de plasma, a influência da geometria do bocal no jato de plasma e, finalmente, investigações sobre o processo de deposição de filmes poliméricos usando o jato de plasma.

### 6.1 MEDIDAS ELÉTRICAS DE JATOS DE PLASMA COM UM ELETRODO

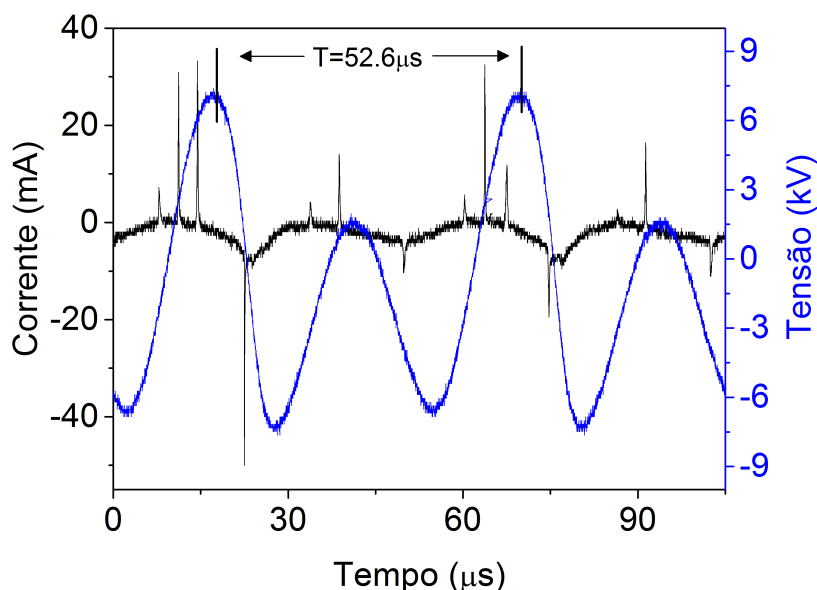
Os testes preliminares foram realizados em dois jatos de plasma (jato de um eletrodo anular e jato de um eletrodo cilíndrico) com configurações geométricas típicas. O objetivo foi a obtenção dos parâmetros elétricos dos dois jatos de plasma e avaliar se os cálculos de potência usando o método da figura de Lissajous ou de integração direta são influenciados pela configuração dos jatos de plasma ou pelas distâncias do bocal-substrato.

Quando o jato com eletrodo anular foi operado a uma tensão de  $15 \text{ kV}_{p-p}$ , frequência de 19 kHz e um fluxo de 0,8 L/min, foi gerada uma pluma de plasma com distribuição espacial uniforme (Figura 23 c). A pluma de plasma foi fotografada em um curto tempo de exposição e foi observado que a pluma de plasma é constituída por vários filamentos muito próximos. A forma de onda da tensão aplicada é tipo senoide, constituída por um semiciclo menor e outro maior. Também foi analisada a forma de onda da corrente (apresentada na Figura 28), observando-se no semi-ciclo de tensão com amplitude maior, a presença de três picos de corrente positiva e um negativo. No semi-ciclo menor, foi observado um (algumas vezes, dois) pico positivo de corrente e um pico negativo, o pico de corrente negativo aparecem devido a acumulação de cargas na superfície do tubo dielétrico.

Quando foi variada a distância bocal-substrato (*gap*) mantendo o fluxo de argônio constante a 0,8 L/min, foi observado que, para um *gap* menor que 20 mm, a pluma de plasma está em contato direto com o substrato. Quando o plasma está em contato direto com o substrato, os picos de corrente podem ser observados periodicamente (Figura 28). Por outro lado, quando o *gap* é maior que 25 mm, o número de picos positivos de corrente diminui ou os picos não aparecem em alguns períodos. Quando o *gap* é maior que 40 mm, foi observado só um pico de corrente no semi-ciclo positivo de maior amplitude. Para certos valores do *gap*, a pluma de plasma toca a superfície do substrato de maneira intermitente e aleatória (só alguns filamentos). Esta região foi chamada região de transição ou

substrato tocado ligeiramente pelo plasma.

Figura 28 – Forma de onda da corrente do jato de plasma com eletrodo anular. Fluxo de argônio de 0,8 L/min, tensão de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência 19 de kHz e distância bocal-substrato de 15 mm.

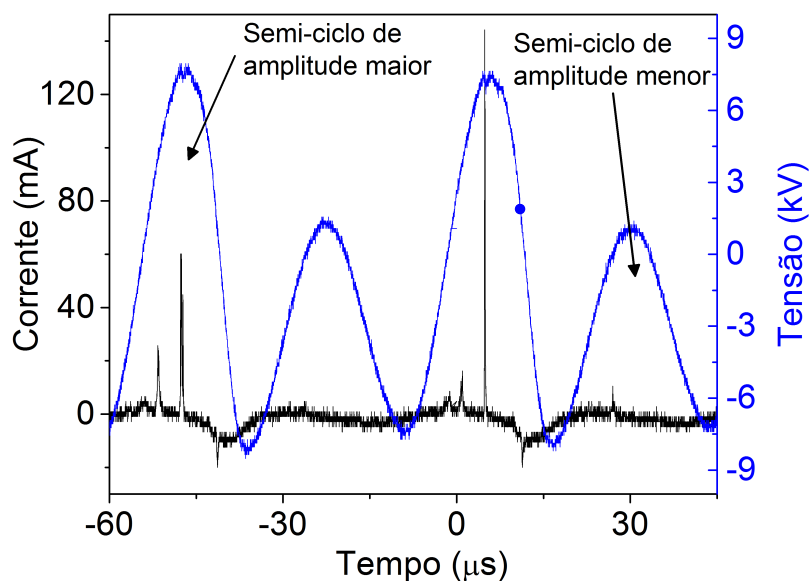


Fonte: Produção do próprio autor

O segundo jato testado foi o jato de plasma operando com eletrodo cilíndrico. Quando o fluxo de gás varia entre 0,6 - 1,3 L/min, os filamentos gerados aparentam uma distribuição aleatória e instável pelo fato de que os filamentos são influenciados pela dinâmica do gás (regime laminar) e pelo tamanho do diâmetro interno do tubo dielétrico (XIONG et al., 2013). Quando foram aplicados fluxos de gás superiores a 1,5 L/min a descarga multifilamentar se transformou em um único filamento brilhante no centro do tubo. Mediante o uso de fotografias obtidas em um curto tempo de exposição, foi possível observar que os múltiplos filamentos ainda estavam presentes, mas eles foram empurrados um contra o outro devido à dinâmica do gás.

Os resultados preliminares referente ao jato de plasma de eletrodo cilíndrico aparentaram um comportamento mais caótico que o jato de eletrodo anular. Quando foi medido o sinal da corrente, apresentado na Figura 29, foram observados dois picos positivos de corrente e um pico negativo no semi-ciclo de amplitude maior. No semi-ciclo de amplitude menor, foi possível observar um pico de corrente (não periodicamente). Adicionalmente, foi observado que a amplitude e frequência com qual os picos de corrente se formam não se repetem de um período a outro. Quando o plasma não está em contato com o substrato, a amplitude dos picos de corrente diminui, assim como a frequência com que os picos são observados em cada período.

Figura 29 – Forma de onda da corrente do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Fluxo de gás de 0,8 L/min, tensão de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência de 19 kHz e distância bocal-substrato de 10 mm.



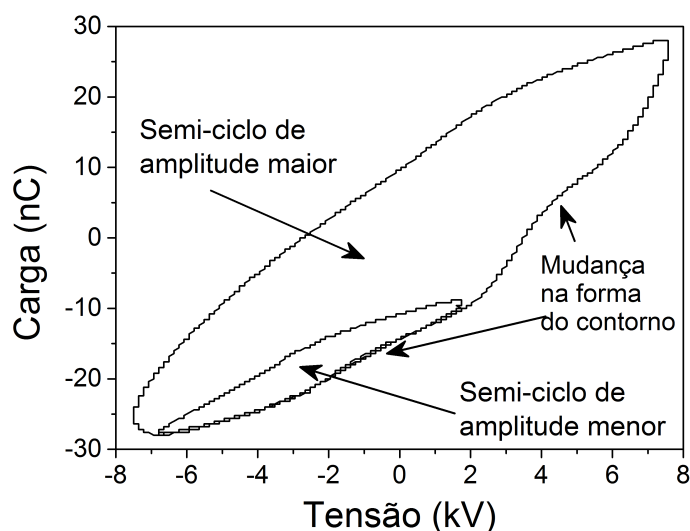
Fonte: Produção do próprio autor

Uma diferença importante entre os dois jatos se refere à amplitude dos picos negativos da corrente. No jato de eletrodo anular, a amplitude dos picos negativos pode ser até maior do que os picos positivos. Enquanto que, no jato de eletrodo cilíndrico, a amplitude dos picos negativos de corrente foi sempre menor que dos picos positivos.

Também foi observado que, no jato de eletrodo cilíndrico, a presença e a posição dos picos de corrente são mais repetitivos durante os diferentes ciclos em comparação com o jato de eletrodo anular, que tem uma dinâmica bem complexa.

Mediante a análise dos gráficos Q-V foi possível observar que a forma da figura de Lissajous dos dois jatos é similar. Porém, o jato de eletrodo anular apresenta uma figura de Lissajous mais estreita. Por outro lado, as figuras de Lissajous obtidas em reatores DBDs têm contornos regulares em forma de paralelepípedos, enquanto que as figuras de Lisajous obtidas dos jatos possuem contornos diferentes dos clássicos paralelepípedos (Figura 30). As figuras de Lisajous tipicamente consistem em dois laços fechados, que correspondem a cada semi-ciclo de tensão. O laço maior corresponde ao semi-ciclo com amplitude maior e o laço menor ao semi-ciclo com amplitude menor. Pode-se observar algumas pequenas variações na forma do contorno das figuras de Lissajous. Estas variações estão relacionadas com os picos na corrente de descarga observados no mesmo momento (LIU et al., 2012).

Figura 30 – Gráfico da figura de Lissajous do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Fluxo de argônio de 0,8 L/min, tensão de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência de 19 kHz e distância bocal-substrato de 10 mm.



Fonte: Produção do próprio autor

Os gráficos de Q-V foram obtidos usando uma média sobre 512 períodos consecutivos. Isto pode ser feito manualmente ou usando a função média do osciloscópio. Foi estudada a dependência da potência com a distância bocal-substrato dos dois tipos de jatos de plasma. Na configuração geométrica de um só eletrodo de alta tensão dos jatos de plasma, é possível inferir que o dielétrico sobre o eletrodo aterrado, que serve como substrato, influencia fortemente nos parâmetros da descarga elétrica. Os jatos de plasma podem ser gerados em diferentes configurações: com ou sem um segundo eletrodo (aterrado ou flutuante) e com ou sem dielétrico sobre ele. Cada uma destas possíveis configurações influencia diretamente no desempenho do jato de plasma pelo fato de que o campo elétrico é fortemente modificado pelas diferentes configurações geométricas do eletrodo.

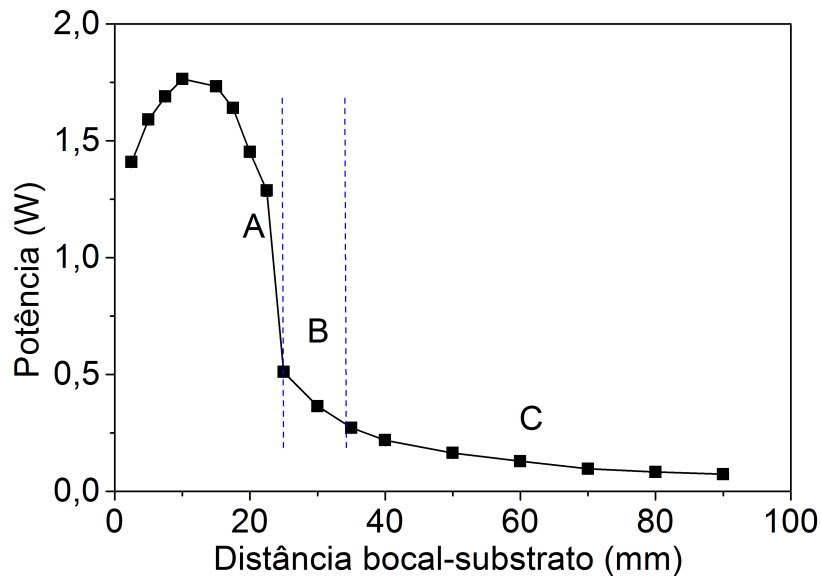
Com a finalidade de avaliar a potência consumida pelo método da figura de Lissajous, foi usado uma placa de vidro de 2,3 mm de espessura, comprimento e largura de 200 x 200 mm como material dielétrico. O dielétrico foi posicionado sobre um eletrodo aterrado de alumínio (115 mm de diâmetro) ligado em série a um capacitor de 10 nF.

A relação da potência com a distância bocal-substrato, é apresentada na Figura 31 para o jato de eletrodo anular e na Figura 32 para o jato de eletrodo cilíndrico.

Foi observado que a potência máxima do jato de eletrodo cilíndrico foi de 11 W, enquanto a potência máxima do jato de eletrodo anular atingiu 1,75 W. A diferença observada entre as potências máximas é devido ao fato de que as duas configurações produzem diferentes volumes de plasma. A

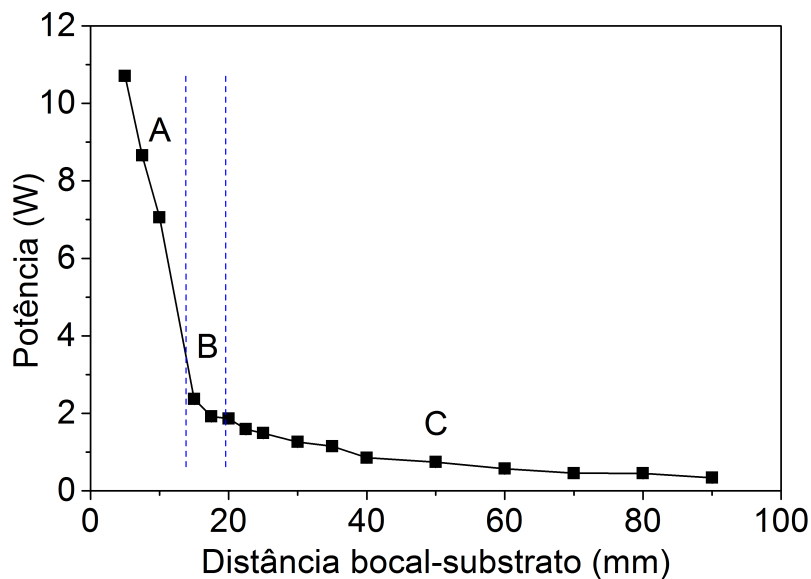
partir dos gráficos da potência em função da distância bocal-substrato é possível identificar três regimes diferentes de potência da descarga. A região (A) corresponde ao contato direto entre a pluma de plasma e o substrato. A região (B) corresponde à situação de contato intermitente entre a pluma de plasma e o substrato (plasma que toca ligeiramente o substrato) e a terceira região (C) é quando a pluma de plasma não está em contato com o substrato.

Figura 31 – Variação da potência com a distância bocal-substrato do jato de plasma de eletrodo anular. Fluxo de argônio de 0,8 L/min, tensão de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência de 19 kHz. O erro experimental foi menor que 3%.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 32 – Mudança da potência com a distância bocal-substrato do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Fluxo de 0,8 L/min, tensão de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência de 19 kHz. O erro experimental foi menor que 3%.



Fonte: Produção do próprio autor

O contato entre a pluma de plasma e o substrato foi confirmado pela observação visual em ambiente escuro. Além disso, os valores da distância bocal-substrato que limitam as diferentes regiões foram diferentes para cada tipo de jato pelo fato de estes gerarem plumas de plasma com comprimentos diferentes.

Os limites das regiões podem ser observados nas Figura 31 e Figura 32, onde pode ser observado que os comprimentos máximos das plumas de plasma com vazão de 0,8 L/min foram, respectivamente, de 25 mm para o jato de eletrodo anular e 16 mm para o jato de eletrodo cilíndrico. Sendo assim, identificada a região A. A região B foi identificada entre as distâncias que variam de 25-30 mm (jato de eletrodo anular) e de 16-22 mm (jato de eletrodo cilíndrico). Igualmente, se observou que na região C encontra-se distâncias maiores que 22 mm e 30 mm para ambos os jatos, respectivamente.

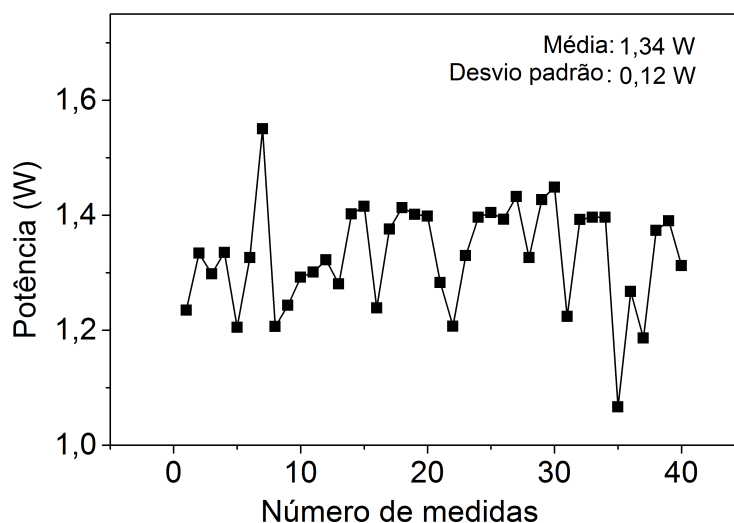
A potência dos dois jatos de plasma na região C teve tendência a diminuir lentamente até atingir saturação em 1 W. Isto se deu devido à diminuição do acoplamento capacitivo entre o bocal e o substrato. Foi observado que a potência se eleva rapidamente quando o plasma entra em contato com o substrato (regiões A e B). Também observa-se na Figura 31 que, após atingir o valor máximo (2 W) à distância de 10 mm, a potência começa a diminuir. Este efeito pode ser atribuído à interferência do substrato com a dinâmica do gás. Por outro lado, foi reportado que a presença do plasma aumentou a turbulência da pluma de gás, o que pode-ser atribuído ao aumento da temperatura do gás, ao aumento local da pressão e a variação do momento transferido entre as partículas neutras e íons (ROBERT et al., 2014; BOSELLI et al., 2014).

Para pequenas distâncias, o fluxo de gás é muito turbulento, o que gera uma mistura do gás de trabalho (argônio) com o ar ambiente, evitando assim que seja gerado um grande volume de plasma.

Também usando os métodos da figura de Lissajous e de integração direta, foi realizado um estudo da dispersão dos valores da potência consumida nas três regiões previamente definidas.

O estudo da variação das medidas da potência foi realizada sobre quarenta períodos de onda da carga no capacitor ou da corrente no resistor. As medidas da carga foram realizadas usando o osciloscópio no modo média para verificar a estabilidade do método da figura de Lissajous. Além disso, foram obtidas as medidas da corrente usando o osciloscópio no modo simples ou sinal único (SU). A Figura 33 apresenta os cálculos da potência usando o método de integração direta para jato de eletrodo cilíndrico a uma distância bocal-substrato de 35 mm (região C). Os valores da potência obtidos nas três regiões são apresentados nas tabelas (3) e (4) para os jatos de eletrodo anular e cilíndrico, respectivamente.

Figura 33 – Dispersão dos valores da potência obtidos através do método de integração direta do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Fluxo de gás argônio 0,8 L/min, tensão de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência de 19 kHz e distância bocal-substrato de 35 mm.



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 3 – Resultados do estudo estatístico do jato de plasma de eletrodo anular. Distância bocal-substrato de 15 mm (região A), 25 mm (região B), 40 mm (região C).

	Região	Condição da medida	Potência média (W)	Erro experimental %
Integração	região C	sinal único (SU)	0,4	8 %
	região B	SU	0,6	14 %
	região A	SU	2,4	10 %
Gráfico Q-V	região C	SU/128 R/512 R	0,4 / 0,4 / 0,4	13 % / 1 % / < 1 %
	região B	SU/128 R/512 R	0,5 / 0,5 / 0,5	20 % / < 1 % / < 1 %
	região A	SU/128 R/512 R	1,9 / 2,0 / 2,2	14 % / 1 % / < 1 %

Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 4 – Resultados do estudo estatístico do jato de plasma de eletrodo cilíndrico. Distância bocal-substrato de 10 mm (região A), 19 mm (região B), 30 mm (região C).

	Região	Condição da medida	Potência média (W)	Erro experimental %
Integração	região C	sinal único (SU)	1,3	9 %
	região B	SU	1,8	16 %
	região A	SU	5,9	15 %
Gráfico Q-V	região C	SU/128 R/512 R	1,35 / 1,3 / 1,3	9 % / 3 % / < 2 %
	região B	SU/128 R/512 R	1,7 / 1,8 / 1,8	16 % / 2 % / 2 %
	região A	SU/128 R/512 R	5 / 6,6 / 6,7	23 % / 1 % / 1 %

Fonte: Produção do próprio autor

A análise da dispersão da potência mostrou que ambos os métodos (Lissajous e integração direta), podem ser usados para o cálculo da potência do jato de plasma de um único eletrodo.

Das tabelas (3) e (4) pode-se observar que os valores da potência determinados por ambos métodos têm uma grande similaridade na região C, onde o plasma não está em contato com o substrato. A técnica de integração direta apresenta uma menor dispersão na região C em comparação com as outras regiões, sugerindo que o método de integração pode ser usado quando não há contato direto entre o plasma e a amostra. Nesse caso, o plasma é usado para criar radicais ativos que podem alcançar o substrato.

Entretanto, quando foi usado o método da figura de Lissajous, foi necessário realizar uma média sobre um grande número de períodos para fazer uma medida mais precisa. Foi observado que o uso do método da figura de Lissajous (sobre uma média de 128 períodos ou mais) para determinar a potência de ambos jatos de plasma produziu valores com erro menor que 4 % nas três regiões, como é apresentado nas tabelas (3) e (4).

Na região B, identificada como a zona de transição, os valores da potência obtidos usando o método de integração direta apresentou uma maior dispersão. O aumento da dispersão na região de transição ocorre porque nem todos os filamentos alcançam o substrato. Isto leva a uma diminuição da carga local do substrato, fazendo com que a formação de filamentos no seguinte período seja menos provável, similar à dinâmica das micro-descargas das DBDs (CÉLESTIN et al., 2008; BOGACZYK et al., 2012).

O método da figura de Lissajous para a determinação da potência apresentou um menor erro quando foi realizada a medida usando uma média de mais de 128 períodos.

