

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

Diagnósticos de plasmas de dietilenoglicol dimetil-eter (DIGLIME), 2-metil-2-oxazolina (OXAZOLINA) e da mistura de etilenodiamina com acetileno (EDA e C_2H_2): deposição polimérica

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

Diagnósticos de plasmas de dietilenoglicol dimetil-eter (DIGLIME), 2-metil-2-oxazolina (OXAZOLINA) e da mistura de etilenodiamina com acetileno (EDA e C₂H₂): deposição polimérica

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

M838d Moreira Júnior, Pedro William Paiva
Diagnósticos de plasmas de dietilenoglicol dimetil eter (DIGLIME), 2
metil 2 oxazolona (OXAZOLINA) e da mistura de etilenodiamina com
acetileno (EDA e C₂H₂): deposição polimérica / Pedro William Paiva
Moreira Júnior – Guaratinguetá, 2019
217 f. : il.
Bibliografia: f. 209-215

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2019.
Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

1. Plasma. 2. Espectroscopia de infravermelho. 3. Polimerização.
I Título.

CDU 543.422.3-74(043)

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. Ivonete Ávila
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA:



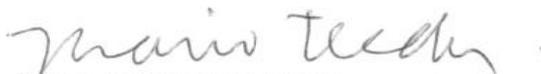
Prof. Dr. ROGERIO PINTO MOTA
Orientador / UNESP-FEG



Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV
UNESP/FEG



Prof. Dr. ELSON DE CAMPOS
EEAR



Prof. Dr. MARIO UEDA
INPE/SJC



Prof. Dr. RODRIGO SAVIO PESSOA
ITA

Julho de 2019

DADOS CURRICULARES

PEDRO WILLIAM PAIVA MOREIRA JÚNIOR

NASCIMENTO	28.06.1989 – Caconde / SP
FILIAÇÃO	Pedro William Paiva Moreira Maria Izabel Caldas Paiva Moreira
2008/2012	Curso de Graduação Física Bacharelado – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Guaratinguetá
2013/2015	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na área de Materiais, nível Mestrado, na Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá
2015/2019	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na área de Materiais, nível Doutorado, na Universidade Estadual Paulista – Campus de Guaratinguetá

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao *Prof. Dr. Rogério Pinto Mota* que durante anos vem me transmitindo todo o conhecimento necessário para a realização desta pesquisa. Também sou grato a todos os momentos de amizade e companheirismo, sempre trazendo novas perspectivas não somente sobre a vida acadêmica como também pessoal.

Ao *Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda*, por todo conhecimento teórico e técnico, além de uma amizade que vem desde o primeiro contato com minha vida acadêmica.

A todos que participam do grupo de plasmas da faculdade, em especial aos professores *Milton Kayama, Maurício Algatti e Konstantin Kostov*, por fornecerem conselhos e dicas que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

A *Felipe, Taiana, Eliseu, Alonso e Daniela*, pois sem eles, o laboratório seria somente um local onde ficam os equipamentos de pesquisa.

Aos meus pais *Maria e Pedro*, que me depositam fé e confiança para que eu sempre continue pesquisando.

Ao técnico *Galhardo*, que além de horas de conversa, sempre esteve pronto a ajudar com toda a excelência e precisão.

À minha companheira *Pâmela*, que me acompanhou durante metade desta jornada, sempre me aguentando e me apoiando mesmo nos momentos mais difíceis, fazendo com que muitas vezes eu me encontrasse em meio a toda desordem que constitui a vida humana.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Brasil (CAPES) - código de financiamento 001

“Podem te abster dos teus bens, da tua casa e até mesmo te distanciar dos teus amores, mas jamais vão lhe privar do próprio conhecimento.”

O autor.