## 6.2 INTERAÇÃO DO JATO DE PLASMA COM DIFERENTES SUBSTRATOS

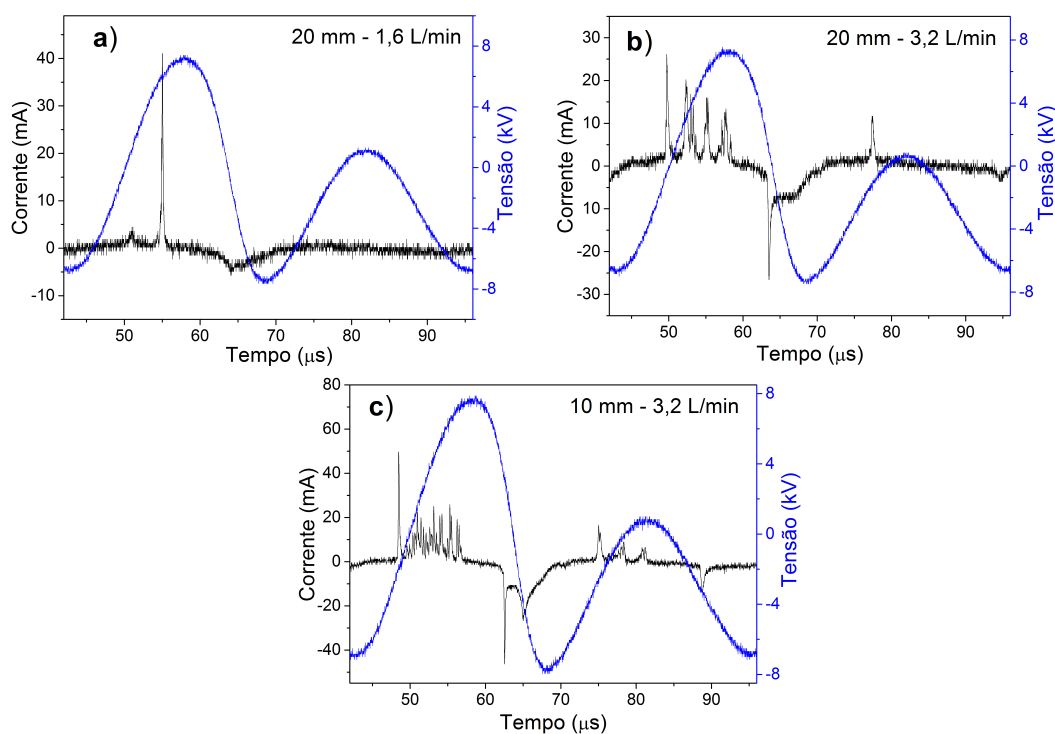
Foi realizado um estudo da interação do jato de plasma com diferentes tipos de substratos (teflon, acrílico e vidro) com a finalidade de avaliar os efeitos sobre a potência da descarga elétrica. O objetivo é também avaliar se o tipo de substrato influencia no tamanho da área sobre a qual o plasma se espalha e comparar essa área com a área modificada determinada pelos testes de molhabilidade.

Os primeiros testes foram realizados variando-se a distância bocal-substrato e o fluxo de gás, mantendo constantes a tensão aplicada em 15 kV<sub>p-p</sub> e a espessura do substrato em 4 mm. Desta maneira, foram observadas diferentes formas de onda da corrente quando o jato interage com os três tipos de substratos utilizados. Padrões similares de corrente similares foram descritos por (FANG et al., 2015), onde uma matriz de jatos de plasma tipo colméia foi utilizado. Eles observaram que, quando a tensão de ruptura depende da combinação dos parâmetros **p.d**, onde **p** é a pressão e **d** é a distância bocal-substrato, a forma de onda da corrente não depende só de **d** ou do fluxo de gás separadamente,

mas sim de uma combinação das duas (lei de Paschen).

A Figura 34 apresenta os diferentes padrões de formas de onda da corrente quando o substrato de vidro está em contato direto com o plasma. Para grandes distâncias ou pequenos fluxos de gás, o sinal de corrente apresenta só alguns picos (um ou dois) positivos e um pico negativo largo, os quais são observados em alguns períodos (Figura 34 (a)). Quando se diminui a distância ou se incrementa o fluxo de gás, os picos de corrente são observados em todos os períodos e tem uma amplitude diferente. O número de picos positivos se eleva e pode ser observado um diferente pico de corrente negativa (Figura 34 (b)). Isto é seguido por uma transição para uma estrutura tipo DBD dos picos de corrente no semi-ciclo positivo (Figura 34 (c)).

Figura 34 – Forma de onda da corrente do jato de plasma de eletrodo cilíndrico em contato com substrato de vidro. Tensão de  $15\text{ kV}_{p-p}$  e frequência de  $19\text{ kHz}$  operando com argônio.



Fonte: Produção do próprio autor

As três formas de onda da corrente foram observadas para os três substratos estudados. Geralmente, é complicado determinar com precisão o ponto de transição entre diferentes padrões de corrente para um determinado fluxo de gás.

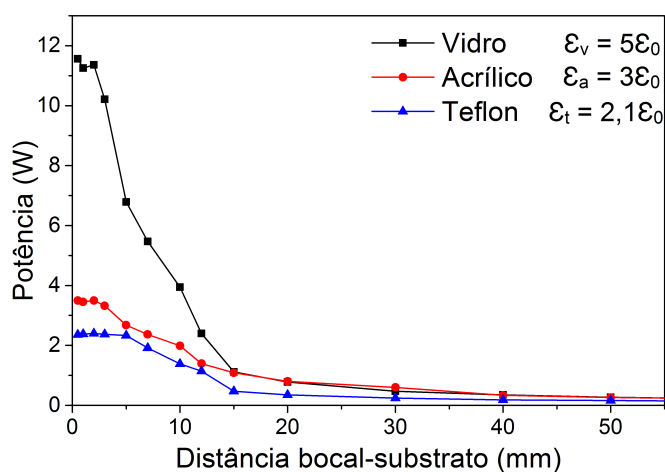
A tabela 5 apresenta os valores do fluxo de gás para quais o comportamento da forma de onda da corrente corresponde a algum padrão identificado na Figura 34, mantendo uma distância bocal-substrato de 10 mm. Observa-se que as correntes padrões tem uma forte dependência do tipo de substrato.

Tabela 5 – Correspondência entre a forma de onda da corrente padrão e o fluxo da gás em L/min.

Tipo de substrato	Variação do fluxo (L/min) de gás correspondente a cada padrão de corrente		
	Padrão A	Padrão B	Padrão C
Vidro	0,2-1,0	1,2-1,4	1,6-3,5
Acrílico	0,2-1,4	1,6-3,5	-
PTFE	0,2-1,6	1,8-3,5	-

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 35 – Variação da potência dissipada no jato de plasma de eletrodo cilíndrico com a distância bocal-substrato usando os três tipos de substratos.



Fonte: Produção do próprio autor

Outro teste realizado, como mostra a Figura 35 foi a medida da potência em função do tipo de substrato utilizado. Os resultados mostram que os valores da potência dissipada têm forte dependência com o tipo de material, para baixos valores da distância bocal-substrato. A potência, a uma distância de 3 mm, do substrato de vidro, é 5 vezes maior à que utilizando teflon, pois o teflon ser um melhor isolante ( $\epsilon/\epsilon_0 = 2,1$ ) que o vidro ( $\epsilon/\epsilon_0 = 5 - 10$ ). Em distâncias menores que 3 mm a potência dissipada se mantém quase constante (atingindo uma saturação) para os três tipos de substrato utilizado. Esta saturação da potência está relacionada com a dinâmica do gás (aumento da turbulência). O plasma está em contato com o substrato para distâncias menores que 20 mm (observações feitas a baixa luminosidade). Quando o plasma está em contato direto com o substrato, pequenas variações na distância levam à mudanças significativas nos valores da potência, por outro lado, para distâncias maiores, quando o plasma não está em contato com o substrato, a potência diminui lentamente.

Também foi determinada a área do substrato que é afetada pelo jato de plasma. Para esta finalidade foram usadas gotas de água de 32  $\mu\text{L}$  de volume. O diâmetro da área sobre a qual a gota se espalha

depende das condições do tratamento com o plasma e do tipo de substrato. A tabela 6 mostra o diâmetro da área molhada para os três tipos de substratos após 5 s de tratamento com plasma a uma distância bocal-substrato de 10 mm, tensão de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência de 19 kHz e fluxo de argônio de 0,4, 0,8 e 1,6 L/min. Observa-se que o diâmetro da área tratada aumenta com o fluxo de gás.

Tabela 6 – Diâmetro da superfície pela qual a gota de água se espalha após 5 segundos de tratamento.

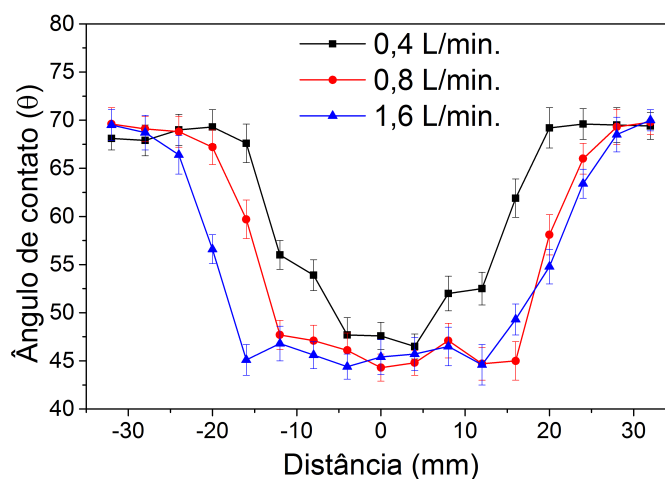
Fluxo de gás L/min.	Tipo de substrato		
	Teflon (mm)	Acrílico (mm)	Vidro (mm)
Não tratado	5,0 ± 0,2	7,0 ± 0,2	7,5 ± 0,2
0,4	6,2 ± 0,3	7,5 ± 0,5	17,0 ± 0,4
0,8	6,6 ± 0,5	8,0 ± 0,5	22,0 ± 0,6
1,6	7,0 ± 0,4	10,5 ± 0,6	27,0 ± 1,5

Fonte: Produção do próprio autor

Outra maneira de determinar a área afetada pelo tratamento com plasma é mediante o uso de pequenas gotas de água (0,5 μL) e do goniômetro, que permite fazer uma varredura radial da molhabilidade.

A Figura 36 mostra como o diâmetro da área afetada pelo tratamento com plasma varia com o fluxo de gás a uma distância bocal-substrato (acrílico) de 10 mm. Os resultados das medidas realizadas para os três tipos de substratos tratados com diferentes fluxos de gás são resumidos na tabela 7. Os resultados mostraram (para os três tipos de substrato) que o aumento do fluxo de gás leva a aumentar o diâmetro da área tratada e a diminuir o valor mínimo do ângulo de contato.

Figura 36 – Variação da área afetada no substrato de acrílico pelo tratamento com plasma medida por ângulo de contato. Distância bocal-substrato de 10 mm, tensão 15 kV<sub>p-p</sub> e frequência de 19 kHz.



Fonte: Produção do próprio autor

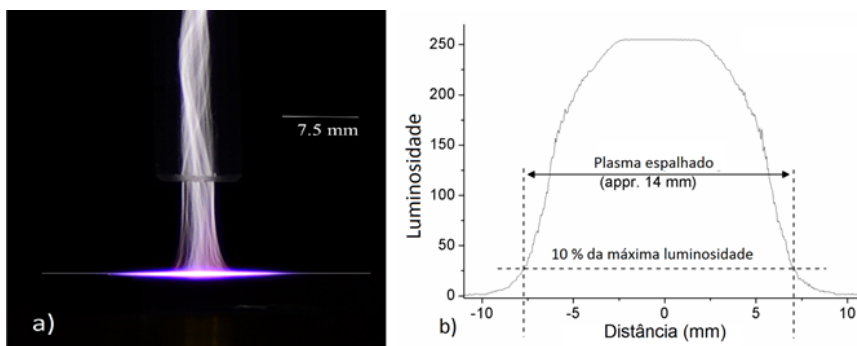
Tabela 7 – Diâmetro da área apartir de medida de ângulo de contato (usando gotas de  $0,5 \mu\text{L}$ ).

	Fluxo de argônio (L/min)	Ângulo de contato mínimo ( $\Theta^\circ$ )	Diâmetro da área tratada (mm)
Vidro não tratado ( $38^\circ$ )	0,4	8	18
	0,8	6	32
	1,6	5	44
Acrílico não tratado ( $70^\circ$ )	0,4	47	18
	0,8	45	28
	1,6	45	34
PTFE não tratado ( $70^\circ$ )	0,4	102	10
	0,8	98	12
	1,6	83	14

Fonte: Produção do próprio autor

Foi observado que a pluma de plasma se espalha de maneira circular quando está em contato com o substrato. O diâmetro do plasma espalhado pode ser determinado usando uma análise de luminosidade de fotos obtidas de maneira perpendicular (ver Figura 37 a). As fotos foram obtidas com um tempo de exposição de 50 ms. Usando o software ImageJ foi obtida a gráfica da luminosidade-distância e estipulo-se que o limite da superfície espalhada seria de 10% da luminosidade máxima (Figura 37 b).

Figura 37 – Determinação do plasma espalhado em substrato de vidro, eletrodo aterrado, distância bocal-substrato de 10 mm, fluxo de 0,8 L/min, tensão de  $14 \text{ kV}_{p-p}$  e frequência de 19 kHz. a) Fotos obtidas perpendicularmente ao plasma. b) Perfil da luminosidade obtido pelo software ImageJ.



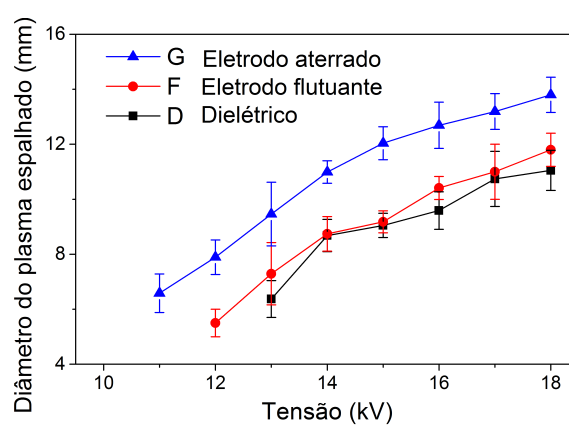
Fonte: Produção do próprio autor

O diâmetro da área onde o plasma se espalha também foi avaliada em função da configuração dos eletrodos. A primeira configuração utiliza somente um substrato dielétrico em contato com o plasma.

A segunda configuração consistiu em colocar um eletrodo flutuante abaixo do dielétrico e, na terceira configuração, o eletrodo posicionado abaixo do dielétrico foi aterrado. Também foi estudado o efeito da variação da tensão aplicada sobre diâmetro do plasma espalhado sobre os diferentes substratos como mostra a Figura 38.

Quando é utilizado o eletrodo aterrado é possível gerar plasma a tensões mais baixas ( $10 \text{ kV}_{p-p}$ ). Por outro lado, o uso de um eletrodo flutuante apresenta resultados semelhantes aos obtidos com emprego do dielétrico somente.

Figura 38 – Variação do diâmetro do plasma espalhado na superfície do teflon usando somente o dielétrico (D), eletrodo flutuante (F) e eletrodo aterrado (G). Fluxo de gás de  $0,8 \text{ L/min}$ , distância bocal-substrato de  $10 \text{ mm}$  e frequência de  $19 \text{ kHz}$ .



Fonte: Produção do próprio autor

A tabela 8 apresenta os valores do diâmetro do plasma espalhado para três diferentes valores da tensão. Observou-se também que o diâmetro do plasma espalhado é semelhante ao diâmetro da área sobre a qual a gota de  $32 \mu\text{L}$  se espalha nas superfícies tratadas.

Tabela 8 – Diâmetro do plasma espalhado. Fluxo de gás de  $0,8 \text{ L/min}$ , distância bocal-substrato de  $10 \text{ mm}$ . Só dielétrico (D), eletrodo flutuante (F) e eletrodo aterrado (G). O erro das medidas foi menor que  $2 \text{ mm}$ .

Tensão (kV)	Substrato de vidro			Substrato de acrílico			Substrato de teflon		
	D	F	G	D	F	G	D	F	G
13	10 mm	12 mm	14,9 mm	7 mm	9,2 mm	11,3 mm	6,4 mm	7,3 mm	9,5 mm
15	15 mm	15,5 mm	17,9 mm	7,8 mm	10,2 mm	14,4 mm	9 mm	9,2 mm	12,5 mm
17	17,8 mm	17,9 mm	21,1 mm	9,1 mm	11,3 mm	18,5 mm	10,7 mm	11 mm	13,1 mm

Fonte: Produção do próprio autor

O comportamento elétrico (padrões da corrente e potência dissipada) apresenta uma forte dependência do material do qual é feito o substrato.

O jato de plasma usado neste estudo é de campo elétrico linear e opera basicamente em dois modos diferentes. Estes dois modos de operação dependem da distância bocal-substrato e do fluxo do gás, que determinam o acoplamento entre a pluma de plasma e o substrato. A grandes distâncias bocal-substrato ou pequenos fluxos de gás, o acoplamento não é ideal apresentando somente alguns picos de corrente de grande amplitude com um tempo de duração que varia entre 500 ns até  $1\mu\text{s}$ . Quando o acoplamento é melhorado, os padrões de corrente têm similaridade com os observados na descarga por barreira dielétrica. Neste caso, é observado um grande número de filamentos de curta duração (100-200 ns). A transição de um padrão para o outro depende do tipo de substrato, mas para todos os substratos, a transição ocorre primeiramente com os picos positivos e logo depois com os picos negativos.

A potência dissipada é um dos parâmetros que deve ser controlado no tratamento e processamento de materiais e em bio-aplicações (WELTMANN et al., 2009). Foi observado que a mudança do tipo de substrato induz a uma variação na potência transferida. Em nosso caso, a mudança de vidro para teflon levou à uma diminuição da potência de aproximadamente 5 vezes.

É importante determinar a área afetada pelo jato de plasma. O jato de plasma modifica as propriedades superficiais dos substratos alterando, por exemplo, a molhabilidade. A molhabilidade é um indicador para múltiplas aplicações tecnológicas, como a adesão de recobrimentos, o tingimento e a caracterização de superfícies bio-compatíveis (DUSKE et al., 2012).

Foram testados três métodos para determinar a área onde foi alterada a molhabilidade das superfícies tratadas com plasma. O método da medida de ângulo de contato é provavelmente o método mais usado para determinar a molhabilidade das superfícies (varredura com gota de água). Outro método testado foi colocando um grande volume de água na superfície (espalhamento da gota de água) e o terceiro método utilizado foi a análise da luminosidade do plasma espalhado sobre a superfície (espalhamento do plasma). A tabela (9) apresenta uma comparação dos valores obtidos do diâmetro das áreas medidas (tratadas com plasma) usando os três métodos anteriormente descritos.

Tabela 9 – Valores comparativos do tamanho da área afetada pelo tratamento com jato de plasma usando os três métodos citados. Tensão de  $15\text{ kV}_{p-p}$  e fluxo de gás de  $0,8\text{ L/min}$ .

	Varredura com gota de água (mm)	Espalhamento do plasma (mm)	Espalhamento da gota de água (mm)
Vidro	32	18	22
Acrílico	28	14,4	8
Teflon	12	12,5	6,6

Fonte: Produção do próprio autor

Na maioria dos casos, os valores da área afetada pelo tratamento com plasma obtidos pelo método da varredura do ângulo de contato é maior. Isto se dá pelo fato de que o jato de plasma gera espécies ativas com longo tempo de vida e que podem se difundir no ar aumentando a área afetada. Porém, foi observado que cada material apresentou diferentes valores da área tratada para os três métodos. Aparentemente, a superfície afetada pelo plasma (determinada usando o método do ângulo de contato) é maior que a área na qual o plasma se espalha.

### 6.3 INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DO BOCAL NO COMPORTAMENTO DO JATO DE PLASMA

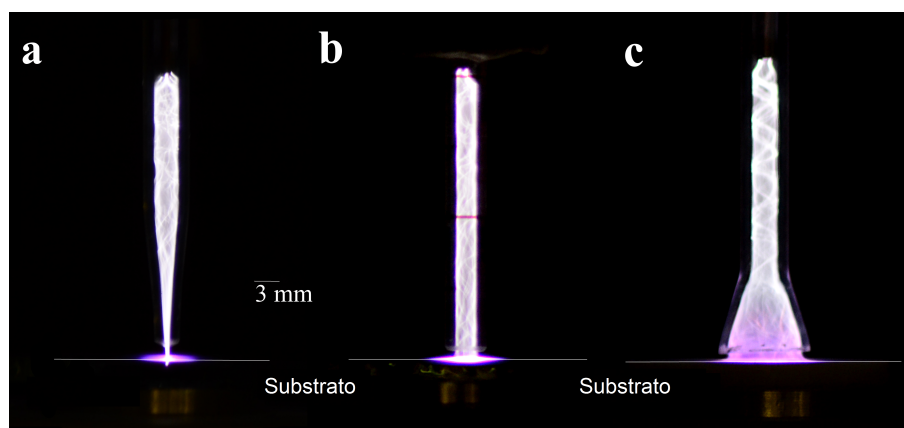
Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados do estudo realizado em três diferentes geometrias de bocal. Os objetivos deste estudo foram determinar a influência da geometria do bocal nas características elétricas do jato e estudar o efeito da geometria do bocal no tamanho da área do plasma espalhado e a área tratada, assim como a variação dessas áreas com a distância bocal-substrato.

Este estudo foi realizado mediante a modificação do bocal de saída do jato de plasma de eletrodo cilíndrico.

A Figura 39 apresenta a aparência visual dos três jatos de plasma. Em uma análise preliminar, o plasma aparenta espalhar-se de maneira difusa sobre toda a superfície interna do tubo de vidro, mas quando foram obtidas fotografias com curto tempo de exposição, se observou que o plasma é constituído por filamentos de curto tempo de vida que iniciam no eletrodo de alta tensão dirigindo-se até o substrato, seguindo a parede interna do tubo. A natureza aleatória dos filamentos faz com que o plasma aparenta ser homogêneo para longos tempos de exposição.

Outra observação realizada, foi a influência do fluxo de gás na propagação dos filamentos, que também foi apresentado por (LIU et al., 2012). Os autores mostraram que o fluxo do gás afeta o visual do plasma e a parte elétrica. Os resultados mostraram que o plasma se espalha uniformemente dentro do tubo de vidro para valores de fluxo de gás argônio entre 0,4 - 0,8 L/min.

Figura 39 – Fotografias dos jatos de plasma operando com uma tensão de  $15 \text{ kV}_{p-p}$ , distância bocal-substrato de 2 mm com tempo de exposição de 33 ms. Os jatos de bocal cônico, reto e aberto operaram com fluxos de 0,4 L/min, 0,6 L/min e 0,8 L/min, respectivamente.



Fonte: Produção do próprio autor

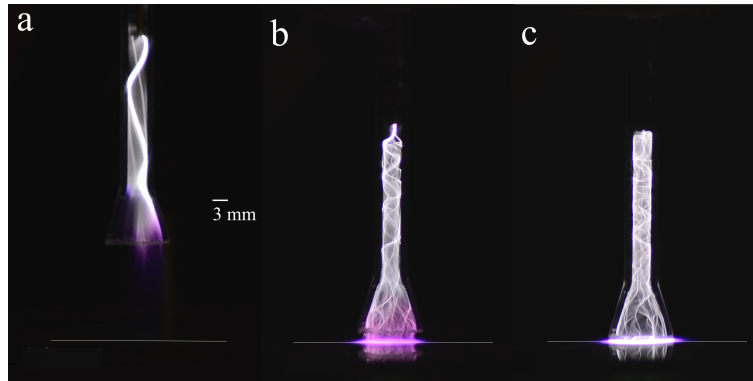
Nota-se que o jato de plasma com bocal cônico forma uma fina e estável pluma de plasma de aproximadamente 10 mm de comprimento quando são aplicados fluxos menores a 0,4 L/min. Quando o escoamento do gás entra em regime turbulento (fluxo maior que 0,4 L/min), o comprimento da pluma de plasma diminui.