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de polímeros a partir da técnica de polimerização a plasma dos monômeros dietilenoglicol dimetil-eter (diglime), 2-metil-2-oxazolina (oxazolina) e da mistura de etilenodiamina (EDA) e o gás acetileno (C_2H_2), obtidos em baixa pressão. Esses materiais podem possuir um conjunto de características que são necessárias para aplicações na área da biomedicina. Os plasmas foram analisados por meio das técnicas de sonda de Langmuir (LP) e de espectroscopia ótica de emissão (OES). A caracterização dos polímeros foi realizada por meio das técnicas de medidas de ângulo de contato e energia de superfície (AC e ES), microscopia de força atômica (AFM), microscopia confocal (MC) e espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR). As características dos plasmas foram correlacionadas às propriedades dos polímeros a fim de se obter informações sobre os processos de polimerização, objetivando que o processo de produção de materiais com características desejáveis seja feito de forma controlada. Foram observadas temperaturas eletrônicas de elétrons frios entre 0,2 e 1,6 eV, e as densidades de plasmas foram da ordem de 10^{15} m^{-3} . O comportamento da temperatura eletrônica em função da pressão de operação e da potência aplicada aos plasmas foi relacionado à produção de espécies CH, CO e H_α em plasmas de diglime, CH, CN, CO e NH em plasmas de 2-metil-2-oxazolina e CH, CN e NH em plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 . A participação dessas espécies nos processos de polimerização foi investigada por meio de observações das rugosidades médias das superfícies dos filmes finos, das ligações químicas observadas por FTIR e da taxa de deposição, revelando que as espécies CO, nos plasmas de diglime, e CN, nos plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , eram responsáveis pela produção de grupos voláteis tanto na superfície dos filmes quanto em suspensão, diminuindo então suas participações nos processos de deposição. Não foram observadas características que revelassem os mesmos comportamentos no processo de polimerização do monômero 2-metil-2-oxazolina. Ao invés disso, elevadas taxas de deposição, decréscimos relativos de anéis fechados de oxazolina na estrutura dos polímeros e pelo menos três tipos de ligação contendo átomos de oxigênio foram observados, revelando que o processo a plasma foi capaz de promover, de forma efetiva, a abertura dos anéis das moléculas do monômero, e consecutivas fragmentações. Todos os polímeros apresentaram caráter hidrofílico, relacionado tanto a presença de grupos polares nos filmes, quanto ao nível de entrelaçamento das cadeias. Para os polímeros produzidos a plasmas de 2-metil-2-oxazolina, observou-se uma alta concentração de grupos polares que foram responsáveis por ângulos de contato próximos de 10° e a concentração de grupos

nitrogenados (aminas) em polímeros produzidos a plasmas da mistura de EDA e C₂H₂, estiveram intimamente relacionados ao comportamento do ângulo de contato. Polímeros mais ricos em grupos aminas foram obtidos em condições em que a concentração de espécies CN nos plasma da mistura de EDA e C₂H₂ era menor. Os filmes ricos em grupos nitrogenados, produzidos através de plasmas da mistura de EDA e C₂H₂, apresentaram baixa solubilidade em água.

PALAVRAS-CHAVE: Plasma. Dietilenoglicol dimetil-eter. 2-metil-2-oxazolina. Etilenodiamina. Espectroscopia ótica de emissão. Sonda de Langmuir. Ângulo de contato e energia de superfície. Microscopia de força atômica. Microscopia confocal. Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier. Processos de polimerização.

ABSTRACT

Plasma polymers obtained by plasma polymerization of diethyleneglycol dimethyl-ether (diglyme), 2-methyl-2-oxazoline (oxazoline) and the mixture of ethylenediamine (EDA) with acetylene (C_2H_2) were produced in low pressure conditions. These materials might have a set of essential properties to biomedical applications. The plasmas were analyzed by Langmuir probe technique (LP) and optical emission spectroscopy (OES) techniques. Polymer characterization was performed by contact angle and surface energy analysis (AC and ES), atomic force microscopy (AFM), confocal microscopy (MC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In order to obtain details of polymerization process, plasma characteristics were correlated to polymers properties in order to control the production of materials with desired characteristics. The cold electron temperatures were observed between 0.2 and 1.6 eV and the plasmas densities about 10^{-15} m^{-3} . The electronic temperature behavior was analyzed as a function of operating pressure and applied power. This behavior was linked to production of CH, CO and H_α species in diglyme plasmas, CH, CN, CO and NH in 2-methyl-2-oxazoline plasmas and CN, CH and NH species in plasmas of EDA and C_2H_2 mixture. The mean roughness investigation, the bonds observed by FTIR technique and the deposition rates revealed the role of these species on polymerization processes. The CO species in diglyme plasmas and CN species in plasmas of EDA and C_2H_2 mixture were responsible for production of volatile groups both in the growing polymers surface and in suspension. In the plasma polymerization process of 2-methyl-2-oxazoline this feature was not observed. On the contrary, high deposition rates, decreasing of closed oxazoline rings amount in plasma polymers and at least three kinds of oxygen bonds were observed, showing that the plasma polymerization process was able to perform the ring opening process and fragmentation of monomer molecules. The cross-link structures and amount of polar groups on the plasma polymers surface were assigned to the thin films hydrophilic character. High concentrations of polar groups in 2-methyl-2-oxazoline plasma polymers were responsible to low contact angle values, around 10° , and the amount of nitrogen groups (amines) in plasmas polymers of EDA and C_2H_2 mixture were closely related to contact angle behavior. Plasma polymers with higher amounts of amine groups were obtained under conditions in which low CN concentrations was observed on plasmas of EDA and C_2H_2 mixture. The nitrogen-rich films, produced by plasma polymerization of EDA and C_2H_2 mixture, presented low solubility in water.