A observação do jato de plasma de bocal reto mostrou que, para fluxos menores que 1 L/min, os filamentos possuem uma forma complexa, propagando-se ao longo das paredes internas do tubo de vidro. Para fluxos maiores que 1,6 L/min, os filamentos não tocam a superfície interna do tubo de vidro e tendem a formar uma linha reta no centro do tubo. O plasma gerado consiste em numerosos filamentos que preenchem todo o volume do tubo. Os filamentos que formam a pluma de plasma saem da ponta do eletrodo e têm uma aparência similar a de um chuveiro. Quando o fluxo de gás aplicado foi maior que 1,6 L/min, a pluma de plasma não foi simétrica, gerando uma condição de operação indesejável. Após os testes realizados com o jato de plasma de bocal aberto, foi observado que, sem a presença de um substrato, o plasma só pode ser extraído mediante a aplicação de altos fluxos de gás, maiores que 1,6 L/min (Figura 40 a).

A pluma de plasma tem forma não simétrica, sendo que esta aparenta estar aderida a alguma posição da borda do bocal. Um espalhamento uniforme foi obtido para distâncias bocal-substrato menores que 3 mm (Figura 40 b e c). Nestas distâncias, foi possível obter uma pluma de plasma homogênea aplicando baixos fluxos de gás (mas superiores a 0,6 L/min). Para distâncias menores que 1 mm, o plasma gerado dentro de bocal do jato é constituído na sua grande maioria por argônio com uma pequena porcentagem do ar avaliada visualmente pela cor típica da descarrega observada dentro do bocal, que é semelhante à descarga em argônio puro (Figura 40 c). Por outro lado, para distâncias

entre 1 mm e 3 mm, o ar penetra no tubo pelo bocal mudando a cor do plasma para uma coloração roxa, é característica do espectro de emissão do nitrogênio ( $N_2$ ).

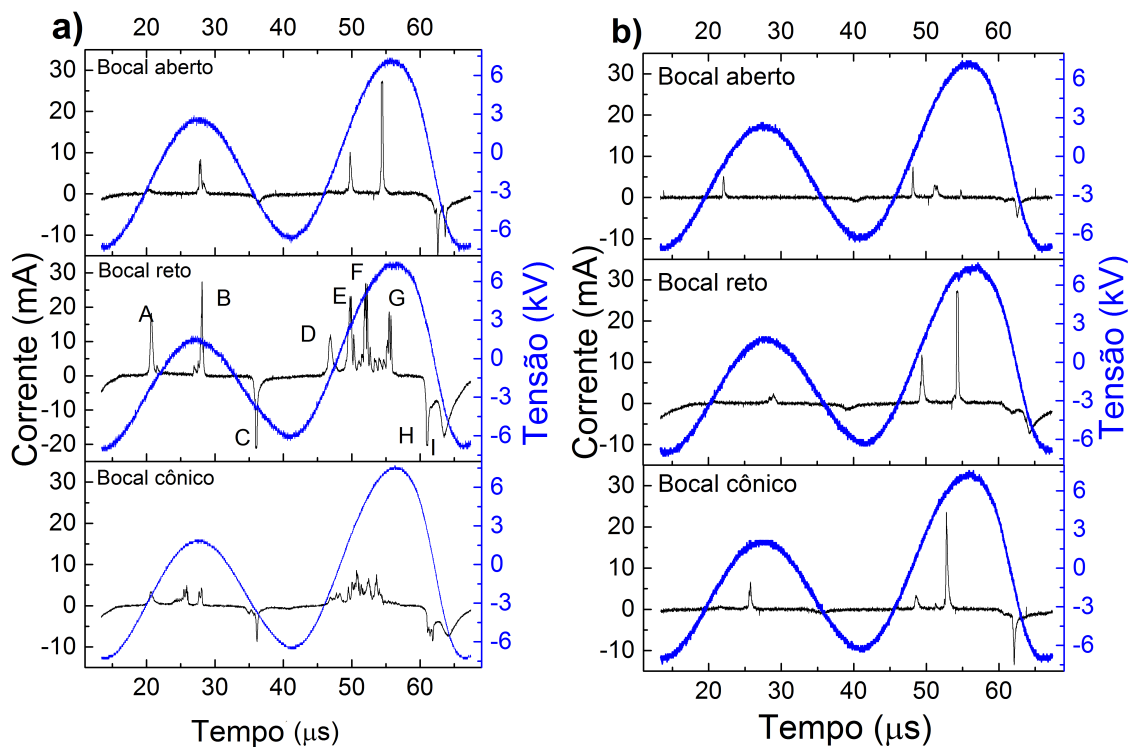
Figura 40 – Aparência visual do jato de plasma de bocal aberto usando fotografias obtidas com tempo de exposição de 25 ms. a) Distância bocal-substrato de 16 mm e fluxo de gás de 1,6 L/min. b) Distância de 3 mm e fluxo de 0,8 L/min. c) Distância de 0,5 mm e fluxo de 0,8 L/min.



Fonte: Produção do próprio autor

A caracterização elétrica dos jatos de plasma foi realizada em condições de operação similar: tensão de  $15\text{ kV}_{p-p}$ , fluxo de gás de 0,6 L/min e distância bocal-substrato de 2 mm e 10 mm. A forma de onda da corrente foi gravada e analisada.

Figura 41 – Forma de onda da corrente do jato de plasma de bocais aberto, reto e cônico. Tensão aplicada de  $15\text{ kV}_{p-p}$ , frequência de 19 kHz, fluxo de gás de 0,6 L/min e distância bocal-substrato de 2 mm (a) e 10 mm (b)



Fonte: Produção do próprio autor

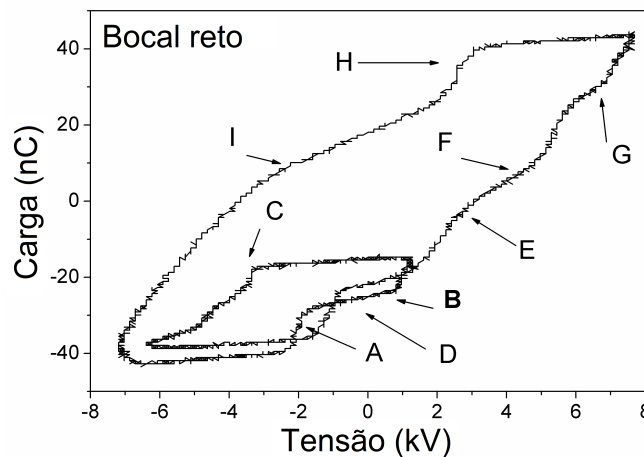
Na Figura 41 é apresentada a forma de onda da corrente para cada jato de plasma na presença de um substrato de vidro. Foi observado, que para distâncias bocal-substrato de 2 mm, a amplitude e o número dos picos da corrente variam dependendo da geometria do bocal. Pode ser observado que, no semi-ciclo menor, os picos da corrente podem aparecer em uma faixa de tempo de entre 20 até 28  $\mu\text{s}$ . Também foi observado que, no semi ciclo maior, os picos da corrente de descarga aparecem em uma faixa de tempo entre 48 e 56  $\mu\text{s}$ . As amplitudes dos picos variam entre 5 e 30 mA.

Para distância bocal-substrato de 10 mm, a forma de onda dos três jatos de plasma aparentaram ser similares entre si (Figura 41 (b)), assim como a forma de onda da corrente do jato de plasma de bocal aberto a distância de 2 mm, observado na figura Figura 41 (a)).

Foi usado o método da figura de Lissajous para determinar a potência dissipada pelos três diferentes jatos de plasma e construído um gráfico Q-V, que foi comparado com a forma de onda da corrente. Desta maneira, foi estabelecida uma relação entre a variação da inclinação da curva Q-V com a presença de picos de corrente de descarga.

A Figura 42 apresenta o gráfico Q-V do jato de plasma com bocal reto. Nela observa-se as variações na forma do gráfico que são relacionadas com a posição dos picos de corrente apresentados na Figura 41.

Figura 42 – Gráfico Q-V do jato de plasma de bocal reto. Tensão aplicada de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência de 19 kHz, fluxo de gás de 0,6 L/min e distância bocal-substrato de 2 mm.



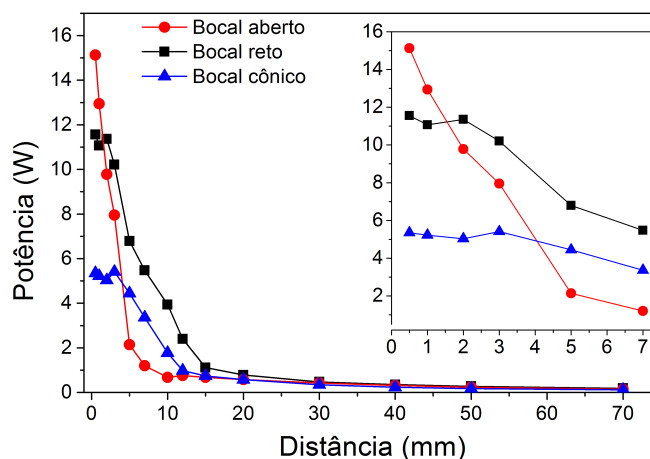
Fonte: Produção do próprio autor

As medidas da potência foram realizadas usando uma média de 512 períodos, obtendo-se uma incerteza menor que 3%. A variação da potência em função da distância bocal-substrato é apresentada na Figura 43.

Observa-se que, para distâncias maiores que 20 mm, os jatos não estão em contato com o substrato e a potência é similar em todos os casos. As diferenças na potência começam a ser observadas quando a pluma de plasma aproxima-se ao substrato. No caso do jato de bocal reto, a potência começa a se

incrementar lentamente para distâncias menores que 20 mm. A potência dos jatos de plasma de bocal cônico e aberto começa a aumentar para distâncias menores que 14 mm e 10 mm, respectivamente. À distâncias curtas, a potência dissipada pelo jato de bocal aberto supera a potência dissipada pelos outros dois jatos de plasma. Isso acontece devido ao maior volume de plasma gerado. À pequenas distâncias, a potência dissipada pelos jatos cônico e reto atingem uma saturação relacionada com os efeitos da dinâmica do gás.

Figura 43 – Variação da potência com a distância bocal-substrato para os três tipos de bocal.



Fonte: Produção do próprio autor

Usando o método de análise da luminescência (fotografia em baixa velocidade de exposição) foi possível determinar o diâmetro da área de plasma espalhado sobre o substrato. A tabela 10 apresenta os diâmetros obtidos para diferentes distâncias bocal-substrato dos três jatos. A área do plasma espalhado com o jato de bocal cônico foi a menor. A distâncias muito curtas, a área do plasma espalhado diminui, um comportamento similar foi observado na dependência da potência com a distância, onde observou-se que distâncias muito curtas a potência diminui.

Tabela 10 – Espalhamento do plasma em função do tipo de bocal e distância bocal-substrato.

Tipo de bocal	Distância (mm)				
	0,5 mm	1 mm	1,5 mm	2 mm	10 mm
Bocal cônico	11,6 ± 0,3	12,1 ± 0,2	13 ± 0,3	10,3 ± 0,5	6,4 ± 0,3
Bocal reto	22,3 ± 0,5	20,8 ± 0,6	20,2 ± 0,6	18,4 ± 0,5	11,9 ± 0,5
Bocal aberto	22,2 ± 0,3	22,1 ± 0,2	21 ± 0,4	18,5 ± 0,4	-

Fonte: Produção do próprio autor

A determinação da área tratada com plasma foi também realizada usando gotas de água deionizada de 32  $\mu\text{L}$  de volume. O tempo de tratamento a plasma dos substratos de vidro foi de 3s. Em substratos

não tratados com plasma, a gota de água se espalhou sobre uma área com diâmetro de  $7,8 \pm 0,4$  mm. Foi realizada a medida da área modificada pelo plasma para diferentes distâncias bocal-substrato.

A tabela (11) apresenta as medidas do diâmetro da gota espalhada. Aparentemente, a geometria do bocal tem uma importante influência no tamanho da área tratada. Por exemplo, o jato de bocal cônico, que possui diâmetro interno vinte vezes menor do que o jato com bocal aberto, consegue tratar um área com diâmetro maior do que a metade do diâmetro da área tratada pelo jato de bocal aberto. Para a distância bocal-substrato de 10 mm, o plasma gerado pelo jato com bocal aberto não está em contato com o substrato, mas quando foi colocada a gota de água sobre o substrato, esta se espalhou cobrindo uma área maior, em comparação com as amostras não tratadas com plasma. Ou seja, o plasma gera espécies ativas de longo tempo de vida que conseguem alcançar a superfície do substrato, porque são transportadas pela vazão do gás.

Tabela 11 – Diâmetro da área afetada pelo plasma após 3 segundos de tratamento com os três jatos de plasma.

Tipo de bocal	Distância (mm)				
	0,5 mm	1 mm	1,5 mm	2 mm	10 mm
Bocal cônico	$16,5 \pm 0,4$	$16,2 \pm 0,8$	$14,3 \pm 0,3$	$14,2 \pm 0,3$	$12,7 \pm 0,3$
Bocal reto	$24,4 \pm 0,5$	$23,1 \pm 0,2$	$22,8 \pm 0,3$	$22,1 \pm 0,4$	$18,3 \pm 0,3$
Bocal aberto	$28,4 \pm 0,4$	$26,2 \pm 0,3$	$25,1 \pm 0,2$	$24,5 \pm 0,5$	$10,2 \pm 0,9$

Fonte: Produção do próprio autor

Os resultados obtidos mostraram que, quando os três jatos operam nas mesmas condições de tensão, de fluxo de gás e da distância bocal-substrato, é possível controlar os valores da potência do jato e o tamanho da área tratada. Além disso, o método de análise da luminescência do plasma espalhado na superfície do substrato pode ser usado somente como uma primeira estimativa da área afetada pelo plasma. Os resultados mostraram que a área afetada pelo plasma era maior do que a área sobre a qual o plasma se espalhou. Isto resultou da difusão radial das espécies ativas de longo tempo de vida.

O plasma gerado pelo jato de bocal cônico se espalha sobre uma área vinte vezes maior que a área da seção transversal do bocal cônico. Além disso, foi observado que a área afetada pelo plasma diminuiu em 24% quando se incrementou a distância bocal-substrato, sendo esta a menor diminuição da área tratada em comparação com os outros tipos de bocal.

Também foi observada a possibilidade de controlar a composição química do plasma sobre a superfície tratada usando o bocal aberto.

Na literatura, foi publicado que o ar presente no meio ambiente influencia fortemente nos processos químicos no plasma (SCHMIDT-BLEKER et al., 2014; GESSEL; BRANDENBURG; BRUGGEMAN,

2013). A umidade do ar é um parâmetro difícil de controlar, o que complica as aplicações do jato de plasma atmosférico. Mediante o uso do jato com bocal aberto, foi possível criar um volume virtualmente fechado que é purgado constantemente com o fluxo do gás. Desta maneira, o plasma gerado dentro do bocal aberto possui uma baixa concentração de ar atmosférico, o que pode ser benéfico para algumas aplicações.

#### 6.4 DEPOSIÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS USANDO JATO DE PLASMA DE ARGÔNIO/ACETILENO

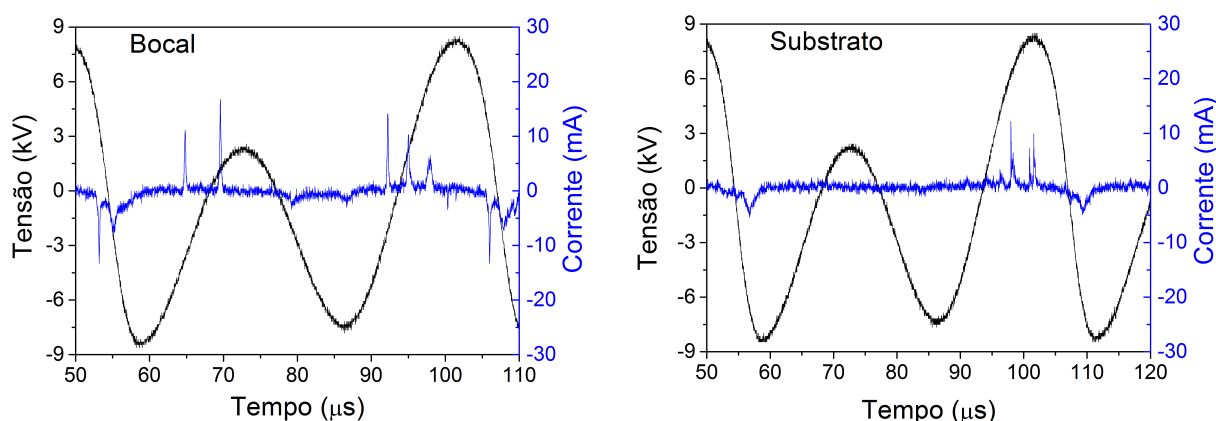
Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos do estudo de crescimento de filmes poliméricos usando um jato de plasma a pressão atmosférica. Os objetivos foram construir um jato de plasma de baixa frequência capaz de polimerizar um monômero e investigar sobre a deposição de filmes poliméricos quando sua composição química, estabilidade em água e otimização dos parâmetros operacionais, bem como e implementar um sistema capaz de realizar deposições homogêneas sobre grandes superfícies.

O jato de plasma desenvolvido consiste de três eletrodos, um de alta tensão e dois aterrados, como foi apresentado previamente na Figura 26.

A caracterização elétrica do jato de plasma foi realizada analisando-se inicialmente as formas de onda da corrente de descarga nos dois eletrodos aterrados. Foi observado que a forma de onda da corrente em ambos eletrodos são similares e a diferença observada entre ambos sinais da corrente foi a amplitude dos picos da mesma. Além disso, a forma de onda da corrente no eletrodo do bocal apresenta uma maior quantidade de picos da corrente que se repetiram em todos os períodos, enquanto que a corrente no eletrodo do substrato apresenta somente dois (algumas vezes, um) picos de corrente. As formas de onda da corrente são apresentadas na Figura 44, onde pode-se observar picos de corrente nos semi-ciclos positivos e negativos.

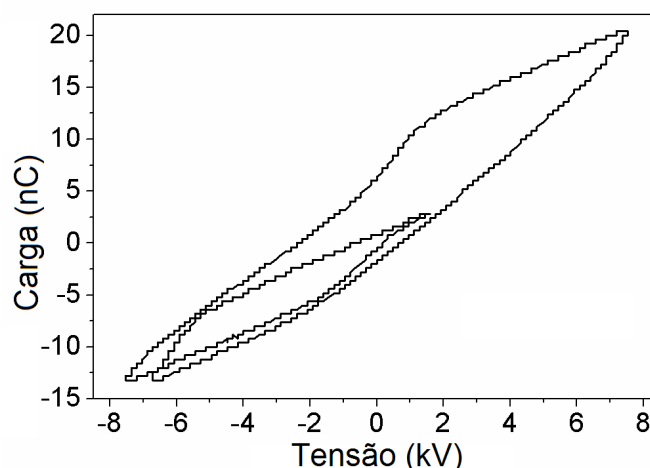
A potência do jato de plasma foi calculada usando o método da figura de Lissajous. Os gráficos Q-V obtidos com os dados coletados nos dois eletrodos possuem formas similares, sendo o gráfico Q-V do eletrodo do bocal (Figura 45) o mais estreito dos dois. Nos reatores DBD, o gráfico Q-V pode ser usado para determinar a capacitância de todo o sistema e do dielétrico (MANAKHOV et al., 2015) e (LEDUC; COULOMBE; LEASK, 2009). No experimento realizado, foram obtidos gráficos complexos nos quais constam dois laços correspondentes a um semi-ciclo de amplitude maior e a um semi-ciclo de amplitude menor. Portanto, não foi possível determinar a capacitância total do sistema.

Figura 44 – Forma de onda da corrente de descarga nos eletrodos do bocal e substrato.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 45 – Gráfico Q-V obtido do eletrodo do bocal.



Fonte: Produção do próprio autor

As medidas das potências foram realizadas com o jato de plasma operando com: argônio, misturas de argônio/acetileno, argônio/ar e argônio/ar/acetileno. Devido ao fato de ter dois eletrodos aterrados, a potência total foi determinada somando as potências obtidas no eletrodo do bocal e no eletrodo do substrato.

A Tabela 12 apresenta os valores da potência para as quatro possíveis combinações de gases e distância bocal-substrato de 4 mm.

A potência máxima transferida para o substrato acontece quando é injetado somente argônio no jato de plasma, atingindo 10,6 W, e é reduzida em 31 % quando são injetados todos os gases (argônio, ar e acetileno). Outra observação realizada diz respeito à pequena variação da potência medida no eletrodo no bocal, variando de 3 W (gás argônio) até 2,4 W (argônio/acetileno). De outro lado, a

potência medida no eletrodo do substrato possui uma alta sensibilidade em relação à composição do gás.

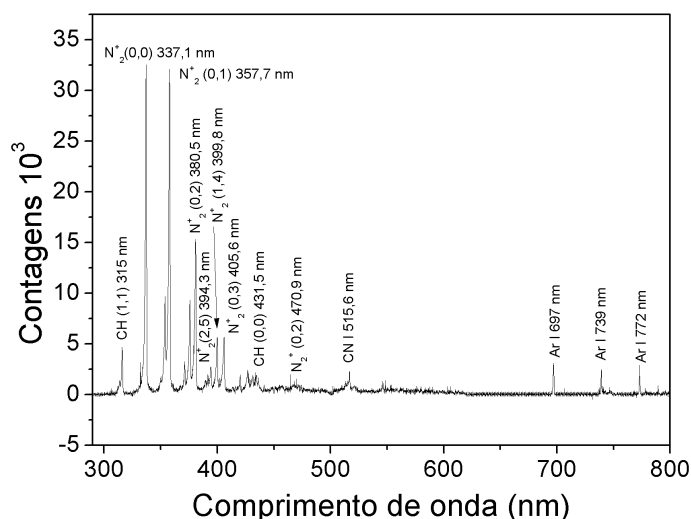
Tabela 12 – Valores da potência do jato de plasma com diferentes mistura de gases. Tensão aplicada de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência de 19 kHz e fluxo dos gases argônio de 0,45 L/min, ar de 0,045 L/min e acetileno de 0,045 L/min.

Potência (W)	Bocal	Substrato	Total
Argônio	3,0 ± 0,2	10,6 ± 0,2	13,6 ± 0,3
Argônio/ar	2,8 ± 0,1	8,1 ± 0,2	10,9 ± 0,2
Argônio/acetileno	2,4 ± 0,1	3,4 ± 0,1	5,8 ± 0,1
Argônio/ar/acetileno	2,5 ± 0,2	1,7 ± 0,1	4,2 ± 0,2

Fonte: Produção do próprio autor

Foi realizada também a espectroscopia de emissão óptica com a finalidade de identificar as espécies químicas presentes no plasma (Figura 46). A adição do ar e acetileno leva a diminuição da intensidade das linhas espectrais do argônio mudando a relação entre as linhas de emissão do argônio e N<sub>2</sub>. Também foi observada, a presença de linhas de emissão dos radicais C-H em 315 nm (1,1) e em 431,5 nm (0,0) e do C-N I em 515,6 nm.