KEYWORDS: Plasma. Diethyleneglycol dimethyl-ether. 2-methyl-2-oxazoline. Ethylenediamine. Optical emission spectroscopy. Langmuir probe. Contact angle and Surface Energy. Atomic force microscopy. Confocal microscopy. Fourier transform infrared spectroscopy. Polymerization processes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Queda de potencial entre o plasma e uma parede devido à presença da bainha	37
Figura 2 – Densidade de íons e elétrons tanto na região do plasma quanto na bainha.....	39
Figura 3 – Queda de potencial desde o centro do plasma, passando pela pré-bainha e bainha, até chegar à parede em contato com o plasma.....	39
Figura 4 – Densidade de íons e elétrons no centro do plasma, pré-bainha e bainha	40
Figura 5 – Queda de potencial em duas bainhas com diferentes configurações devido à diferença de potencial aplicada a dois eletrodos em contato com o plasma. Mesmo fluxo de íons nos dois eletrodos, mas diferente para os elétrons.....	40
Figura 6 – Geometrias mais comuns de sondas de Langmuir. A - cilíndrica, B - esférica e C - plana. 1 - corpo condutor da sonda e 2 - material isolante.....	46
Figura 7 – Circuito simplificado de sondas de Langmuir.	46
Figura 8 – Curva característica $I(V_p)$ de sondas de Langmuir.....	47
Figura 9 – Obtenção do valor da corrente de saturação iônica (I_{is}).....	54
Figura 10 – Curvas $\ln(I_e)$ vs. V_p obtidas com diferentes valores de I_{is}	55
Figura 11 – Curva característica obtida em plasmas gerados por fonte RF	56
Figura 12 – Método utilizado para encontrar a corrente iônica em $V_p = V_f$	58
Figura 13 – Deslocamentos da curva característica da sonda de Langmuir devido a flutuações no potencial de plasma.	60
Figura 14 – Simulação de curvas características para descargas de hélio distorcidas devido a efeitos da amplitude de oscilação RF.	61
Figura 15 – Sonda de ângulo reto projetada para operar em plasmas de RF a 27 MHz	62
Figura 16 – Função de distribuição de energia dos elétrons (EEDF) Maxwelliana. ϵ_{diss} = limiar de energia para que ocorra a dissociação, ϵ_{iz} = limiar de energia para que ocorra a ionização.....	63
Figura 17 – Função de probabilidade de energia dos elétrons (EEDF) para plasmas de argônio operados por RF a 13,56 MHz, nas pressões de 0,03 Torr e 0,3 Torr.....	64
Figura 18 – Curva característica da sonda de Langmuir para plasmas bi-Maxwellianos	65
Figura 19 – Esquema básico para aquisição da emissão ótica do plasma	67
Figura 20 – Exemplo de bandas típicas devido à emissão ótica molecular.....	70