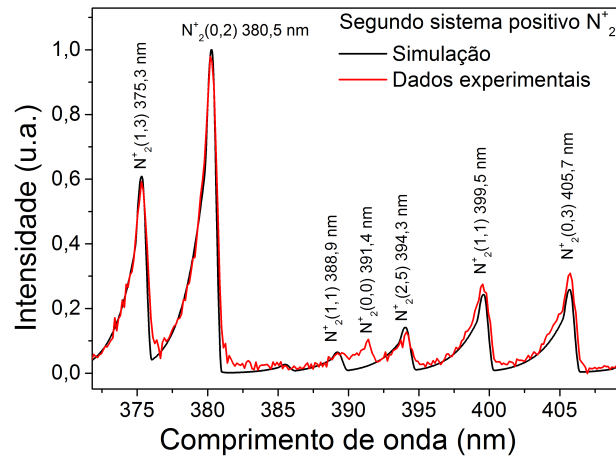
Figura 46 – A espectroscopia de emissão óptica do jato de plasma operando com fluxo de argônio de 0,45 L/min, ar de 0,045 L/min e acetileno de 0,045 L/min.



Fonte: Produção do próprio autor

A temperatura de rotação e vibração do plasma foi estimada usando o software Specair. As temperaturas foram determinadas usando o espectro de emissão do N<sub>2</sub> (segundo sistema positivo) na faixa de 370-410 nm. A Figura 47 mostra a simulação realizada para determinar as temperaturas de rotação  $T_r = (80 \pm 20) \cdot 10$  K e de vibração  $T_v = (300 \pm 20) \cdot 10$  K.

Figura 47 – espectro de emissão do  $N_2$  na faixa de 370 - 410 nm utilizada para avaliar  $T_r$  e  $T_v$ .



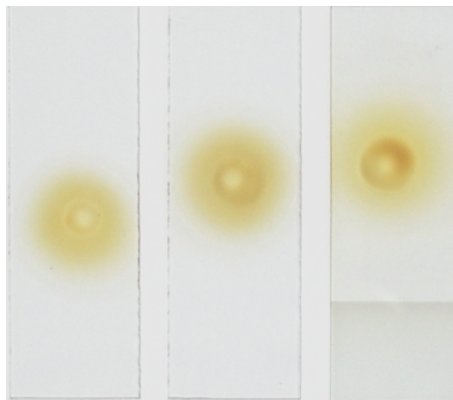
Fonte: Produção do próprio autor

Utilizando um jato de plasma com uma mistura de argônio, ar e acetileno, foi possível realizar a deposição de filmes poliméricos que não eram uniformes.

O jato de plasma também pode operar utilizando somente o eletrodo do substrato aterrado, mas nessa condição, os polímeros depositados consistem principalmente de pó e o depósito possui uma cor entre branco e amarelo. Outros fatores que influenciam na deposição dos filmes, levando à geração de pó, é a distância eletrodo-bocal e o fluxo dos gases.

A Figura 48 mostra a imagem de alguns filmes depositados com formação de pó em diferentes condições experimentais, como fluxos de acetileno por acima de 0,045 L/min e distância eletrodo-bocal maior a 40 mm.

Figura 48 – Imagens de filmes depositados com formação de pó na superfície.



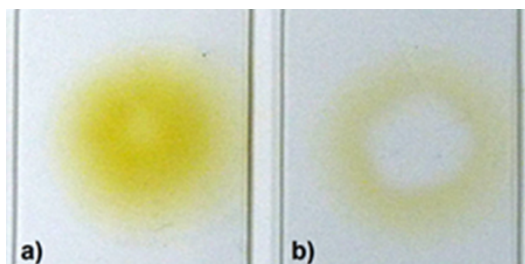
Fonte: Produção do próprio autor

As condições de operação para quais não foi observada a formação de pó foram: tensão de 15 kV<sub>p-p</sub>, frequência de 19 kHz, fluxos de argônio de 0,45 L/min, ar e acetileno de 0,045 L/min, distância

eletrodo-bocal de 40 mm.

Nestas condições, a Figura 49 (a) mostra o filme de polimérico (acetileno) depositado livre de pó. O filme posteriormente foi imerso em água por 3 minutos e depois seco por 48 horas em temperatura ambiente (Figura 49 (b)).

Figura 49 – Imagem dos filmes depositados sem pó. a) Filme depositado por 3 minutos. b) O mesmo filme depois de ser imerso em água.



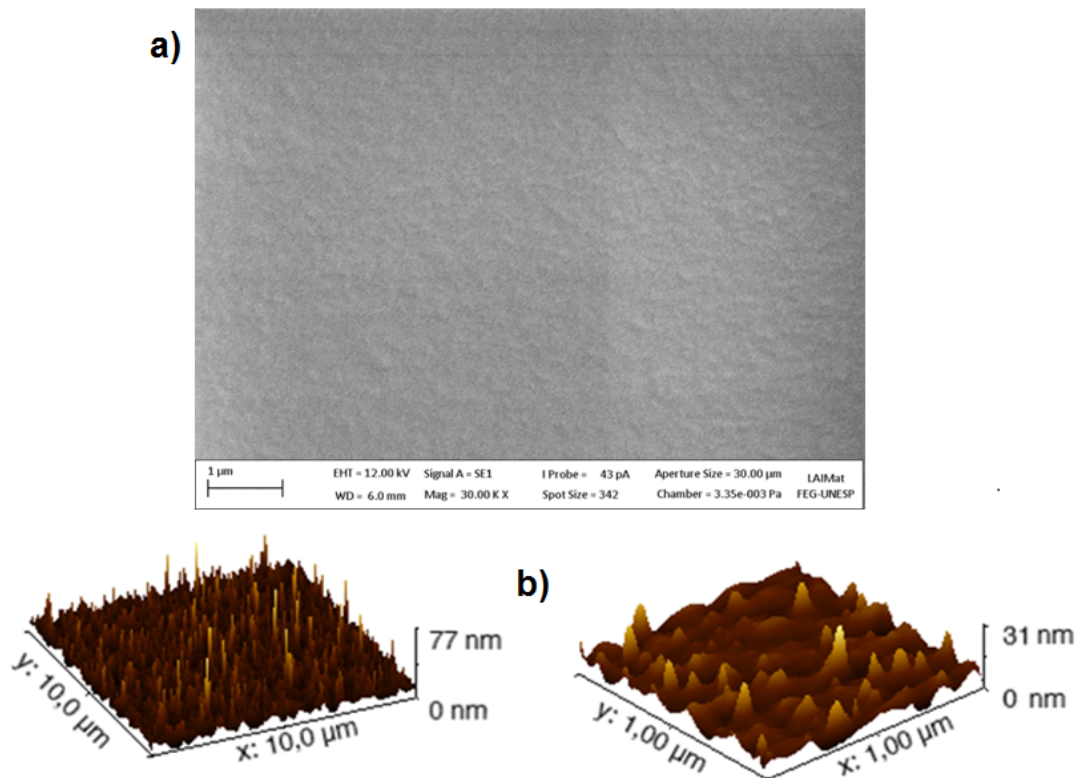
Fonte: Produção do próprio autor

Foi realizada a análise da topografia do filme depositado por 3 minutos. A imagem de MEV foi obtida usando uma ampliação de 30 mil vezes (Figura 50 (a)) e mostra que o filme é plano sem porosidade ou formação de protuberâncias aparentes. De maneira complementar, foi realizada a microscopia de força atômica (Figura 50 (b)). Esta análise também mostrou um resultado similar ao apresentado pelo MEV, ou seja, as amostras apresentaram uma superfície com baixa rugosidade (rugosidade (Rms) de 5,2 nm) sem a presença de estruturas globulares na superfície, similares às reportadas por Ruiz et al (RUIZ et al., 2010).

Em nosso filme, a ausência das estruturas globulares pode ser atribuída ao arrastre do fluxo de gás. As estruturas globulares são macro-partículas (pó) e tem essa aparência devido à sua nucleação e crescimento na fase gasosa durante a deposição por plasma (FRICKE et al., 2016).

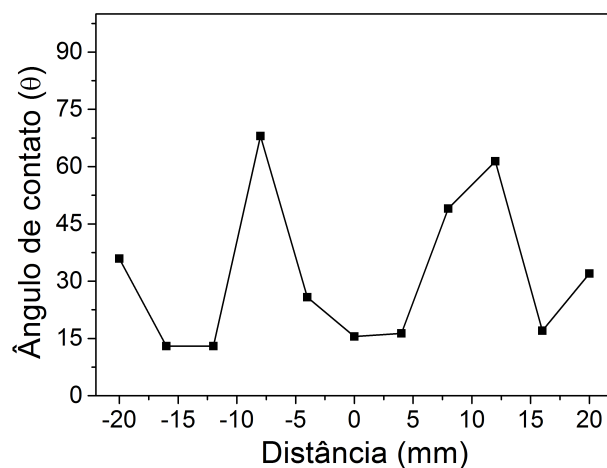
Também foi realizada a medida do ângulo de contato dos filmes depositados por três minutos. Observa-se que o filme se dissolve parcialmente ao entrar em contato com as gotas de água. As medidas realizadas ao longo do diâmetro do filme (Figura 51) mostrou que a distribuição do ângulo de contato tem dois picos (próximos a  $62^\circ$ ). Na região central, o ângulo de contato tem um valor mínimo de  $15^\circ$  e a distância entre os picos é de aproximadamente 18 mm. Isto sugere que longe do eixo central onde o plasma se mistura em maior proporção com o ar, é depositado um filme em forma circular com características químicas diferentes.

Figura 50 – Análise da topografia de filme depositado por 3 minutos. a) Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 30.000 b) Microscopia de força atômica com diferentes escalas.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 51 – Ângulo de contato do filme depositado por 3 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

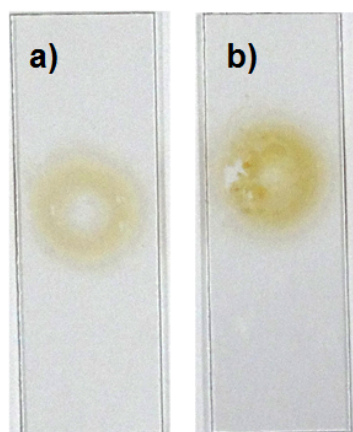
Como foi observado, os filmes depositados apresentam solubilidade em água. Procurando uma solução deste problema, foi realizada a deposição de filmes por quatro métodos diferentes. O primeiro

método de deposição foi o previamente descrito sobre substratos lavados com álcool isopropílico e água deionizada. No segundo método, os substratos, além de serem lavados quimicamente, também foram pré tratados com plasma com o intuito de melhorar a adesão dos filmes ao substrato. O terceiro método utilizado foi o método de deposição alternada com ativação, consistindo em 30 segundos de deposição e em seguida o fluxo de acetileno é fechado por 10 segundos e a superfície é tratada com um plasma que consiste na mistura de ar e argônio. O processo se repete até atingir os 3 minutos de deposição, mais um minuto de ativação com plasma, totalizando quatro minutos de processo. O quarto método consiste em um pós-tratamento com plasma, ou seja, depois de três minutos de deposição, o filme é tratado por 1 minuto com plasma de argônio e ar.

Após depositar os filmes usando os quatro métodos, os mesmos foram deixados em água por 24 horas e depois secos por 48 horas. Os resultados mostraram que só dois métodos de deposição melhoraram a estabilidade dos filmes em água: o método de pós-tratamento com plasma (4°) e o método de deposição alternada (3°).

Como pode ser observado na Figura 52 (a) e (b) respectivamente, estes resultaram em filmes menos solúveis em água. Os outros dois métodos de deposição geraram filmes que se dissolveram completamente em água.

Figura 52 – Imagem dos filmes depositados por 3 minutos. a) um minuto de tratamento com plasma de Ar + ar depois da deposição, b) deposição alternada com 30 s de deposição seguido por 10 s de tratamento com plasma.

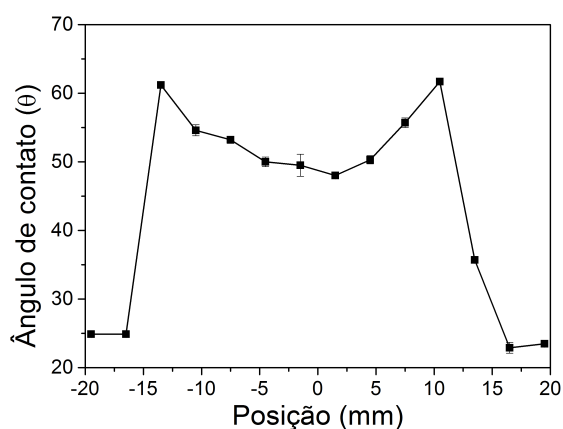


Fonte: Produção do próprio autor

Foi realizada a medida do ângulo de contato nos filmes depositados que são menos solúveis em água, visando, observar se o filme é uniforme.

As medidas do ângulo de contato do filme depositado com o método alternado são apresentadas na Figura 53. Nela pode ser observada uma região bem definida, de aproximadamente 30 mm, onde o ângulo de contato varia suavemente de 50° até 62°. Esta região define o diâmetro do filme depositado.

Figura 53 – Medida do ângulo de contato do filme com deposição alternada após 24h de imersão em água e secagem por 48 h.

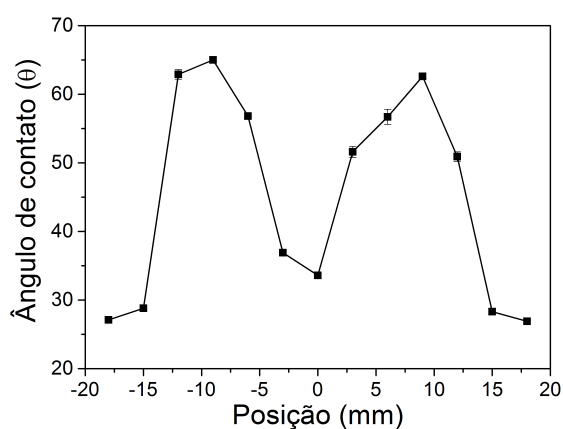


Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 54 apresenta as medidas do ângulo de contato realizadas em filmes depositados usando o método de pós-tratamento com plasma. Observa-se que esta distribuição não é uniforme, exibindo um mínimo de 30° e dois valores máximos de aproximadamente 62°.

Pode-se observar que o efeito da ativação do filme por plasma modifica a solubilidade do filme em água devido ao plasma incrementar o nível de *cross-linking* no filme. Na análise da medida do ângulo de contato, pode-se concluir que o método de deposição alternada gera um filme com menor solubilidade em água em comparação com o método de pós-tratamento com plasma.

Figura 54 – Medida do ângulo de contato do filme depositado e pós-tratado com plasma por um minuto. O filme foi imerso em água por 24h e posteriormente seco por 48h.



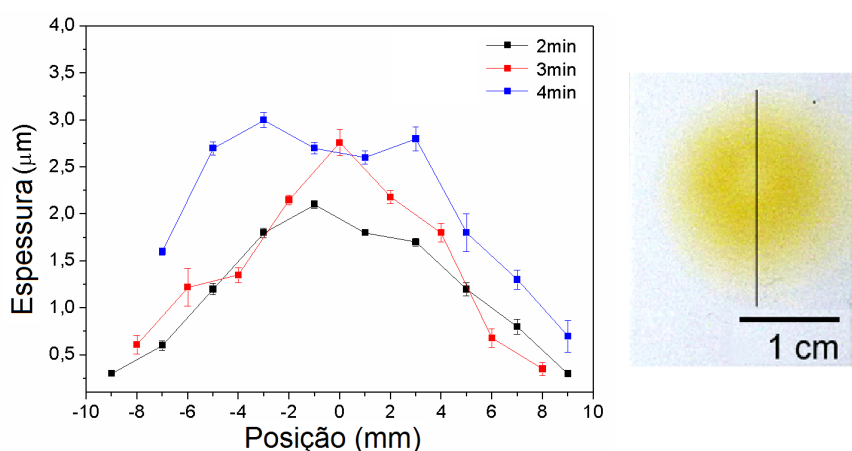
Fonte: Produção do próprio autor

A deposição dos filmes usando o jato de plasma, gerou filmes poliméricos de forma circular. Um importante parâmetro é a espessura do filme, visando avaliar a taxa de deposição.

A Figura 55 apresenta a variação da espessura do filme medido ao longo do seu diâmetro para três diferentes tempos de deposição.

Observa-se que, nos filmes depositados por dois minutos, a taxa de deposição média na parte central, onde o filme é mais uniforme, é de  $1 \mu\text{m}/\text{min}$ . Contudo, é importante observar que a taxa de deposição média diminui lentamente com o tempo de deposição. Por exemplo, durante o terceiro minuto foram depositados  $0,7 \mu\text{m}$  e no quarto minuto  $0,6 \mu\text{m}$ . Observou-se também que a largura a meia altura obtida do perfil das espessuras aumenta gradualmente com o tempo de deposição, variando de  $10,8 \text{ mm}$  até  $12,8 \text{ mm}$  na deposição de 2 e 4 minutos, respectivamente.

Figura 55 – Perfil da espessura do filme depositado com 4 mm de distância até o substrato após 2, 3 e 4 minutos de deposição.

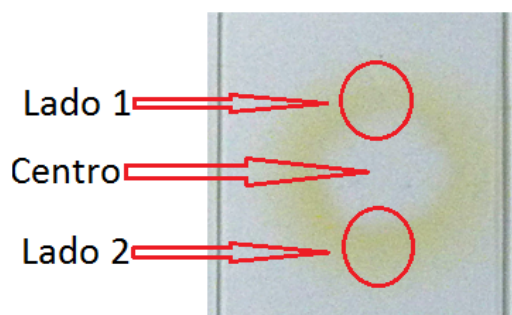


Fonte: Produção do próprio autor

Foi medida a espessura dos filmes depositados pelos quatro métodos e depois lavados com água com a finalidade de observar se ainda restou algum filme na superfície do substrato após a lavagem e comparar os métodos. Uma das primeiras observações foi que os filmes resultantes tem forma de anel. A espessura foi medida em três pontos, como indicado na Figura 56. A espessura do filme em cada lado é uma média de três medidas feitas em cada respectiva região. Além disso, o diâmetro foi determinado como a distância média entre os lados. Após várias medidas, foi observado que a espessura máxima do filme se encontra no anel cuja largura média é de  $2 \text{ mm}$ .

A tabela 14 apresenta as medidas realizadas nos filmes depositados com os quatro métodos. Uma observação importante é que, no caso do filme depositado com o método alternado, no centro do filme ainda é possível observar uma fina camada de filme, porém foi difícil realizar a medida da sua espessura nessa região devido à sua alta rugosidade. Já no filme pós-tratado com plasma não foi observado nenhum resíduo de filme no centro da amostra.

Figura 56 – Imagem do filme depositado após a imersão em água e ilustração das regiões onde foram realizadas as medidas da espessura do filme.



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 13 – Medidas das espessura dos filmes depositados usando os quatro métodos. Amostras quimicamente limpas (CC), deposição alternada (PA), pré-tratado com plasma (PT) e pós-tratamento com plasma (PPT).

	Lado 1	Centro	Lado 2	Diâmetro do anel
CC	-	-	-	-
CC PA	$0,50 \pm 0,08$ ( $\mu\text{m}$ )	não possível de medir	$0,44 \pm 0,24$ ( $\mu\text{m}$ )	$15,0 \pm 1,0$ (mm)
CC PT	-	-	-	-
CC PPT	$0,68 \pm 0,11$ ( $\mu\text{m}$ )	$0$ ( $\mu\text{m}$ )	$0,68 \pm 0,19$ ( $\mu\text{m}$ )	$15,0 \pm 0,3$ (mm)

Fonte: Produção do próprio autor

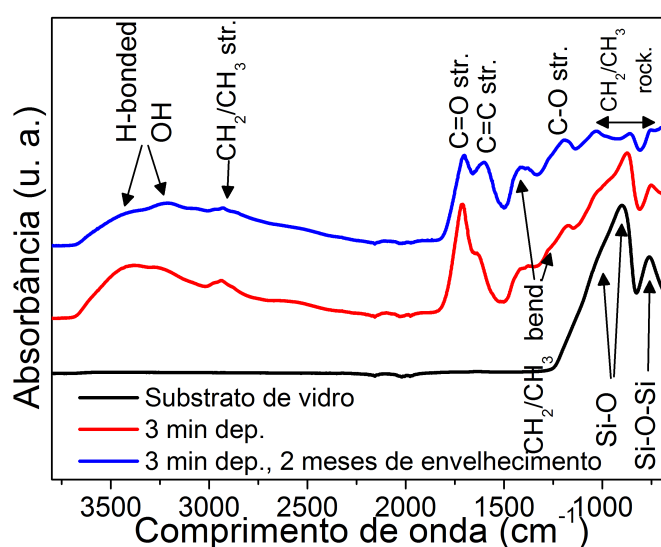
A composição química dos filmes poliméricos não lavados foi analisada usando espectroscopia de infravermelho objetivando identificar os grupos moleculares presentes nos filmes.

Na Figura 57 são apresentados os espectros infravermelhos dos filmes depositados em lâminas de vidro usadas em microscopia. Com esta finalidade, primeiro foi preciso determinar o espectro infravermelho das laminas de vidro. O substrato apresenta três picos na posição  $1020\text{ cm}^{-1}$ ,  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $760\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem a picos vibracionais de Si-O e Si-O-Si. O espectro infravermelho dos filmes depositados com plasma apresentou novos e diversos picos vibracionais. Foram observados os picos correspondentes ao alongamento assimétrico (assym. str.) de  $\text{CH}_3$  em  $2980\text{ cm}^{-1}$  e  $2880\text{ cm}^{-1}$  e de  $\text{CH}_2$  em  $2940\text{ cm}^{-1}$ . Também foram detectados os picos correspondentes às flexões assimétricas (assym. bend) de  $\text{CH}_3$  em  $1420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1375\text{ cm}^{-1}$ ,  $1275\text{ cm}^{-1}$  e de  $\text{CH}_2$  em  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Ainda foi observada a flexão simétrica no plano (rocking) em  $870\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Foi observada a faixa característica do OH entre  $3390\text{ cm}^{-1}$  e  $3220\text{ cm}^{-1}$ , assim como o pico em  $1710\text{ cm}^{-1}$  (estiramento str.) correspondente ao ácido carboxílico (C=O). Já o pico em  $1600\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico) que corresponde ao C=C, é conjugado com C=O; este pico representa o grupo funcional amida e o pico em  $1175\text{ cm}^{-1}$ , corresponde ao grupo funcional C-O do éster (MCKENZIE et al., 1983).

O espectro de infravermelho mostrou que, depois de um tempo de armazenamento, os filmes poliméricos mudam a sua estrutura química. Por exemplo, os filmes armazenados durante dois meses em ar e a temperatura ambiente, apresentaram algumas diferenças nos componentes vibracionais. Foram observadas variações em relação às ligações do H em O-H. A ligação em  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondente à  $\text{C}=\text{C}$  se deslocou até  $1630\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade das ligações  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  na faixa de  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  diminuíram e outras pequenas mudanças foram observadas depois de 2 meses de armazenamento. Essas mudanças são atribuídas às reações pós-deposição como oxidação e hidratação da superfície. Este comportamento observado pode ser um tópico interessante para futuras pesquisas.

Figura 57 – Espectro de infravermelho do: a) substrato de vidro, b) filme depositado por 3 minutos e c) filme depositado por 3 minutos com 2 meses de envelhecimento.



Fonte: Produção do próprio autor

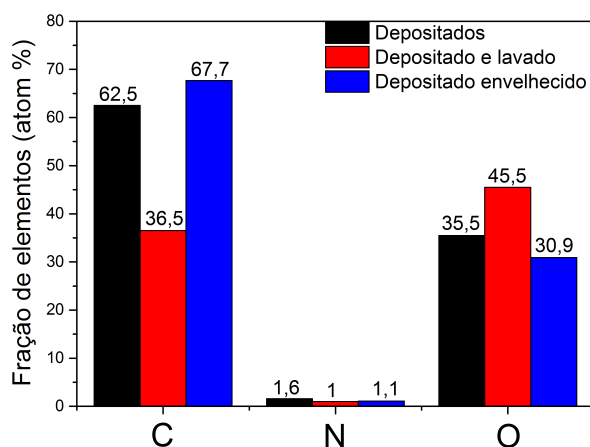
Foi realizada a análise de espectroscopia por fotoemissão de raios X (XPS) em filmes depositados durante três minutos (de maneira contínua) sobre substratos de vidro quimicamente lavados (método 1). Foram analisados três grupos de amostras: filmes recentemente depositados, filmes depositados e lavados e filmes envelhecidos por duas semanas.

A Figura 58 apresenta a concentração dos elementos químicos na superfície do filme.

A análise das amostras lavadas ocorreu em uma região mais próxima do centro do filme e não sobre o anel. Assim foi possível analisar também o substrato de vidro, o que mostrou uma concentração de 17 % de silício. Observa-se que a concentração do carbono diminui após a lavagem e a concentração de oxigênio aumenta depois da lavagem. Este efeito pode ser atribuído à perda de material polimérico do filme, que levou à consequente diminuição do carbono e a hidratação do filme, onde provavelmente foram capturadas as moléculas de água e OH, assim como oxigênio presente no substrato (óxido de

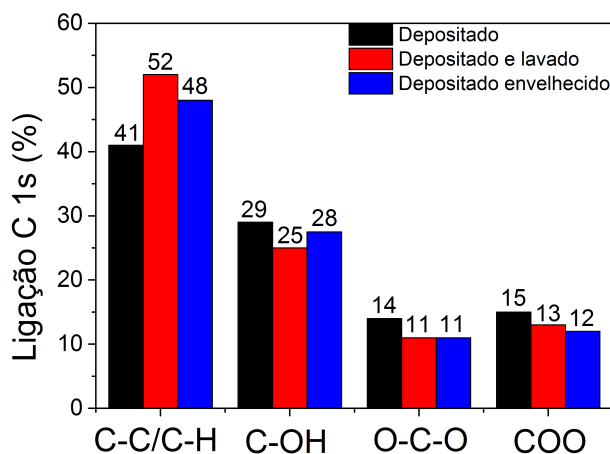
silício), o que levou ao incremento da concentração de oxigênio. Adicionalmente, foi observado que a concentração de oxigênio nos filmes envelhecidos é menor do que nos filmes recentemente depositados. A diminuição do oxigênio pode ser atribuída à difusão de radicais que contém oxigênio na superfície e transfere para o volume do filme.

Figura 58 – Composição química dos filmes depositados por 3 minutos.



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 59 – Identificação dos grupos funcionais que constituem o filme depositado por 3 minutos.



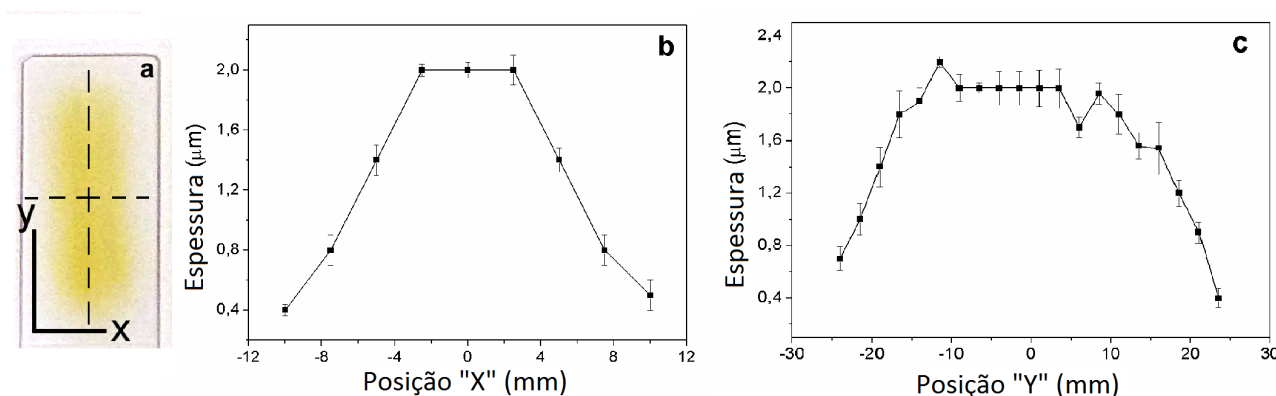
Fonte: Produção do próprio autor

Com os resultados obtidos é possível afirmar que os filmes depositados contém uma grande concentração de ligações alifáticas (C-C/C-H), além de serem identificados alguns grupos funcionais que também continham oxigênio, como hidroxila (C-OH), éster (O-C-O) e ácido carboxílico (COO). As concentrações destes grupos funcionais são apresentadas na Figura 59.

Observa-se que as amostras lavadas e envelhecidas apresentam uma diminuição dos grupos funcionais que continham oxigênio. Além disso, os grupos éster e ácido carboxílico diminuíram na mesma proporção com a passagem do tempo ou com a lavagem. Este resultado sugere que uma parte dos grupos éster e carboxílico tinham uma ligação fraca com a superfície.

Com a finalidade de aumentar a área depositada pelo jato de plasma foi implementada uma plataforma móvel que desloca o substrato durante o processo. A plataforma se movimenta com uma velocidade de 3,5 mm/s e realiza um movimento periódico na direção Y com 2 cm de amplitude. Nesse caso, o tempo de deposição total do filme foi de 8 minutos e a medida das espessuras dos filmes foi feita ao longo de dois cortes perpendiculares na parte central do filme (Figura 60 a)). A variação da espessura do filme nos dois eixos é apresentada na Figura 60 b) e c). A área central do filme com espessura constante de 2  $\mu\text{m}$  tem tamanho de 25 mm x 8 mm, aproximadamente. Tendo em vista que o diâmetro interno do jato é de 3,3 mm e a amplitude do movimento foi de 40 mm, esse método pode ser considerado como uma boa alternativa para o recobrimento de grandes áreas.

Figura 60 – a) Filme depositado com a plataforma móvel cortado na parte central nos eixos X e Y. b) Perfil da espessura medida no eixo X. c) Perfil da espessura no eixo Y.



Fonte: Produção do próprio autor

Para estudar a variação da espessura do filme usando a plataforma com movimento, foram testados tempos de deposição de 2, 4 e 6 minutos. A tabela (14) mostra as medidas da espessura dos filmes poliméricos em função do tempo de deposição.

De maneira similar ao caso com deposição sem movimento, a taxa de deposição média diminuiu com o incremento da espessura do filme. Por exemplo, nos primeiros dois minutos de deposição com movimento, a espessura do filme atinge 0,9  $\mu\text{m}$ , enquanto nos restantes 6 min de deposição, o filme cresce somente 1,1  $\mu\text{m}$ .

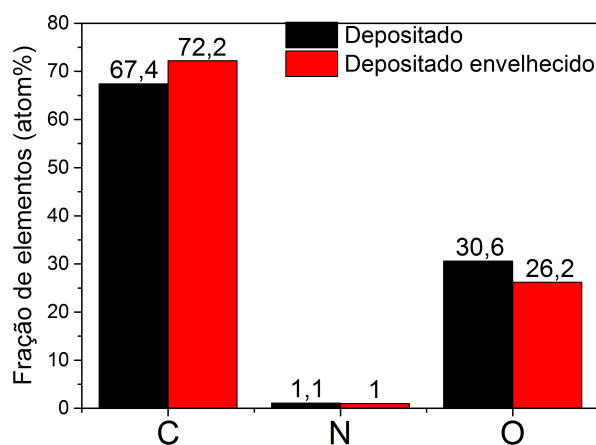
Tabela 14 – Espessura no centro do filme depositado com diferentes tempos de deposição.

	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
2 min	$0,9 \pm 0,1$
4 min	$1,2 \pm 0,1$
6 min	$1,5 \pm 0,1$
8 min	$2,0 \pm 0,1$

Fonte: Produção do próprio autor

Filmes recém depositados com movimento e filmes envelhecidos por duas semanas foram analisados com XPS. A Figura 61 mostra que a concentração de nitrogênio é mínima, mantendo-se praticamente constante após duas semanas. Também, observa-se que a concentração de oxigênio diminui depois de duas semanas. Esta diminuição de oxigênio também foi observada nas amostras depositadas sem movimento, além de ser possível notar ainda que os filmes possuem os mesmos grupos funcionais observados nos filmes depositados sem movimento.

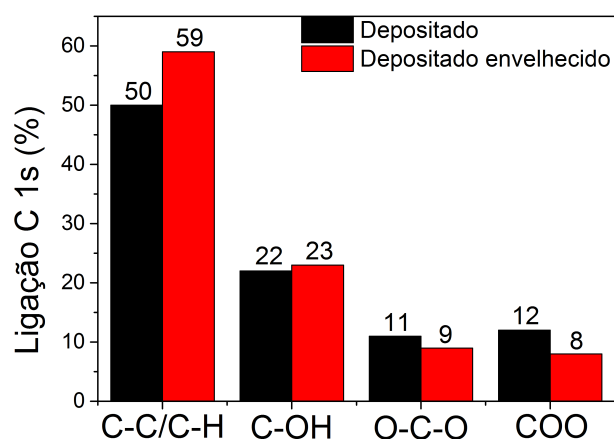
Figura 61 – Composição química dos filmes depositados por 3 minutos com movimento e filmes envelhecidos por duas semanas.



Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 62 apresenta os grupos funcionais presentes no filme. Pode ser observado que, a concentração do grupo hidroxila (C-OH) aumentou ligeiramente de 22% até 23% duas semanas depois da deposição do filme, sendo esta concentração menor do que a observada nas amostras depositadas sem movimento, onde a concentração variou de 29 % até 28 %.

Figura 62 – Grupos funcionais que compõem o filme depositado por 3 minutos e o filme envelhecido por duas semanas.



Fonte: Produção do próprio autor

Os grupos éster e ácido carboxílico apresentaram comportamentos e concentrações similares quando comparados com os filmes depositados com e sem movimento. As concentrações dos grupos éster e ácido carboxílico diminuíram de 11% para 9% e de 12% para 8 %, respectivamente, o que denota um comportamento similar ao das amostras depositadas sem movimento.

## 7 CONCLUSÃO

Comparando os dois métodos para o cálculo da potência de dois diferentes jatos de plasma (eletrodo anular e eletrodo cilíndrico), conclui-se que a melhor maneira de determinar a potência é usando o método da figura de Lissajous sobre um grande número de períodos. Desta maneira, foi possível calcular a potência obtendo uma incerteza menor do que 3% a qualquer distância bocal-substrato. Porém, este método não permite avaliar a dinâmica da descarga, ou seja, como a amplitude, o tempo de duração e a periodicidade dos picos de corrente de descarga variam. Por outro lado, foi observado que, usando o método de integração direta, se obteve uma incerteza de 16 %.

A partir da caracterização elétrica dos jatos de plasma pode-se concluir que a potência e a forma da corrente de descarga são fortemente influenciadas pela distância bocal-substrato. Foi observado que tanto a potência como a amplitude e quantidade dos picos de corrente de descarga aumentam com a diminuição da distância.

Outro fator que influencia a potência e a corrente de descarga é o fluxo de gás e a distância até o substrato. Estes dois parâmetros determinam o acoplamento entre o substrato e a pluma de plasma. O acoplamento é fraco quando as distâncias bocal-substrato são grandes com baixos fluxos de gás. Nesse caso observam-se somente alguns picos de corrente que são mais largos com uma duração que varia de 500 ns até 1  $\mu$ s. Ao contrário, quando o acoplamento é forte, o padrão da corrente é similar a corrente nas descargas com barreira dielétrica, observando-se um grande número de picos de corrente de descarga de pequenas amplitudes com uma curta duração, que vai de 100 ns até 200 ns.

Observa-se também que o tipo de material influencia na potência e na forma da corrente. A mudança do substrato de vidro por teflon leva a uma potência 5 vezes menor, sendo que a transição entre os padrões de corrente também depende do tipo de material.

Os dois jatos de plasma investigados possuem campo elétrico linear e apresentaram comportamentos diferentes a pequenas distâncias bocal-substrato, sendo que o jato de eletrodo anular foi o mais suscetível a variação do fluxo, enquanto que o jato de eletrodo cilíndrico não sofreu influência alguma. O fato do jato de eletrodo cilíndrico atingir uma maior potência (11 W) torna esta configuração mais atraente para realizar o tratamento em materiais e deposição de filmes.

Depois de realizar a caracterização elétrica do jato de plasma com três diferentes geometrias de bocal, foi observado que a geometria do bocal influencia na forma de onda da corrente e na potência. Por sua vez, para pequenas distâncias, a potência atinge saturação, sendo o bocal cônico fechado o primeiro a atingi-la seguido pelo jato de bocal reto. O contrário ocorre com o jato de bocal aberto, cuja potência aumenta rapidamente a pequenas distâncias, atingindo valores de 15 W a 0,5 mm de

distância. Assim, conclui-se que a geometria do bocal influencia no comportamento elétrico do jato de plasma.

O jato de plasma cônico fechado pode espalhar o plasma sobre uma superfície com diâmetro até 20 vezes maior de que seu próprio tamanho. Isso pode ser vantajoso para realizar tratamentos em regiões de difícil acesso e também para tratar áreas relativamente grandes através de um pequeno orifício. O jato de bocal reto pode ser usado no tratamento de materiais a diferentes distâncias, devido a sua fraca dependência com este parâmetro. Já o jato de bocal aberto a pequenas distâncias pode manter a composição do gás dentro do bocal, sendo este de interesse para o tratamento superficial de materiais e pequenos objetos, como sementes ou circuitos elétricos.

Depois de vários testes, onde foram realizadas deposições de filmes em diferentes condições, é possível concluir que a geometria do jato de plasma influencia fortemente no processo de deposição. A variação da distância bocal-eletrodo pode levar a uma deposição de filme com pó (distâncias maiores que 40 mm) ou a impossibilidade de depositar filmes em distâncias menores que 40 mm.

Outra condição que influencia na deposição dos filmes é o fluxo de gás. Um alto fluxo de gás primário (argônio) impossibilita a deposição de filmes, assim como um elevado fluxo de acetileno gera pó nos filmes. Dos quatro métodos testados, o método de deposição e ativação alternada produziu filmes menos solúveis em água, seguido pelo método de pós-tratamento com plasma.

Os filmes depositados tem forma circular e são heterogêneos. Foi observado que na região central o filme é solúvel em água, enquanto que, na região periférica em forma de anel, o filme é insolúvel em água. A presença do filme em forma de anel após imersão em água nos sugere que uma maior interação do plasma com o ar pode gerar filmes insolúveis em água. Destas observações, podemos concluir que a presença do ar é um parâmetro importante, já que este ajuda diminuir a recombinação do acetileno evitando a geração de pó.

Os filmes depositados com o jato de plasma apresentaram uma taxa de deposição de  $1 \mu\text{m}/\text{min}$  até atingir a espessura máxima. Estes filmes foram insolúveis em água parcialmente usando deposição alternada e pós-tratamento com plasma (argônio e ar) e possuem na sua estrutura química diferentes grupos funcionais como: hidroxila, éster e ácido carboxílico. Assim, podemos concluir que usando um jato de plasma em pressão atmosférica pode ser realizada uma rápida deposição. Por outro lado, a presença do ácido carboxílico na amostra pode ser um dos fatores que influenciam na instabilidade quando os filmes são imersos em água, como foi observado por outros pesquisadores.

O uso de uma plataforma móvel possibilitou recobrir uma maior área da amostra, porém com uma taxa de deposição menor em comparação com o filme depositado sem movimento. A plataforma móvel apresenta uma outra grande vantagem, já que usando ela consegue-se depositar um filme com espessura uniforme sobre uma área maior se comparado com a área da seção transversal do jato de

plasma. Portanto, o sistema móvel também potencializa uma boa alternativa para realizar tratamento superficial com jato de plasma.

## 8 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

A seguir serão apresentadas as sugestões para o prosseguimento do trabalho

- Estudar a mudança das ligações dos filmes com o tempo depois da deposição;
- Realizar a deposição de filmes com diferentes gases como o vapor de água e o oxigênio como substitutos do ar visando obter filmes poliméricos mais estáveis;
- Estudar a copolimerização de dois monômeros no jato de plasma sobre superfícies metálicas e poliméricas;
- Realizar o tratamento de grandes superfícies e a deposição de filmes utilizando jato de plasma, através do sistema móvel e fazendo movimentos nos eixos X e Y, assim como estudar a homogeneidade do filme obtido.

## 9 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante o período de doutorado - agosto do 2013 até junho de 2017 - foram publicados cinco artigos completos em periódicos, quatro trabalhos em anais de eventos e realizado estágios de docência exigidos pela CAPES.

### 9.1 ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- **Castro, A. H. R.**, Kodaira, F. V., Prysiaznyi, V., Mota, R. P., Kostov, K. G. Deposition of thin films using argon/acetylene atmospheric pressure plasma jet. *Surface and Coatings Technology*, 312, 13-18, 2017.
- Kodaira, F. V. P., **Castro, A. H. R.**, Prysiaznyi, V., Mota, R. P., Quade, A., Kostov, K. G. Characterization of plasma polymerized HMDSN films deposited by atmospheric plasma jet. *Surface and Coatings Technology*, 312, 117-122, 2017.
- Prysiaznyi, V., **Castro, A. H. R.**, Kostov, K. G. Properties of Atmospheric Pressure Ar Plasma Jet Depending on Treated Dielectric Material. *Brazilian Journal of Physics*, 47(1), 65-71, 2017.
- Prysiaznyi, V., **Ricci, A. H.**, Kostov, K. G. On Power Measurements of Single-Electrode Low-Power Ar Plasma Jets. *Brazilian Journal of Physics*, 46(5), 496-502, 2016.
- **Castro, A. H. R.**, Kostov, K. G., Prysiaznyi, V. Influence of Nozzle Shape on the Performance of Low-Power Ar Plasma Jet. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 43(9), 3228-3233, 2015.

### 9.2 TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

- **Castro, A. R.**, Prysiaznyi, V., Kostov, K. G., Mota, R. P., Quade, A. Stability of Plasma Polymers Deposited Using Argon/Acetilene Plasma Jet. XXXVII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBrAVIC), Bauru, 2016.
- **Castro, A. H. R.**, Kodaira, F. V., Prysiaznyi, V., Mota, R. P., Kostov, K. G. Deposition of thin films using argon/acetylene atmospheric pressure plasma jet. 13<sup>th</sup> international Conference on Plasma Based Ion Implantation & Deposition, Buenos Aires, 2015.
- **Castro, A. R.**, Prysiaznyi, V., Kostov, K. G. Electric Characterization of Low-power Ar Atmospheric Plasma Jet. 1º Congresso Ibero-Americano de Superfície, Materiais e Aplicações de Vácuo, Natal, 2014.

- **Castro, A. R.**, Kostov, K. G., L. R. O. Hein e A. Toth. Charaterization of Ar Plasma Jet at Atmospheric Pressure and Treatment of Polyethylene, Ilhéus, 2013.

### 9.3 ESTÁGIO DE DOCÊNCIA

O estágio de docência foi cumprido conforme o estabelecido pela CAPES no departamento de física e química da UNESP campus Guaratinguetá, sob a tutoria do Prof. Dr. Konstantin G. Kostov na disciplina:

- **T221** Física Experimental II - 2º ano do curso de graduação em engenharia de Materiais.

E sob a tutoria do Prof. Dr. Marcelo Batista Hott nas disciplinas:

- **T105** Física experimental I - 1º semestre do curso de graduação Engenharia Unificado;
- **T222** Física experimental II - 1º semestre do curso de graduação Engenharia Civil;
- **T222** Física II - 2º semestre do curso de Mecânica Integral.

## REFERÊNCIAS

- ABDOLGHADERI, S.; ASTINCHAP, B.; SHAFIEKHANI, A. Electrical percolation threshold in ag-dlc nanocomposite films prepared by rf-sputtering and rf-pecvd in acetylene plasma. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 27, n. 7, p. 6713–6720, 2016.
- ABELSON, J. N.; SIMON, M. I.; CONN, P. M. **Confocal microscopy**. [S.l.]: Academic Press, 1999. v. 307.
- ACKER, F.; PENNEY, G. Some experimental observations of the propagation of streamers in “low field” regions of an asymmetrical gap. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 40, n. 6, p. 2397–2400, 1969.
- AMJAD, M. et al. A simple and effective method to estimate the model parameters of dielectric barrier discharge ozone chamber. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, IEEE, v. 61, n. 6, p. 1676–1683, 2012.
- ANDERSON, W. et al. Wettability literature survey-part 2: Wettability measurement. **Journal of petroleum technology**, Society of Petroleum Engineers, v. 38, n. 11, p. 1–246, 1986.
- ANDRADE, J. D. **Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers, Volume 1 Surface Chemistry and Physic**. New York - USA: Plenum Publishing Corporation, 1985.
- BÁRDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H. Plasma processes at atmospheric and low pressures. **Vacuum**, Elsevier, v. 83, n. 3, p. 522–527, 2008.
- BÁRDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 518, n. 23, p. 6705–6713, 2010.
- BAZAKA, K. et al. Plasma-assisted surface modification of organic biopolymers to prevent bacterial attachment. **Acta biomaterialia**, Elsevier, v. 7, n. 5, p. 2015–2028, 2011.
- BEKESCHUS, S. et al. Cold physical plasma selects for specific t helper cell subsets with distinct cells surface markers in a caspase-dependent and nf- $\kappa$ b-independent manner. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 13, n. 12, p. 1144–1150, 2016.
- BENEDIKT, J. et al. Thin film deposition by means of atmospheric pressure microplasma jet. **Plasma Physics and Controlled Fusion**, IOP Publishing, v. 49, n. 12B, p. B419, 2007.
- BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy. **Photosynthesis research**, Springer, v. 101, n. 2-3, p. 157–170, 2009.
- BIBINOV, N.; FATEEV, A.; WIESEMANN, K. On the influence of metastable reactions on rotational temperatures in dielectric barrier discharges in he-n<sub>2</sub> mixtures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 34, n. 12, p. 1819, 2001.
- BIŠĆAN, M. et al. Influence of a sample surface on single electrode atmospheric plasma jet parameters. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Elsevier, v. 103, p. 124–130, 2015.
- BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. New York - USA: Springer Science & Business Media, 2004.