Figura 21 – Estados de energia para moléculas (a) e átomos (b) (simplificado) e transição eletrônica de estado excitado para um de menor energia com liberação de um fóton no átomo.	71
Figura 22 – Seções de choque para emissão de um fóton de comprimento de onda λ (para A) e λ' (para T) em função da velocidade dos elétrons. Também está representada a forma típica do integrando da equação (38) ($v^3 f_e(v)$).	74
Figura 23 – Representação de uma gota sobre uma superfície sólida.	77
Figura 24 – Forças atuando em moléculas no interior e na superfície de um material (líquido).	78
Figura 25 – Ângulo de contato e tensões interfaciais.	79
Figura 26 – Modos de vibração molecular.	83
Figura 27 – Diagrama de blocos do reator.	87
Figura 28 – Fotografia do sistema experimental, frente.	87
Figura 29 – Fotografia do sistema experimental, parte traseira onde pode ser observada a sonda de Langmuir acoplada à câmara do reator.	88
Figura 30 – Esquema da sonda de Langmuir projetada para realizar medidas em plasmas polimerizantes.	90
Figura 31 – Foto da sonda onde seus componentes podem ser vistos em detalhes.	90
Figura 32 – Corpo da sonda de Langmuir.	91
Figura 33 – Parte traseira da sonda sem o revestimento de alumínio.	91
Figura 34 – Ponta da sonda de Langmuir.	92
Figura 35 – Espectrômetro Avantes modelo AvaSpec-ULS2048X64.	94
Figura 36 – Espectrômetro Horiba modelo MicroHR como câmera CCD Syncerity acoplada à parte traseira.	95
Figura 37 – Fórmula estrutural do dietilenoglicol dimetil-eter (diglime).	97
Figura 38 – Estrutura repetitiva do polímero PEO e possível estrutura de polímeros a plasma de diglime.	98
Figura 39 – Fórmula estrutural da molécula de 2-metil-2-oxazolina.	99
Figura 40 – Estrutura repetitiva do polímero Poly(2-oxazoline).	99
Figura 41 – Possível representação da estrutura do polímero a plasma de oxazolina.	100
Figura 42 – Fórmula estrutural da etilenodiamina (EDA).	102
Figura 43 – Estrutura repetitiva do polímero polietilenoimina.	102
Figura 44 – Fotografia do goniômetro (à direita), e do sistema de aquisição de dados (PC) à esquerda.	104

Figura 45 – Esquema básico de um espectrômetro infravermelho que opera por transformada de Fourier.	106
Figura 46 – Amostra em contato com cristal ATR.....	107
Figura 47 – Fotografia do sistema contendo o espectrômetro FT-IR e a aquisição de dados.....	107
Figura 48 – Esquema básico do microscópio AFM.	109
Figura 49 – Foto do microscópio Shimadzu modelo SPM 9600 e seus componentes.....	110
Figura 50 – Esquema de funcionamento de um microscópio confocal.....	111
Figura 51 – Perfil de degrau criado nas amostras para a obtenção da espessura dos filmes através da microscopia confocal.....	112
Figura 52 – Microscópio confocal Leica DCM 3D e seus componentes.....	113
Figura 53 – Leitura do osciloscópio sobre a resistência do circuito da sonda de Langmuir. Realizada para descargas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.....	114
Figura 54 – Corrente coletada pela sonda de Langmuir em função do potencial aplicado à sonda e interpolação dos pontos experimentais. Realizada para descargas da mistura EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.....	115
Figura 55 – Curva característica da sonda de Langmuir I vs. V_p e reta tangente à corrente de saturação iônica para encontrar o valor do potencial flutuante (V_f) e da corrente de saturação iônica (I_{isat}). Realizada para descargas da mistura EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.	116
Figura 56 – Curvas I_e vs. V_p (escala vertical esquerda) e $\ln I_e $ vs V_p (escala vertical direita) e obtenção de T_e . Realizada para descargas da mistura EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.	117
Figura 57 – Curva $\ln I_{ec} $ vs V_p e obtenção de T_{ec} . Realizada para descargas da mistura EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.....	118
Figura 58 – Curvas I_e vs. V_p (escala vertical esquerda) e $\ln I_e $ vs V_p (escala vertical direita) e obtenção de T_{eh} e $I_{eh, s}$. Realizada para descargas da mistura EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.	118
Figura 59 – Método para a obtenção do potencial de plasma através da segunda derivada da corrente eletrônica em função do potencial. Realizada para descargas da mistura de EDA e	