- BOEUF, J.; YANG, L.; PITCHFORD, L. Dynamics of a guided streamer ('plasma bullet') in a helium jet in air at atmospheric pressure. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 46, n. 1, p. 015201, 2012.
- BOGACZYK, M. et al. Surface charge accumulation and discharge development in diffuse and filamentary barrier discharges operating in he, n<sub>2</sub> and mixtures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 45, n. 46, p. 465202, 2012.
- BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Elsevier, v. 57, n. 4, p. 609–658, 2002.
- BORNHOLDT, S.; WOLTER, M.; KERSTEN, H. Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition. **The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics**, Springer, v. 60, n. 3, p. 653–660, 2010.
- BOSELLI, M. et al. Schlieren high-speed imaging of a nanosecond pulsed atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Springer, v. 34, n. 4, p. 853–869, 2014.
- BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. [S.l.]: Perkin Elmer Norwalk, 1999.
- BOSSO, P.; FANELLI, F.; FRACASSI, F. Deposition of water-stable coatings containing carboxylic acid groups by atmospheric pressure cold plasma jet. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 13, n. 2, p. 217–226, 2016.
- BOULOS, M. I. Thermal plasma processing. **Plasma Science, IEEE Transactions on, IEEE**, v. 19, n. 6, p. 1078–1089, 1991.
- BRUGGEMAN, P. et al. Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 23, n. 2, p. 023001, 2014.
- CAO, Z.; WALSH, J. L.; KONG, M. G. Atmospheric plasma jet array in parallel electric and gas flow fields for three-dimensional surface treatment. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 94, n. 2, p. 021501, 2009.
- CÉLESTIN, S. et al. Influence of the charges deposition on the spatio-temporal self-organization of streamers in a dbd. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 41, n. 20, p. 205214, 2008.
- CHANDRASHEKARAIHAH, T. H. et al. Spectroscopic study of plasma polymerized ac: H films deposited by a dielectric barrier discharge. **Materials**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 9, n. 7, p. 594, 2016.
- CHANG, J.-S. Recent development of plasma pollution control technology: a critical review. **Science and Technology of Advanced Materials**, Elsevier, v. 2, n. 3, p. 571–576, 2001.
- CHEN, F. F. **Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion**. 2. ed. New York - USA: Plenum Press, 1984.
- CHEN, F. F.; CHANG, J. P. **Lecture notes on principles of plasma processing**. New York - USA: Springer Science & Business Media, 2012.

CHENG, C.; LIYE, Z.; ZHAN, R.-J. Surface modification of polymer fibre by the new atmospheric pressure cold plasma jet. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, v. 200, n. 24, p. 6659–6665, 2006.

CHOI, S.; PULIGUNDLA, P.; MOK, C. Corona discharge plasma jet for inactivation of escherichia coli o157: H7 and listeria monocytogenes on inoculated pork and its impact on meat quality attributes. **Annals of Microbiology**, Springer, v. 66, n. 2, p. 685–694, 2016.

COLAGAR, A. H. et al. Decontamination of streptococcus pyogenes and escherichia coli from solid surfaces by singlet and triplet atmospheric pressure plasma jet arrays. **Arabian Journal for Science and Engineering**, Springer, v. 41, n. 6, p. 2139–2145, 2016.

CONRADS, H.; SCHMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 9, n. 4, p. 441, 2000.

CROFT, W. J. **UNDER THE MICROSCOPE A Brief History of Miscroscopy**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006.

D'AGOSTINO, R. et al. Polymer film formation in c 2 f 6 h 2 discharges. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 143, n. 2, p. 163–175, 1986.

D'AGOSTINO, R.; PALUMBO, F. Comment on “ion-assisted processes of polymerization in low-pressure plasmas”. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 9, n. 9, p. 844–849, 2012.

DENG, X. et al. Direct current plasma jet at atmospheric pressure operating in nitrogen and air. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 113, n. 2, p. 023305, 2013.

DEYNSE, A. V. et al. Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: influence of applied power and flow rate. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 328, p. 269–278, 2015.

DONNELLY, V. Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 37, n. 19, p. R217, 2004.

DUSKE, K. et al. Atmospheric plasma enhances wettability and cell spreading on dental implant metals. **Journal of clinical periodontology**, Wiley Online Library, v. 39, n. 4, p. 400–407, 2012.

EHLBECK, J. et al. Low temperature atmospheric pressure plasma sources for microbial decontamination. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 44, n. 1, p. 013002, 2010.

ELIEZER, S.; ELIEZER, Y. **The fourth state of matter: an introduction to plasma science**. Bristol - UK: Institute of Physics Publishing, 2001.

FALKENSTEIN, Z.; COOGAN, J. J. Microdischarge behaviour in the silent discharge of nitrogen-oxygen and water-air mixtures. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 30, n. 5, p. 817, 1997.

FANELLI, F. et al. Thin film deposition at atmospheric pressure using dielectric barrier discharges: Advances on three-dimensional porous substrates and functional coatings. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 55, n. 7S2, p. 07LA01, 2016.

- FANELLI, F.; FRACASSI, F. Aerosol-assisted atmospheric pressure cold plasma deposition of organic–inorganic nanocomposite coatings. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Springer, v. 34, n. 3, p. 473–487, 2014.
- FANELLI, F. et al. Insights into the atmospheric pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of thin films from methylsiloxane precursors. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 9, n. 11-12, p. 1132–1143, 2012.
- FANG, Z. et al. Two discharge modes in an atmospheric pressure plasma jet array in argon. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 25, n. 1, p. 01LT01, 2015.
- FANTZ, U. Basics of plasma spectroscopy. **Plasma sources science and technology**, IOP Publishing, v. 15, n. 4, p. S137, 2006.
- FITZPATRICK, R. **Plasma Physics: An Introduction**. New York - USA: CRC Press, 2014.
- FOLETTI, M. et al. Influence of a plasma jet on the hydrodynamics of a helium jet. 2013.
- FRICKE, K. et al. Plasma polymers deposited in atmospheric pressure dielectric barrier discharges: Influence of process parameters on film properties. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 603, p. 119–125, 2016.
- FRICKE, K. et al. High rate etching of polymers by means of an atmospheric pressure plasma jet. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 8, n. 1, p. 51–58, 2011.
- FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. 1. ed. Cambridge - UK: Cambridge University Press, 2008.
- FRIDMAN, A.; CHIROKOV, A.; GUTSOL, A. Non-thermal atmospheric pressure discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 38, n. 2, p. R1, 2005.
- FRIDMAN, G. et al. Floating electrode dielectric barrier discharge plasma in air promoting apoptotic behavior in melanoma skin cancer cell lines. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Springer, v. 27, n. 2, p. 163–176, 2007.
- FRIEDRICH, J. Mechanisms of plasma polymerization—reviewed from a chemical point of view. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 8, n. 9, p. 783–802, 2011.
- GANDHIRAMAN, R. P. et al. Plasma jet printing for flexible substrates. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 108, n. 12, p. 123103, 2016.
- GAUNT, L. F.; BEGGS, C. B.; GEORGHIU, G. E. Bactericidal action of the reactive species produced by gas-discharge nonthermal plasma at atmospheric pressure: a review. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, IEEE, v. 34, n. 4, p. 1257–1269, 2006.
- GESSEL, B. van; BRANDENBURG, R.; BRUGGEMAN, P. Electron properties and air mixing in radio frequency driven argon plasma jets at atmospheric pressure. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 103, n. 6, p. 064103, 2013.
- GHASEMI, M. et al. Interaction of multiple plasma plumes in an atmospheric pressure plasma jet array. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 46, n. 5, p. 052001, 2013.
- GIBALOV, V. I.; PIETSCH, G. J. The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 33, n. 20, p. 2618, 2000.
- GIOVAMBATTISTA, N.; DEBENEDETTI, P. G.; ROSSKY, P. J. Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 111, n. 32, p. 9581–9587, 2007.

- GOLDSTEIN, H. Y. J. I. **Practical scanning electron microscopy, electron and Ion Microprobe Analysis**. NEW YORK- USA: PLENUM PRESS, 1975.
- HAO, Z.; JI, S.; QIU, A. Study on the influence of dielectric barrier materials on the characteristics of atmospheric plasma jet in ar. **IEEE Transactions on Plasma Science**, IEEE, v. 40, n. 11, p. 2822–2830, 2012.
- HARRY, J. E. **Introduction to Plasma Technology**. 1. ed. Weinheim - Germany: Wiley-VCH, 2010.
- HAZRATI, H. D.; WHITTLE, J. D.; VASILEV, K. A mechanistic study of the plasma polymerization of ethanol. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 11, n. 2, p. 149–157, 2014.
- HEBERLEIN, J.; MURPHY, A. B. Thermal plasma waste treatment. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 41, n. 5, p. 053001, 2008.
- HEGEMANN, D. et al. Macroscopic description of plasma polymerization. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 4, n. 3, p. 229–238, 2007.
- HEGEMANN, D. et al. Energy conversion efficiency in low-and atmospheric-pressure plasma polymerization processes, part ii: Hmdso. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Springer, p. 1–15, 2016.
- HEYSE, P. et al. Dielectric barrier discharge at atmospheric pressure as a tool to deposit versatile organic coatings at moderate power input. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 4, n. 2, p. 145–157, 2007.
- HIPPLER, R. et al. **Low temperature plasmas**. Weinheim - Germany: Wiley-VCH, 2008.
- HONG, Y. et al. Characteristic study of cold atmospheric argon plasma jets with rod-tube/tube high voltage electrode. **Journal of Electrostatics**, Elsevier, v. 71, n. 2, p. 93–101, 2013.
- HU, J. et al. The effect of applied electric field on pulsed radio frequency and pulsed direct current plasma jet array. **Physics of Plasmas**, AIP, v. 19, n. 6, p. 063505, 2012.
- INAN, M. G. U. **Principles of Plasma Physics for Engineers and Scientists**. Cambridge - UK: Cambridge University Press, 2011.
- INTRANUOVO, F. et al. Plasma modification of pcl porous scaffolds fabricated by solvent-casting/particulate-leaching for tissue engineering. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 11, n. 2, p. 184–195, 2014.
- IVKOVIĆ, M.; JOVIĆEVIĆ, S.; KONJEVIĆ, N. Low electron density diagnostics: development of optical emission spectroscopic techniques and some applications to microwave induced plasmas. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Elsevier, v. 59, n. 5, p. 591–605, 2004.
- JUANG, R.-S. et al. Surface characterization of argon/methane mixture atmospheric-pressure plasma-treated filtration poly (vinylidene fluoride) membrane and its flux enhancement. **IEEE Transactions on Plasma Science**, IEEE, v. 42, n. 12, p. 3698–3702, 2014.
- KARAKAS, E.; KOKLU, M.; LAROUSSE, M. Correlation between helium mole fraction and plasma bullet propagation in low temperature plasma jets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 43, n. 15, p. 155202, 2010.
- KEIDAR, M. et al. Cold plasma selectivity and the possibility of a paradigm shift in cancer therapy. **British journal of cancer**, Nature Publishing Group, v. 105, n. 9, p. 1295–1301, 2011.

- KHELIFA, F. et al. Free-radical-induced grafting from plasma polymer surfaces. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 116, n. 6, p. 3975–4005, 2016.
- KIM, J.-H. et al. Wave cutoff method to measure absolute electron density in cold plasma. **Review of scientific instruments**, AIP, v. 75, n. 8, p. 2706–2710, 2004.
- KOGELSCHATZ, U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. **Plasma chemistry and plasma processing**, Springer, v. 23, n. 1, p. 1–46, 2003.
- KOGELSCHATZ, U. Atmospheric-pressure plasma technology. **Plasma Physics and Controlled Fusion**, IOP Publishing, v. 46, n. 12B, p. B63, 2004.
- KONESKY, G. Cold plasma decontamination using flexible jet arrays. In: **Proc. SPIE**. [S.l.: s.n.], 2010. v. 7665, p. 76651P.
- KOSTOV, K. G. et al. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 314, p. 367–375, 2014.
- KRAMER, A. et al. Cold physical plasmas in the field of hygiene—relevance, significance, and future applications. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 12, n. 12, p. 1410–1422, 2015.
- KRAUS, F.; CRUZ, S.; MÜLLER, J. Plasmopolymerized silicon organic thin films from hmdsn for capacitive humidity sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 88, n. 3, p. 300–311, 2003.
- KRIEGSEIS, J. et al. Capacitance and power consumption quantification of dielectric barrier discharge (dbd) plasma actuators. **Journal of Electrostatics**, Elsevier, v. 69, n. 4, p. 302–312, 2011.
- LAROUSSE, M. Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma. **IEEE Transactions on Plasma Science**, IEEE, v. 24, n. 3, p. 1188–1191, 1996.
- LAROUSSE, M. Low-temperature plasmas for medicine. **IEEE Transactions on plasma science**, IEEE, v. 37, n. 6, p. 714–725, 2009.
- LAROUSSE, M.; AKAN, T. Arc-free atmospheric pressure cold plasma jets: A review. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 4, n. 9, p. 777–788, 2007.
- LEAMY, H. Charge collection scanning electron microscopy. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 53, n. 6, p. R51–R80, 1982.
- LEDUC, M.; COULOMBE, S.; LEASK, R. L. Atmospheric pressure plasma jet deposition of patterned polymer films for cell culture applications. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, IEEE, v. 37, n. 6, p. 927–933, 2009.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in Lignin Chemistry**. Berlin - Germany: Springer-Verlag, 1992.
- LIU, F. et al. Electrical characteristics of monofilaments in dielectric barrier discharge plasma jets at atmospheric pressure. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 97, n. 6, p. 65001, 2012.
- LIU, L. et al. Electrical characteristics and formation mechanism of atmospheric pressure plasma jet. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 104, n. 24, p. 244108, 2014.
- LLOYD, G. et al. Gas plasma: medical uses and developments in wound care. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 7, n. 3-4, p. 194–211, 2010.

- LOMMATZSCH, U. et al. Atmospheric pressure plasma jet treatment of polyethylene surfaces for adhesion improvement. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 4, n. S1, p. S1041–S1045, 2007.
- LU, X.; LAROUCSI, M.; PUECH, V. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 21, n. 3, p. 034005, 2012.
- MANAKHOV, A. et al. Carboxyl-rich coatings deposited by atmospheric plasma co-polymerization of maleic anhydride and acetylene. **Surface and Coatings Technology**, Elsevier, 2015.
- MANAKHOV, A. et al. Atmospheric pressure pulsed plasma copolymerisation of maleic anhydride and vinyltrimethoxysilane: influence of electrical parameters on chemistry, morphology and deposition rate of the coatings. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 9, n. 4, p. 435–445, 2012.
- MCKENZIE, D. et al. Analysis of films prepared by plasma polymerization of acetylene in a dc magnetron. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 108, n. 3, p. 247–256, 1983.
- MELLO, C. B. **Deposição de filmes finos baseados em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering**. Tese (Doutorado).
- MERCHE, D.; VANDENCASTEELE, N.; RENIERS, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 520, n. 13, p. 4219–4236, 2012.
- MEYER, E. Atomic force microscopy. **Progress in surface science**, Elsevier, v. 41, n. 1, p. 3–49, 1992.
- MOREAU, E. Airflow control by non-thermal plasma actuators. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 40, n. 3, p. 605, 2007.
- MORFILL, G.; KONG, M. G.; ZIMMERMANN, J. Focus on plasma medicine. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 11, n. 11, p. 115011, 2009.
- MUSSANO, F. et al. In vitro characterization of two different atmospheric plasma jet chemical functionalizations of titanium surfaces. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 409, p. 314–324, 2017.
- NAPARTOVICH, A. Overview of atmospheric pressure discharges producing nonthermal plasma. **Plasmas and Polymers**, Springer, v. 6, n. 1-2, p. 1–14, 2001.
- NASCENTE, P. A. Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 17, n. 1, p. 15–22, 2008.
- NASTUTA, A. et al. Atmospheric pressure plasma jets in inert gases: electrical, optical and mass spectrometry diagnosis. **Romanian Reports in Physics**, v. 69, n. 1, 2017.
- NIE, Q.-Y. et al. A two-dimensional cold atmospheric plasma jet array for uniform treatment of large-area surfaces for plasma medicine. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 11, n. 11, p. 115015, 2009.
- NISTAL, Á. M. Microscopia laser confocal. **Universidad de Oviedo**. Disponível em: <http://www.unioviado.es/BOS/Novidades/Libro/0prefac.pdf>. Acesso em, v. 21, 2013.
- OATLEY, C. W. The early history of the scanning electron microscope. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 53, n. 2, p. R1–R13, 1982.

- ONYSHCHENKO, I. et al. The plasma footprint of an atmospheric pressure plasma jet on a flat polymer substrate and its relation to surface treatment. **The European Physical Journal Applied Physics**, EDP Sciences, v. 75, n. 2, p. 24712, 2016.
- OSPINA, R. O. **Producción y caracterización de una bicapa w/wc por la técnica deposición física de vapor asistida por plasma**. Manizales, Manizales - Colombia: [s.n.], 2011. Disertação, Mestre em Física.
- OZKAN, A. et al. Co<sub>2</sub>-ch<sub>4</sub> conversion and syngas formation at atmospheric pressure using a multi-electrode dielectric barrier discharge. **Journal of CO<sub>2</sub> utilization**, Elsevier, v. 9, p. 74–81, 2015.
- PALUMBO, F. et al. Direct plasma deposition of lysozyme-embedded bio-composite thin films. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 12, n. 11, p. 1302–1310, 2015.
- PENKOV, O. V. et al. A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing. **Journal of Coatings Technology and Research**, Springer, v. 12, n. 2, p. 225–235, 2015.
- PFENDER, E. Thermal plasma technology: Where do we stand and where are we going? **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Springer, v. 19, n. 1, p. 1–31, 1999.
- PIEL, A. **Plasma physics: An introduction to laboratory, space, and fusion plasmas**. Berlin - Germany: Heidelberg, Springer, 2010.
- PIPA, A.; HODER, T.; BRANDENBURG, R. On the role of capacitance determination accuracy for the electrical characterization of pulsed driven dielectric barrier discharges. **Contributions to Plasma Physics**, Wiley Online Library, v. 53, n. 6, p. 469–480, 2013.
- PIPA, A. et al. Experimental determination of dielectric barrier discharge capacitance. **Review of Scientific Instruments**, AIP, v. 83, n. 7, p. 075111, 2012.
- PIPA, A. et al. The simplest equivalent circuit of a pulsed dielectric barrier discharge and the determination of the gas gap charge transfer. **Review of Scientific Instruments**, AIP, v. 83, n. 11, p. 115112, 2012.
- POENARIU, V.; WERTHEIMER, M. R.; BARTNIKAS, R. Spectroscopic diagnostics of atmospheric pressure helium dielectric barrier discharges in divergent fields. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 3, n. 1, p. 17–29, 2006.
- POLL, H.-U.; ARZT, M.; WICKLEDER, K.-H. Reaction kinetics in the polymerization of thin films on the electrodes of a glow-discharge gap. **European Polymer Journal**, Elsevier, v. 12, n. 8, p. 505–512, 1976.
- PRICE, R. L.; JEROME, W. G. J. **Basic confocal microscopy**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011.
- QUATE, C.; GERBER, C.; BINNIG, C. Atomic force microscope. **Phys. Rev. Lett**, v. 56, n. 9, p. 930–933, 1986.
- ROBERT, E. et al. Rare gas flow structuration in plasma jet experiments. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 23, n. 1, p. 012003, 2014.
- ROTH, J. R. et al. The physics and phenomenology of one atmosphere uniform glow discharge plasma (oaugd<sup>TM</sup>) reactors for surface treatment applications. **Journal of Physics D Applied Physics**, v. 38, p. 555–567, 2005.

- RÜGNER, K. et al. Insight into the reaction scheme of  $\text{SiO}_2$  film deposition at atmospheric pressure. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 10, n. 12, p. 1061–1073, 2013.
- RUIZ, J.-C. et al. Fabrication and characterisation of amine-rich organic thin films: Focus on stability. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 7, n. 9-10, p. 737–753, 2010.
- SABOOHI, S. et al. Comparison of plasma polymerization under collisional and collision-less pressure regimes. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 119, n. 49, p. 15359–15369, 2015.
- SAKIYAMA, Y. et al. Finite element analysis of ring-shaped emission profile in plasma bullet. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 96, n. 4, p. 041501, 2010.
- SANDS, B. L.; GANGULY, B. N.; TACHIBANA, K. A streamer-like atmospheric pressure plasma jet. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 92, n. 15, p. 151503, 2008.
- SANTOS, A. L. R. dos. **Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica**. Guaratinguetá, São Paulo - Brasil: [s.n.], 2010. Dissertação, Mestre em Física.
- SANTOS, D. C. R. **Efeitos da implantação iônica por imersão em plasma em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma**. Tese (Doutorado) — UNESP-FEG, Guaratinguetá, São Paulo - Brasil, 2004.
- SARANI, A.; NIKIFOROV, A. Y.; LEYS, C. Atmospheric pressure plasma jet in ar and ar/h<sub>2</sub> o mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements. **Physics of Plasmas**, AIP, v. 17, n. 6, p. 063504, 2010.
- SAVELIEV, I. V. **Curso de Física General**. Moscou, Moscou - Rússia: MIR, 1984.
- SCHMIDT-BLEKER, A. et al. Reactive species output of a plasma jet with a shielding gas device—combination of FTIR absorption spectroscopy and gas phase modelling. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 47, n. 14, p. 145201, 2014.
- SCHÜTZE, A. et al. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, IEEE, v. 26, n. 6, p. 1685–1694, 1998.
- SHENTON, M.; STEVENS, G. Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 34, n. 18, p. 2761, 2001.
- SIGENEGER, F. et al. Modelling of plasma generation and thin film deposition by a non-thermal plasma jet at atmospheric pressure. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 49, n. 34, p. 345202, 2016.
- SINGH, K. P.; ROY, S. Impedance matching for an asymmetric dielectric barrier discharge plasma actuator. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 91, n. 8, p. 081504, 2007.
- SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. New York - USA: Taylor and Francis Group, 2011.
- SORIA, C.; PONTIGA, F.; CASTELLANOS, A. Plasma chemical and electrical modelling of a negative dc corona in pure oxygen. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 13, n. 1, p. 95, 2003.
- STOFFELS, E.; SAKIYAMA, Y.; GRAVES, D. B. Cold atmospheric plasma: charged species and their interactions with cells and tissues. **IEEE Transactions on Plasma Science**, IEEE, v. 36, n. 4, p. 1441–1457, 2008.

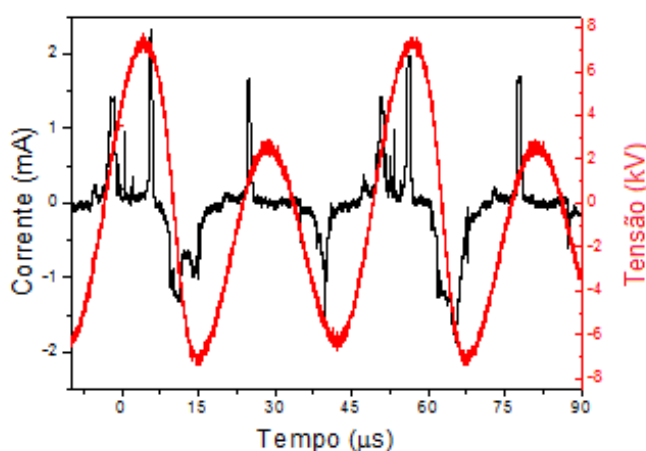
- TAYLOR, P. R.; PIRZADA, S. A. Thermal plasma processing of materials: a review. **Advanced Performance Materials**, Springer, v. 1, n. 1, p. 35–50, 1994.
- TEIXEIRA, G. A. P. **Caraterização topográfica e estrutural de filmes poliméricos provenientes de acetileno ( $C_2H_2$ ) depositados a plasma sobre substratos lisos e rugosos**. Guaratinguetá, São Paulo - Brasil: [s.n.], 2003. Dissertação, Mestre em Física.
- TEIXEIRA, J. **Estudo de plasma polimerizantes por espectroscopia óptica de emissão actinométrica**. Guaratinguetá, São Paulo - Brasil: [s.n.], 1996. Dissertação, Mestre em Física.
- TENDERO, C. et al. Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Elsevier, v. 61, n. 1, p. 2–30, 2006.
- TONKS, L.; LANGMUIR, I. A general theory of the plasma of an arc. **Physical review**, APS, v. 34, n. 6, p. 876, 1929.
- TOPALA, I.; DUMITRASCU, N.; DIMITRIU, D.-G. Experimental and theoretical investigations of dielectric-barrier plasma jet in helium. **IEEE Transactions on Plasma Science**, IEEE, v. 40, n. 11, p. 2811–2816, 2012.
- VERNON-PARRY, K. Scanning electron microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, Elsevier, v. 13, n. 4, p. 40–44, 2000.
- WAGNER, H.-E. et al. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment. **Vacuum**, Elsevier, v. 71, n. 3, p. 417–436, 2003.
- WALSH, J. L. et al. Three distinct modes in a cold atmospheric pressure plasma jet. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 43, n. 7, p. 075201, 2010.
- WALSH, J. L.; KONG, M. G. Contrasting characteristics of linear-field and cross-field atmospheric plasma jets. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 93, n. 11, p. 111501, 2008.
- WALSH, J. L.; OLSZEWSKI, P.; BRADLEY, J. The manipulation of atmospheric pressure dielectric barrier plasma jets. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 21, n. 3, p. 034007, 2012.
- WATTS, J. F. X-ray photoelectron spectroscopy. **Vacuum**, Elsevier, v. 45, n. 6-7, p. 653–671, 1994.
- WEBB, R. H. Confocal optical microscopy. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 59, n. 3, p. 427, 1996.
- WELTMANN, K.-D. et al. Atmospheric pressure plasma jet for medical therapy: plasma parameters and risk estimation. **Contributions to plasma physics**, Wiley Online Library, v. 49, n. 9, p. 631–640, 2009.
- WERTHEIMER, M. R. et al. Accurate in-situ gas temperature measurements in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 100, n. 20, p. 201112, 2012.
- WINTER, J.; BRANDENBURG, R.; WELTMANN, K. Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 24, n. 6, p. 064001, 2015.
- WOLTER, M. et al. Atmospheric pressure plasma jet for treatment of polymers. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 37, n. 2, p. 730–734, 2009.
- XIAN, Y. et al. On plasma bullet behavior. **Plasma Science, IEEE Transactions on**, IEEE, v. 37, n. 10, p. 2068–2073, 2009.

- XIONG, Z. et al. On the velocity variation in atmospheric pressure plasma plumes driven by positive and negative pulses. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 108, n. 10, p. 103303, 2010.
- XIONG, Z. et al. Atmospheric-pressure plasma transfer across dielectric channels and tubes. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 46, n. 15, p. 155203, 2013.
- YAMBE, K.; FURUICHI, T.; OGURA, K. Influence of gas flow on plasma length in atmospheric pressure plasma jet. **JPS Conference Proceedings**, v. 1, p. 015084\_1–5, 2014.
- YANG, Y.-W. et al. Deposition of hydroxyl functionalized films by means of water aerosol-assisted atmospheric pressure plasma. **Plasma Processes and Polymers**, Wiley Online Library, v. 11, n. 11, p. 1102–1111, 2014.
- YANLING, C. et al. Non-thermal plasma assisted polymer surface modification and synthesis: A review. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, International Journal of Agricultural and Biological Engineering (IJABE), v. 7, n. 2, p. 1, 2014.
- ZAPLOTNIK, R. et al. Multiple vs. single harmonics ac-driven atmospheric plasma jet. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 106, n. 2, p. 25001, 2014.
- ZHANG, J.; ADAMIAK, K.; CASTLE, G. Numerical modeling of negative-corona discharge in oxygen under different pressures. **Journal of Electrostatics**, Elsevier, v. 65, n. 3, p. 174–181, 2007.
- ZHOU, C.-E. et al. Regenerable antibacterial cotton fabric by plasma treatment with dimethylhydantoin: Antibacterial activity against s. aureus. **Coatings**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 7, n. 1, p. 11, 2017.
- ZHU, X.-M. et al. Measurement of the electron density in atmospheric-pressure low-temperature argon discharges by line-ratio method of optical emission spectroscopy. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 42, n. 14, p. 142003, 2009.

## APÊNDICE A – MÉTODO DE INTEGRAÇÃO DIRETA E DA FIGURA DE LISSAJOUS

O método de integração direta consiste em integrar os sinais da corrente e da tensão aplicada (Figura 63) sobre um período para depois multiplicá-los pela frequência ( $P = \frac{1}{T} \int_0^T V(t).I(t)dt$ ) e, desta maneira, é obtida a potência consumida (HAO; JI; QIU, 2012). A forma de onda da tensão consiste em um semi ciclo menor e em um semi ciclo maior onde são observados uma maior quantidade de picos de descarga.

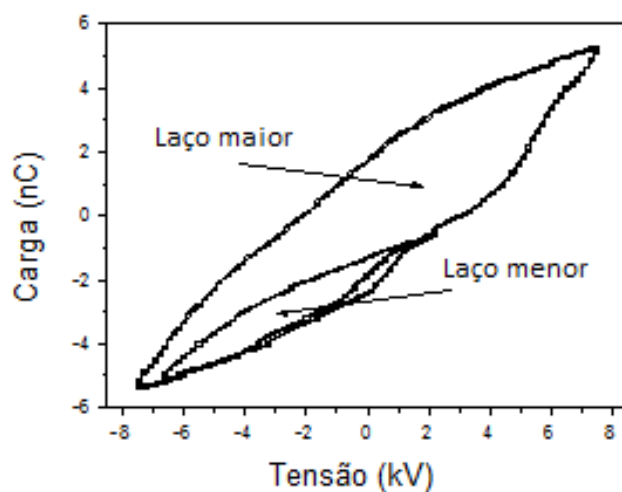
Figura 63 – Sinal de corrente coletada no resistor e tensão aplicada no jato de plasma.



Fonte: Produção do próprio autor

O método da figura de Lissajous é uma técnica amplamente conhecida (AMJAD et al., 2012), utilizada para determinar a potência consumida pelos reatores onde o plasma é gerado. A técnica consiste em determinar a área contida no gráfico Q-V sobre um período de tempo, que representa a energia consumida. Esta energia, ao ser multiplicada pela frequência, resulta na potência consumida ( $P = \frac{1}{T} \oint_0^T Q.dV$ ). Neste trabalho, o gráfico Q-V consiste em dois laços (um maior e outro menor) como observado na Figura 64. A potência consumida é determinada somando as áreas contidas pelos dois laços para posteriormente serem multiplicadas pela frequência. O laço menor é formado no semi ciclo menor da tensão, enquanto que o laço maior é formado no semi ciclo maior da tensão.

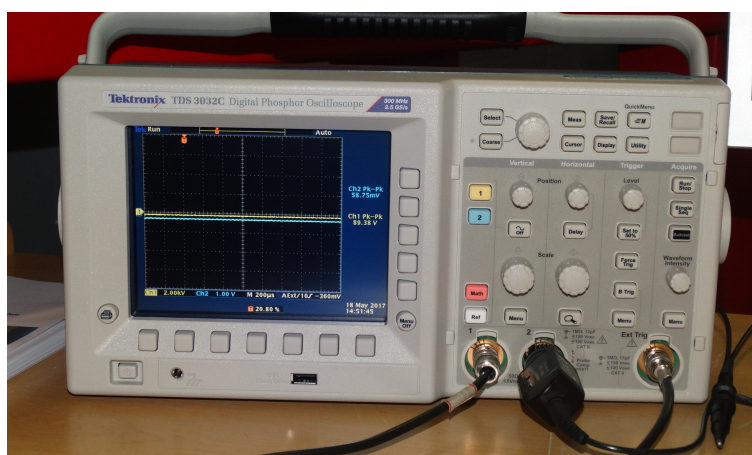
Figura 64 – Típica figura de Lissajous coletada no jato de plasma.



Fonte: Produção do próprio autor

A tensão foi medida na saída do gerador de alta tensão. Os sinais da corrente e da carga foram obtidos medindo a tensão sobre um resistor e um capacitor, respectivamente. Estes capacitor e resistor foram colocados em série com o jato de plasma, como é mostrado na Figura 16. As medidas foram realizadas utilizando uma ponta de prova Tektronix P2220 e um osciloscópio digital Tektronix TDS 3032 (Figura 65) pertencente ao Departamento de Física e Química da FEG-UNESP.

Figura 65 – Imagem do osciloscópio utilizado na captura dos sinais de carga, corrente e tensão do Departamento de Física e Química, da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá da UNESP.



Fonte: Produção do próprio autor

## APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA (OES)

A espectroscopia de emissão óptica (**Optical Emission Spectroscopy - OES**) está fundamentada no fenômeno da emissão de radiação eletromagnética pelos átomos e moléculas excitadas. É uma técnica importante que nos permite monitorar a composição química do plasma em tempo real, sem interferir ou perturbar a região plasma. A determinação da composição do plasma é uma das tarefas mais difíceis de se realizar em virtude da grande quantidade de espécies constituintes, tais como partículas neutras excitadas, íons positivos e negativos, fragmentos moleculares, incluindo radicais livres, e elétrons (TEIXEIRA, 1996).

Um átomo ganha energia quando passa por um processo de colisão com outra partícula ou quando absorve energia eletromagnética. O aumento da energia do átomo pode ser dado na forma de um incremento de sua energia cinética ou uma absorção de energia a qual acarreta em um estado excitado. Quando um átomo em um estado excitado volta ao estado fundamental (mais estável) este emite energia na forma de radiação eletromagnética (emissão de fótons).

Se a energia que um átomo absorve é suficientemente grande, este pode perder um elétron e é ionizado. A energia requerida para este processo é chamada energia de ionização, que é característica para cada elemento.

A diferença entre os níveis de alta e baixa energia definem o comprimento de onda da radiação emitida, e essa energia correspondente à transição é dada pela equação (1),

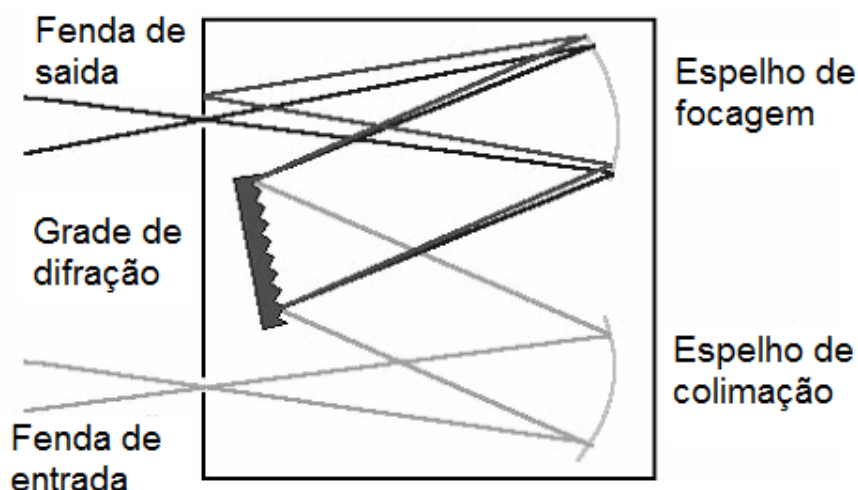
$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

sendo  $c$  a velocidade da luz e  $h$  a constante de Planck.

A análise OES é feita em partículas que estão no estado excitado ou ionizado, medindo a intensidade dos fótons emitidos e seus respectivos comprimentos de onda associados.

Na Figura 66 é apresentada a configuração de Czerny-Turner de um espectrômetro, onde estão representados os componentes básicos mais frequentes, são eles: as fendas de entrada e saída, a grade de difração, que é o elemento dispersor, e os espelhos. Acoplado à fenda de saída pode ser montado uma fotomultiplicadora ou um dispositivo CCD (dispositivo de carga acoplada). A escolha das partes individuais do espectrômetro determinam a acessibilidade e a faixa do comprimento de onda, assim como a resolução espectral (FANTZ, 2006).

Figura 66 – Diagrama da configuração Czerny-Turner.



Fonte: Adaptado de (FANTZ, 2006)

Uma das vantagens da OES é proporcionar a medição de um grande número de transições ópticas de diferentes espécies ao mesmo tempo. A desvantagem se dá pelo fato de a mesma medir um grande número de comprimentos de onda próximos, o que intensifica a probabilidade de interferência e superposição (BOSS; FREDEEN, 1999).

O equipamento utilizado na caracterização do jato de plasmas foi um SPECTROMETER ANDOR TECHNOLOGY SHAMROCK 303I, pertencente ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP, ilustrado na Figura 67.

Figura 67 – Espectrômetro de Emissão Óptica existente no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP.

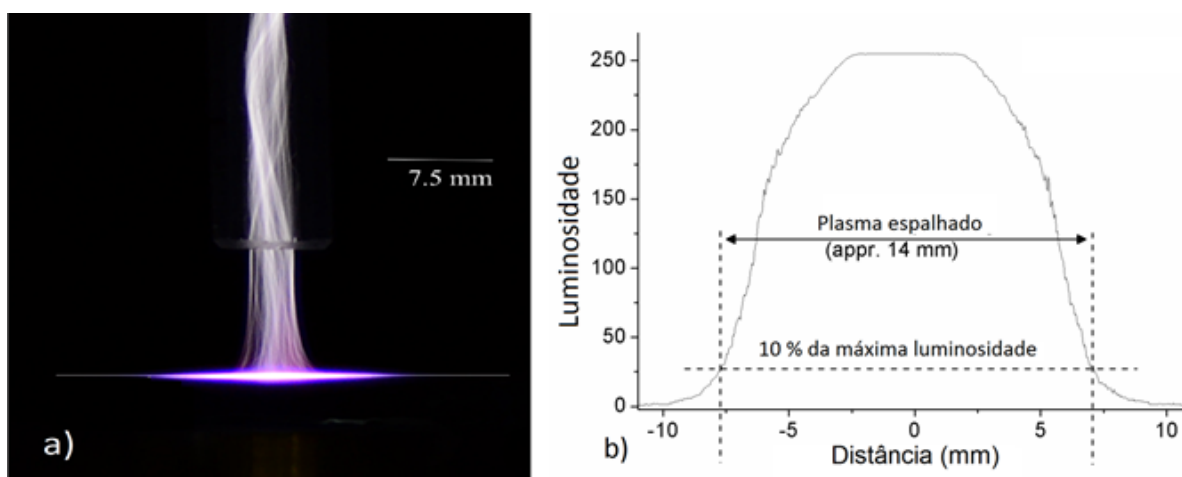


Fonte: Produção do próprio autor

## APÊNDICE C – ANÁLISE DO ESPALHAMENTO DO PLASMA

Quando a pluma de plasma entra em contato direto com uma superfície, esta se espalha radialmente formando um círculo. O diâmetro desse círculo pode ser determinado analisando a luminosidade do plasma em fotografias tomadas perpendicularmente ao plano onde o plasma se espalha, como é apresentado na Figura 68 (a). As fotos foram tiradas com tempo de exposição de 50 ms em um fundo escuro. A análise luminescente é feita usando o software *ImageJ*, onde é considerado que o limite do espalhamento do plasma se dá quando a luminosidade atinge 10% da intensidade luminosa máxima, como pode ser observado na figura Figura 68 (b).

Figura 68 – a) Imagem do plasma espalhando-se sobre uma superfície. b) Análise da luminosidade do plasma sobre a superfície usando o software *ImageJ*.



Fonte: Produção do próprio autor

Neste trabalho foi utilizada uma câmera digital Nikon D3100/Tamron 70-300, que pertence ao Laboratório de Plasma e aplicações da FEG-UNESP.

## APÊNDICE D – MOLHABILIDADE: MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO

A molhabilidade é a habilidade que um líquido tem de se espalhar sobre uma superfície sólida (GIOVAMBATTISTA; DEBENEDETTI; ROSSKY, 2007).

Existem dois métodos que são geralmente usados para medir a molhabilidade: método da medida de ângulo de contato e método de Amott (inibição e disposição de forças), sendo que a medida do ângulo de contato é o método mais utilizado para determinar a molhabilidade (ANDERSON et al., 1986).

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada por meio das medidas do ângulo de contato. O ângulo de contato é formado por duas tangentes: a primeira encontra-se no ponto de contato da gota com a superfície e a segunda na superfície em análise, sendo que as duas tangentes pertencem ao mesmo plano de simetria (SANTOS, 2010).

O ângulo de contato é um parâmetro com grandeza macroscópica, que pode ser alterado por diversos fatores como a morfologia da superfície sólida, a presença de contaminantes na superfície, o grau de vibração a que é submetido o sistema e se o líquido da gota analisada é aplicada sobre uma superfície previamente molhada (MELLO, ).

Quanto mais o líquido se espalha, menor é o ângulo de contato e maior a molhabilidade. Na Figura 69 pode-se observar que o sistema está em equilíbrio quando a equação 1 é satisfeita, sendo  $\gamma_{SV}$  a tensão interfacial entre o sólido e o vapor,  $\gamma_{SL}$  a tensão interfacial entre o sólido e o líquido e  $\gamma_{LV}$  a tensão interfacial entre o líquido e o vapor,  $\theta$  é o ângulo de contato do líquido com a superfície horizontal.

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

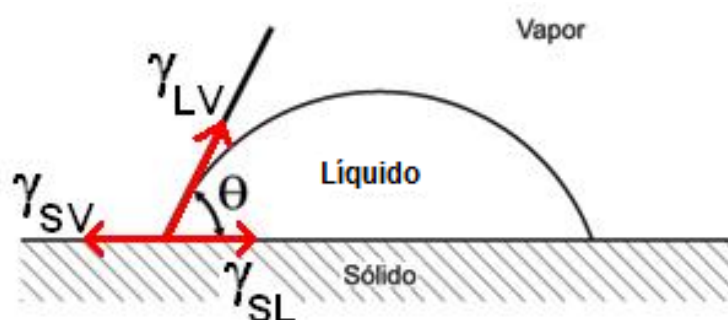
Na equação 1 obtém-se o valor do ângulo de contato ( $\theta$ ):

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

Pode-se observar da equação 2 que, se  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ , por menor que seja o ângulo  $\theta$ , a força  $\gamma_{SV}$  é superior às outras duas. Nesse caso, o líquido estende-se por toda a superfície do sólido e pode-se dizer que o líquido molha perfeitamente. Se  $\gamma_{SL} > \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$ , o valor do ângulo  $\theta$  é próximo de  $180^\circ$  e a força  $\gamma_{SL}$  é superior às outras duas. Nessa caso, a superfície do líquido não interage com a

superfície do sólido e pode-se dizer que o líquido não molha o sólido. Se o líquido for água e o ângulo  $\theta < 90^\circ$ , diz-se que a superfície é hidrofílica (SAVELIEV, 1984).

Figura 69 – Representação das forças que atuam em uma gota do líquido sobre uma superfície sólida.



Fonte: Adaptado de (MELLO, )

Neste trabalho, um goniômetro Rame-Hart 300 foi utilizado para medir o ângulo de contato e foi usado o método da gota estática, com água destilada e deionizada. O volume de cada gota foi de  $0,5\mu\text{l}$  e o valor médio do ângulo foi calculado após 3 medidas. O sistema de medição foi composto por uma plataforma para o posicionamento da amostra, uma seringa calibrada para a deposição do líquido sobre as amostras, um computador e uma câmera CCD. Este equipamento pertence ao Laboratório de Plasma e aplicações da FEG-UNESP e é mostrado na Figura 70.

Figura 70 – Goniômetro utilizado nas medidas da molhabilidade do Laboratório de Plasma e aplicações da FEG-UNESP.



Fonte: Produção do próprio autor

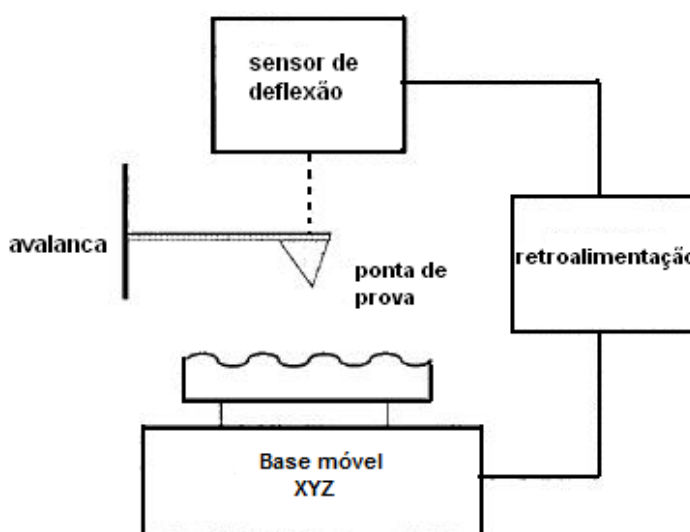
## APÊNDICE E – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A microscopia de força atômica (**Atomic Force Microscopy - AFM**) é uma técnica de varredura da superfície por sonda. De maneira geral, um microscópio de AFM pode varrer uma superfície a nível atômico e permite visualizar a topografia da mesma através de imagens digitais de até três dimensões.

A sonda de um microscópio de força atômica possui um ponta muito fina, frequentemente menor que  $100 \text{ \AA}$ , na extremidade de uma pequena alavanca. A alavanca possui uma constante de mola entre  $0,001\text{-}100 \text{ N/m}$ . A sonda é ligada a um sistema de varredura piezoelétrica que desloca a ponta de prova sobre uma área selecionada. Esta varredura faz com que a ponta da prova oscile com uma amplitude da ordem  $0,1 \text{ \AA}$ . As interações interatômicas entre a ponta de prova e a superfície da amostra são da ordem de  $10^{-11} \text{ N}$  até  $10^{-9} \text{ N}$  e causam deflexão da alavanca, que acompanha as variações topográficas da superfície. Um feixe de laser é refletido sobre a parte superior do cantiléver e incide sobre um fotodetector. Este gera uma pequena diferença de potencial que é recolhida por um amplificador de sinal. As pequenas variações de potencial são coletadas por um computador que gera um mapa topográfico da área da superfície analisada.

A Figura 71 mostra um esquema básico de funcionamento de um microscópio de força atômica. As forças típicas entre a ponta de prova e a superfície das amostras, são da ordem de  $10^{-11}$  a  $10^{-6} \text{ N}$ , esta força é comparável com as forças de interação entre dois átomos unidos por ligação covalente, é da ordem de  $10^{-9} \text{ N}$  e tem uma separação de alguns angstroms (SANTOS, 2004; MEYER, 1992).