C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.....	120
Figura 60 – Curva $I^{4/3}$ vs. V_p para a obtenção da corrente iônica (I_i) quando $V_p = V_f$. Realizada para descargas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.....	121
Figura 61 – Curva obtida através da equação (34) descrita na seção 3, para a obtenção de n_0 utilizando os valores de V_s , $T_{ec, ap}$ e V_f obtidos anteriormente. Realizada para descargas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.....	122
Figura 62 – Evolução da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios, $T_{ec,ap}$ (a) e temperatura de elétrons quentes T_{eh} (b) em função da potência aplicada ao plasma para as condições de 160 e 200 mTorr. Monômero: Diglime.	124
Figura 63 – Espectro ótico típico de descargas de diglime obtido a 160 mTorr de pressão de operação e 20 W de potência aplicada.....	127
Figura 64 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Pressão de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b). Monômero: Diglime.....	128
Figura 65 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Pressão de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b). Monômero: Diglime.....	128
Figura 66 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 5 W (a) e 10 W (b). Monômero: Diglime.....	130
Figura 67 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 15 W (a) e 20 W (b). Monômero: Diglime.....	130
Figura 68 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 25 W. Monômero: Diglime.	131
Figura 69 – Ângulo de contato com a água (escala vertical esquerda) e energia de superfície (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas de diglime em função da potência aplicada. Pressão de operação de 80 mTorr (a) e 200 mTorr (b).	132
Figura 70 – Imagens AFM de filmes finos produzidos a partir de descargas de diglime para as condições de pressão de operação de 80 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 25 W.	135

Figura 71 – Rugosidade média de filmes finos produzidos a partir de descargas de diglime para as condições de pressão de operação de 80 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 25 W.	135
Figura 72 – Imagem 3D do perfil degrau criado em amostra de vidro recoberta com filme a plasma de diglime depositado a 200 mTorr de pressão e 25 W de potência.	137
Figura 73 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a partir de plasmas de diglime, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma. Pressões de operação de 80 mTorr (a) e 200 mTorr (b).	138
Figura 74 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de diglime, operando a pressões de 80 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionas com escala <i>offset</i>	139
Figura 75 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de diglime, operando a pressões de 200 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionas com escala <i>offset</i>	140
Figura 76 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, da razão entre as absorções integradas das ligações C-O e C-H, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de diglime, para pressões de operação de 80 mTorr (a) e 200 mTorr (b).	142
Figura 77 – Evolução da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios, $T_{ec,ap}$ (a) e temperatura de elétrons quentes T_{eh} (b) em função da potência aplicada ao plasma para as condições de 160 e 200 mTorr. Monômero: 2-metil-2-oxazolina.	144
Figura 78 – Espectro ótico típico de descargas de 2-metil-2-oxazolina obtido a 160 mTorr de pressão de operação e 20 W de potência aplicada.	146
Figura 79 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Pressão de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b). Monômero: 2-metil-2-oxazolina.	147
Figura 80 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Pressão de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b). Monômero: 2-metil-2-oxazolina.	148
Figura 81 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Potência aplicada de 5 W (a) e 10 W (b). Monômero: 2-metil-2-oxazolina.	149

Figura 82 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Potência aplicada de 15 W (a) e 20 W (b). Monômero: 2-metil-2-oxazolina.	150
Figura 83 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Potência aplicada de 25 W. Monômero: 2-metil-2-oxazolina.	150
Figura 84 – Ângulo de contato (escala vertical esquerda) e energia de superfície (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina em função da potência aplicada. Pressão de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b).	152
Figura 85 – Ângulo de contato (escala vertical esquerda) e energia de superfície (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina em função da potência aplicada. Pressão de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b).	153
Figura 86 – Rugosidade média de filmes finos produzidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina para as condições de pressão de operação de 80 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 25 W.	155
Figura 87 – Imagens AFM de filmes finos produzidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina para as condições de pressão de operação de 80 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 25 W.	155
Figura 88 – Imagem 3D do perfil degrau criado em amostra de vidro recoberta com filme a plasma de 2-metil-2-oxazolina depositado a 200 mTorr de pressão e 25 W de potência.	157
Figura 89 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma. Pressões de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b).	158
Figura 90 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a plasmas de 2-metil-2-oxazolina, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma. Pressões de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b). ..	158
Figura 91 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, operando a pressões de 80 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionas com escala <i>offset</i>	160
Figura 92 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, operando a pressões de 120 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionas com escala <i>offset</i>	161