Figura 71 – Representação básica do AFM.



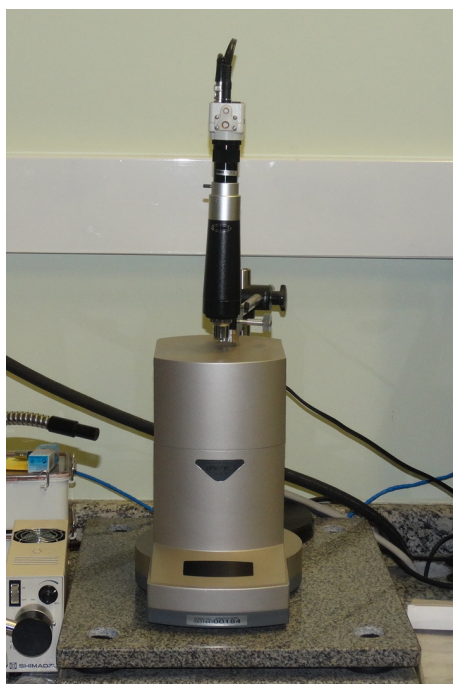
Fonte: Adaptado de (MEYER, 1992)

A técnica de AFM pode realizar medidas em diferentes condições produzindo imagens em alta resolução (escala nanométrica). As medidas podem ser realizadas em superfícies que não possuem boa condutividade e também medir as propriedades superfície/interfase (mecânicas, magnéticas e elétricas, ópticas, e propriedades térmicas).

Um microscópio de força atômica pode operar nos modos de contato, não contato e modo intermitente. No modo de não contato, a ponta e a amostra têm uma separação maior que  $10\text{\AA}$ . Neste caso, podem ser detectadas forças de Van der Waals, eletrostáticas, magnéticas ou forças capilares, às quais fornecem informações da topografia das amostras, distribuição de cargas e domínios magnéticos. No modo de contato, a separação é pequena, (alguns angstroms), e atuam forças de repulsão iônica que permitem mapear a topografia da superfície com uma grande resolução. No modo intermitente, o cantiléver vibra sobre a amostra, tocando suavemente sua superfície, eliminando o efeito de forças laterais entre a sonda e a superfície (MEYER, 1992; QUATE; GERBER; BINNIG, 1986).

O equipamento utilizado para as medidas da topografia foi um AFM SHIMADZU SPM 9600 J3, do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP que operou no modo intermitente, mostrado na Figura 72. Para fazer a análise das imagens obtidas pelo AFM foi utilizado o software Gwyddion 2,28.

Figura 72 – Microscópio de Força Atômica do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP.



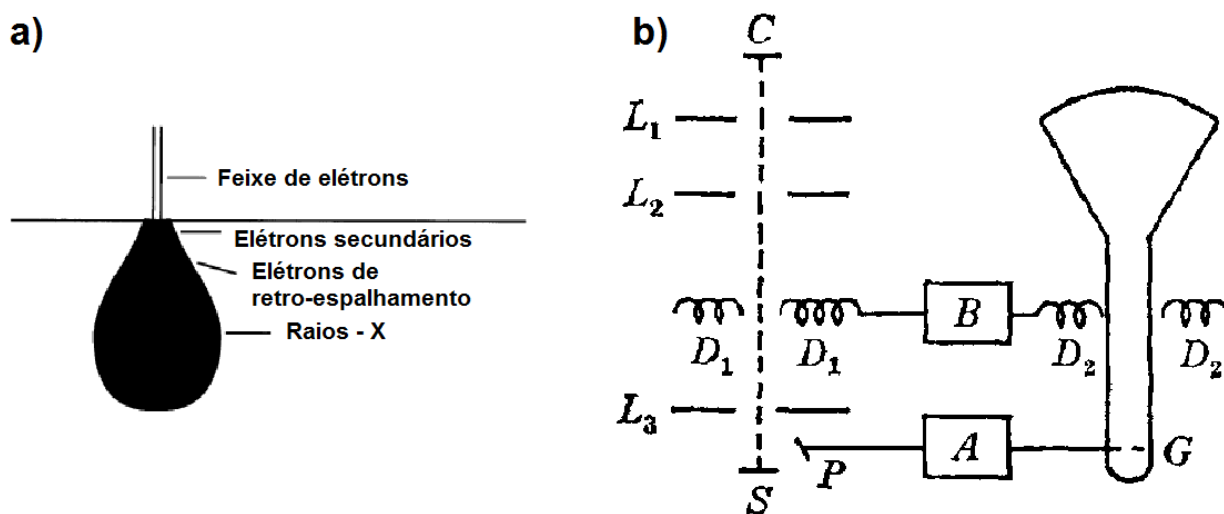
Fonte: Produção do próprio autor

## APÊNDICE F – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

A Microscopia eletrônica de varredura (**Scanning Electron Microscopy - SEM**) é, provavelmente, uma das técnicas mais utilizadas para produzir imagens de alta resolução (até 0,5 nm). O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons que atinge a superfície da amostra. A superfície da amostra, estimulada pelo feixe de elétrons, emite elétrons e raios-X, os quais são usados para gerar a imagem da amostra (CROFT, 2006).

Um grande número de interações acontecem quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra gerando partículas que podem ser detectadas posteriormente. Entre estas estão os elétrons secundários (SE), os elétrons de retro-espalhamento, raios-X, elétrons AUGER e fótons com diferentes energias. Essas emissões são obtidas na superfície do volume de interação feixe-amostra, como pode ser observado na Figura 73 (a) (GOLDSTEIN, 1975).

Figura 73 – a) Volume de interação feixe-amostra e as regiões de onde são emitidos os elétrons retro-espalhados e raios-x. b) Esquema fundamental do microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Adaptado de (OATLEY, 1982)

Um esquema básico, é apresentado na Figura 73 (b), onde um feixe de elétrons é gerado em um cátodo (C) e, depois de passar pelos colimadores  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$ , torna-se extremamente fino. O feixe se concentra na superfície da amostra S. Para realizar a varredura da superfície, o feixe de elétrons é desviado mediante o uso de um gerador de sinal tipo dente de serra acoplado às bobinas  $D_1D_1$ . Esse feixe é sincronizado com as bobinas  $D_2D_2$ , gerando assim a imagem na tela de um tubo de raios catódicos (monitor).

Os elétrons secundários e retroespalhados que saem da amostra S são coletados em P (defletor) e a corrente resultante depois de ser amplificada em A, é usada para controlar o potencial da grade em G no tubo de raios catódicos. Em consequência, é formado o brilho da imagem observada na tela (OATLEY, 1982).

As imagens no microscópio são formadas por dois tipos de sinais:

- Imagens formadas por elétrons secundários (SE): São elétrons emitidos da superfície da amostra com energias menores que 50 eV e geram imagens de alta resolução. Os SE são emitidos das camadas mais superficiais da amostra e o sinal origina-se da mesma área da seção transversal do feixe de elétrons.
- Imagens formadas por elétrons retroespalhados: São elétrons incidentes que são espalhados em um grande ângulo ao ficar perto do núcleo de um átomo e voltam a sair pela superfície. Estes não são tão abundantes como os SE, mas possuem energia muito maior. As imagens feitas com estes elétrons possuem baixa resolução se comparada com as geradas com SE, pelo fato de serem provenientes de uma zona mais profunda. O sinal é gerado em uma área maior que a área da seção transversal do feixe de elétrons incidentes.

(VERNON-PARRY, 2000; GOLDSTEIN, 1975; LEAMY, 1982).

As imagens de alta resolução das amostras tratadas foram realizadas utilizando o SEM ZEISS EVO LS-15, do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP, mostrado na Figura 74.

Figura 74 – Microscópio Eletrônico de Varredura do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG-UNESP.



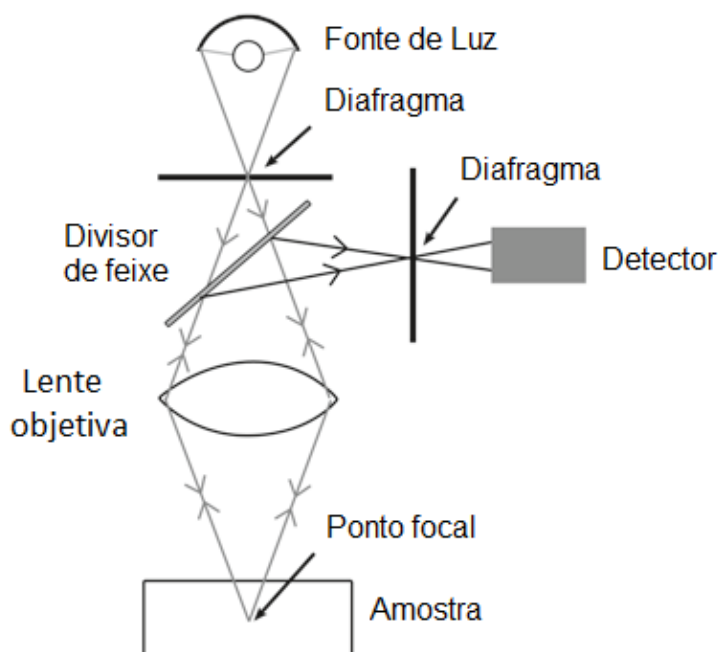
Fonte: Produção do próprio autor

## APÊNDICE G – MICROSCOPIA CONFOCAL (CM)

A microscopia confocal (**Confocal Microscopy-CM**) é utilizada para aumentar o contraste das imagens microscópicas e construir imagens tridimensionais. Esta é uma técnica baseada na eliminação da luz refletida ou da fluorescência procedentes dos planos fora do foco. Com essa finalidade, é filtrado o feixe luminoso proveniente do plano focal de uma pequena região da amostra (*spot*), eliminando-se os feixes luminosos dos planos superiores e inferiores (NISTAL, 2013).

Os componentes de um equipamento CM são a fonte de luz, a lente objetiva, o espelho divisor de feixe, o diafragma *pinhole* e o detector. O desenho básico pode ser observado na Figura 75 (WEBB, 1996).

Figura 75 – Desenho básico de um microscópio confocal



Fonte: Adaptado de (PRICE; JEROME, 2011)

Nesta técnica é utilizada uma fonte de luz pontual focada em um pequeno local na superfície da amostra. A luz refletida do local iluminado é focada pela lente objetiva para uma pequena área no plano da imagem. Assim, a fonte pontual de luz é um foco conjugado (confocal) da amostra e do plano da imagem. Colocando um pequeno diafragma feito de um material opaco no plano da imagem obtém-se somente a passagem da luz, que vem do ponto focal da amostra para o detector. Por outro lado, a luz que vem de cima ou de abaixo do plano focal, por não estarem em foco com o plano da imagem, serão excluídas pelo diafragma (PRICE; JEROME, 2011).

O mapeamento de uma superfície, em geral, é feito usando varreduras com luz de led azul observa-se um ponto por vez. Outro tipo de varredura consiste em observar vários pontos ao mesmo tempo, separados por distâncias pequenas, sendo que os pontos fazem parte do local iluminado. a técnica de mapeamento obtida pela movimentação da amostra é chamada de *stage scanning*. A desvantagem do uso dessa técnica é que esta gera ruído por vibração. Uma outra técnica ainda mais complexa é a *beam scanning*, onde a amostra é estacionária e o ponto focal sobre a superfície se movimenta sobre ela (ABELSON; SIMON; CONN, 1999).

Neste trabalho, foi utilizado um microscópio confocal Leica DCM 3D (Figura 76), para realizar as medidas da espessura dos filmes, localizado no Departamento de Física e Química da FEG-UNESP.

Figura 76 – Equipamento utilizado na medida da espessura dos filmes existente no Departamento de Física e Química da FEG-UNESP.



Fonte: Produção do próprio autor

## APÊNDICE H – ESPECTROSCOPIA DE LUZ INFRAVERMELHA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

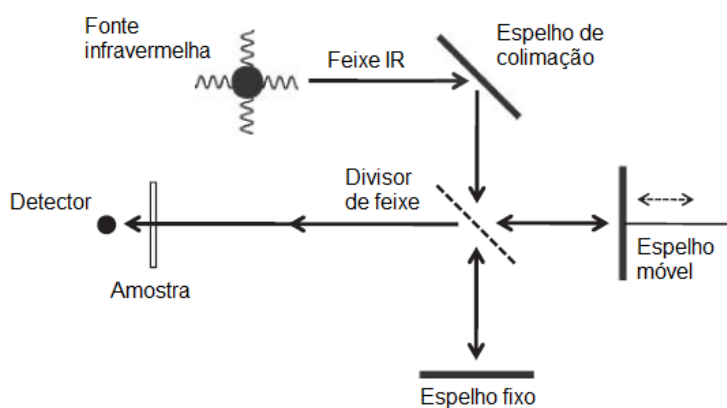
A espectroscopia de luz infravermelha por transformada de Fourier (**Fourier Transform Infrared Radiation - FTIR**) é uma técnica espectroscópica fundamentada na interação da radiação com a matéria é utilizada para identificar os grupos moleculares na superfície dos materiais.

Na espectroscopia de luz infravermelha, os grupos funcionais da estrutura molecular da amostra podem ser associados com faixas de absorção de energia infravermelha, que correspondem à vibrações fundamentais de alguns grupos funcionais, porém nem todas as vibrações são detectadas. Em particular, quando as moléculas tem um centro de simetria, todas as vibrações que são simétricas em relação ao centro não emitem luz infravermelha e todas as moléculas com vibrações assimétricas podem ser detectadas (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009).

As frequências vibracionais das moléculas ocorrem em vários comprimentos de onda que estão em uma região do espectro eletromagnético localizado entre a região das micro-ondas e a região da luz visível na faixa de 400 a 4000  $cm^{-1}$ .

Cada vibração é relacionada com uma banda de absorção no espectro e terá como característica seu número de onda e sua intensidade que se alteram em diferentes moléculas em decorrência da absorção da radiação infravermelha. As vibrações moleculares são classificadas em duas classes: vibrações tipo estiramento, ou ainda conhecidas como esticamento, e as vibrações tipo deformação. As vibrações tipo esticamento caracterizam-se por oscilações ao longo do eixo de ligação entre dois átomos, enquanto nas vibrações do tipo deformação ocorrem variações angulares nos ângulos das ligações (TEIXEIRA, 2003).

Figura 77 – Diagrama do interferômetro óptico de Michelson.



Fonte: Adaptado de (LIN; DENCE, 1992)

Na espectroscopia de infravermelho ocorre a interferência entre as ondas que interagem com uma amostra. Essas ondas possuem energia bem definida dentro de uma faixa de comprimento de onda. A interferência das ondas é produzida por um interferômetro esquematizado na Figura 77. O mais comum é o interferômetro de Michelson, o qual é controlado por um computador, que coleta e armazena as informações e realiza a transformada de Fourier (LIN; DENCE, 1992).

A operação do espectrômetro de luz infravermelha por transformada de Fourier está baseada no princípio de interferometria de Michelson. A radiação infravermelha passa através de um divisor de feixe, que dirige a metade da radiação a um espelho fixo e a outra metade a um espelho móvel. Os dois raios interferem no divisor de feixe de maneira construtiva ou destrutiva dependendo da posição do espelho. O resultado é um interferograma (intensidade em função do tempo), que é convertido por transformada de Fourier em um diagrama de intensidade em função da frequência (espectro).

Quando a fonte emite em todo intervalo de frequências, as ondas senoidais interagem construtivamente apenas quando os espelhos móvel e fixo estão à mesma distância do divisor de feixe, e servem para calibrar internamente a frequência do aparelho (SMITH, 2011).

Para analisar a estrutura molecular das amostras foi utilizado o espectrômetro FTIR Perkin Elmer 100 (Figura 78) controlado por computador, localizado no Departamento de Física e Química da FEG-UNESP.

Figura 78 – Espectroscópio de luz Infravermelha por Transformada de Fourier do Departamento de Física e Química da FEG-UNESP.



Fonte: Produção do próprio autor

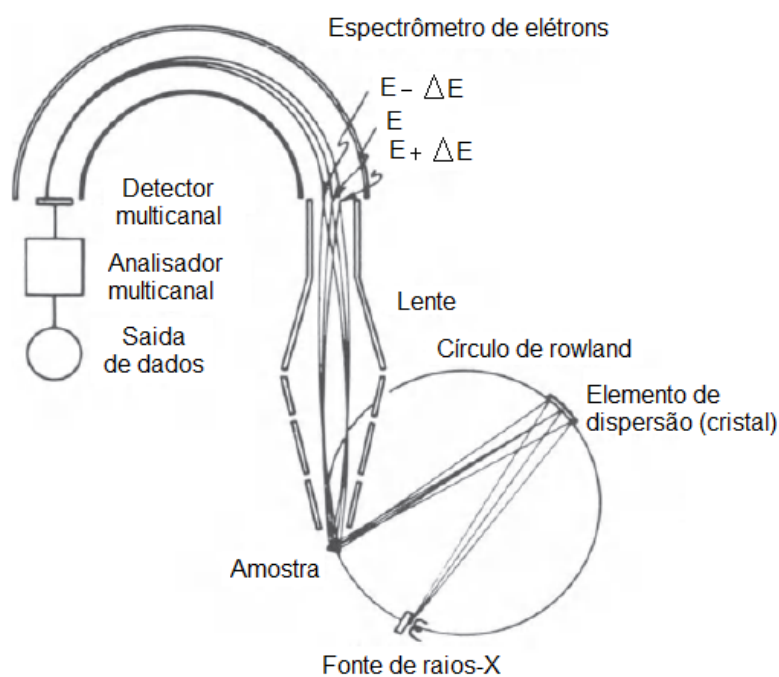
## APÊNDICE I – ESPECTROSCOPIA POR FOTOEMIÇÃO DE RAIOS X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**, XPS), também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química (**Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis**, ESCA) é baseada na análise da energia dos elétrons emitidos por um material, quando sobre este incide raios-x em câmaras de alto vácuo.

Esta técnica fornece uma análise elementar nas superfícies das amostras (exceto Hidrogênio e Hélio). A técnica XPS também fornece informações das ligações químicas do material.

Os benefícios da técnica XPS são: não danifica o material analisado e a análise é sensível à superfície (depende da espessura de penetração dos raios-X que é da ordem de 10-200 Å), possui alta sensibilidade à composição dos elementos (partes por 1000), detecta todos os elementos, exceto Hidrogênio e Hélio, pode realizar análises quantitativas, tem fácil interpretação teórica e proporciona uma grande quantidade de informação. Por outro lado, apresenta as seguintes desvantagens: só analisa pequenas áreas (alguns mm<sup>2</sup>), são equipamentos muito custosos ( USD 200,000-500,000), precisa de alto vácuo ( $10^{-8}$ - $10^{-11}$  Torr), demora muito tempo para realizar uma análise (30 min- 8 horas por amostra). Além disso, a carga na superfície e energia referencial podem ser um problema (ANDRADE, 1985).

Figura 79 – Desenho do XPS.



Fonte: Adaptado de (ANDRADE, 1985)

O espectrômetro é composto por uma câmara de vácuo, uma fonte de raios X, um porta-amostras, um cristal, um espectrômetro de elétrons, um detector de elétrons e um computador, como pode ser observado na Figura 79 (OSPINA, 2011).

Quando um fóton de raios-X interage com um elétron do material a ser analisado no nível superficial (K) da amostra, a energia cinética  $E_K$  do fotoelétron ejetado é relacionada com a energia de ligação do elétron ( $E_B$ ), esse é um parâmetro que define o tipo de elemento em nível atômico, pela seguinte expressão:

$$E_K = h\nu - E_B - E_R - \Phi - \delta E \quad (1)$$

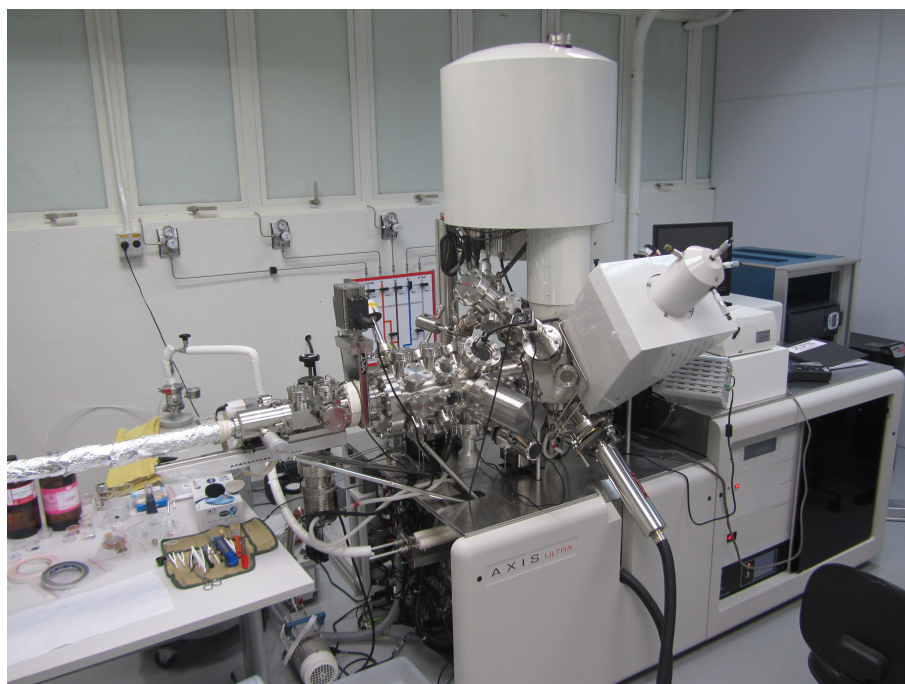
onde  $E_R$  é a *recoil energy* (energia de retrocesso 0,1 - 0,01 eV), que geralmente é ignorado,  $\Phi$  é a função trabalho,  $h\nu$  é a energia do fóton e  $\delta E$  é um termo relacionado à carga eletrostática do elemento (em materiais isolantes) que diminui a energia cinética dos elétrons que saem da amostra. Este efeito é visto como um pequeno deslocamento da posição do pico na escala da energia de ligação da ordem de 0,5 eV. Desta maneira, se  $h\nu$  e  $\Phi$  são conhecidos, e  $E_K$  é determinado experimentalmente, pode-se calcular também  $E_B$  (WATTS, 1994).

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos fotoelétrons da amostra ( $E_B$ ). A intensidade do sinal é proporcional ao número de átomos por volume analisado, o que permite obter informação sobre a composição da superfície (OSPINA, 2011).

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor. Em um espectro de XPS, os picos característicos têm que ser separados do sinal que vem dos elétrons secundários, estes perdem energia por colisões inelásticas antes de serem detectados e analisados, formando um ruído de fundo. Como dito anteriormente, uma das grandes vantagens do XPS é a facilidade com que resultados quantitativos podem ser obtidos. Isso é feito pela determinação das áreas sob os picos fotoelétricos e aplicando os fatores de sensibilidade determinados previamente (NASCENTE, 2008).

O equipamento utilizado neste trabalho para obter os espectros XPS das amostras foi o AXIS ULTRA, KRATOS, MANCHESTER, GB (XPS), pertencente à *The Leibniz Institute for Plasma Science and Technology (INP Greifswald)*, em Greifswald, Alemanha, semelhante ao da Figura 80.

Figura 80 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.



Fonte: Produção do próprio autor