Figura 93 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, operando a pressões de 160 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionados com escala <i>offset</i>	161
Figura 94 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, operando a pressões de 200 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionados com escala <i>offset</i>	162
Figura 95 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, para pressões de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b).....	164
Figura 96 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, para pressões de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b).....	165
Figura 97 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, para potências aplicadas de 5 W (a) e 10 W (b).....	167
Figura 98 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, para potências aplicadas de 15 W (a) e 20 W (b).....	167
Figura 99 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, para potência aplicada de 25 W.	168
Figura 100 – Fotografia de uma amostra contendo filme fino produzido a plasmas de etilenodiamina, parcialmente removido por um cotonete na região onde foram depositadas gotas de 2 µl.....	171
Figura 101 – Gotas de 18 µl depositadas sobre amostras de filmes finos depositados a partir de plasmas de etilenodiamina.	172

Figura 102 – Evolução da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios, $T_{ec,ap}$ (a) e temperatura de elétrons quentes T_{eh} (b) em função da potência aplicada ao plasma para as condições de 150 e 200 mTorr. Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressões parciais.	175
Figura 103 – Espectro ótico típico de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , uma proporção de 3:7 em pressões parciais, obtido a 150 mTorr de pressão de operação e 20 W de potência aplicada.	177
Figura 104 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Pressão de operação de 100 mTorr (a) e 150 mTorr (b). Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.	178
Figura 105 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Pressão de operação de 200 mTorr. Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.	178
Figura 106 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 5 W (a) e 10 W (b). Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.	180
Figura 107 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 15 W (a) e 20 W (b). Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.	181
Figura 108 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 25 W (a) e 30 W (b). Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.	181
Figura 109 – Ângulo de contato (escala vertical esquerda) e energia de adesão (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, em função da potência aplicada. Pressão de operação de 100 mTorr (a) e 150 mTorr (b).	183

Figura 110 – Ângulo de contato (escala vertical esquerda) e energia de adesão (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, em função da potência aplicada. Pressão de operação de 200 mTorr.....	184
Figura 111 – Rugosidade média de filmes finos produzidos a partir de descargas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para as condições de pressão de operação de 100 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 30 W.....	186
Figura 112 – Imagens AFM de filmes finos produzidos a partir de descargas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ em uma proporção de 3:7 em pressões parciais, para as condições de pressão de operação de 100 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 30 W.....	186
Figura 113 – Imagem 3D do perfil degrau criado em amostra de vidro recoberta com filme a plasma da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressões parciais, depositado a 200 mTorr de pressão e 25 W de potência.	188
Figura 114 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma. Pressões de operação de 100 mTorr (a) e 150 mTorr (b).	189
Figura 115 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma. Pressão de operação de 200 mTorr.....	189
Figura 116 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, operando a pressões de total de 100 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionas com escala <i>offset</i>	193
Figura 117 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, operando a pressões de total de 150 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionas com escala <i>offset</i>	193
Figura 118 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, operando a pressões de total de 200 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionas com escala <i>offset</i>	194
Figura 119 – Principais processos de oxidação.....	196

Figura 120 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para pressões totais de operação de 100 mTorr (a) e 150 mTorr (b).	197
Figura 121 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para pressão total de operação de 200 mTorr.	197
Figura 122 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para potências aplicadas de 5 W (a) e 10 W (b).	199
Figura 123 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para potências aplicadas de 15 W (a) e 20 W (b).	199
Figura 124 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂ , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para potências aplicadas de 25 W (a) e 30 W (b).	200

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais regimes e sub-regimes de operação de sondas de Langmuir para o caso de plasmas fracamente ionizados e sem a presença de campos magnéticos aplicados ao plasma.	52
Tabela 2 – Faixa de valores típicos de separação energética entre transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais.	72
Tabela 3 – Principais emissões observadas em plasmas de diglime.	127
Tabela 4 – Principais ligações observadas por FTIR nos filmes produzidos a partir de descargas diglime.	140
Tabela 5 – Principais emissões observadas em plasmas de 2-metil-2-oxazolina.	146
Tabela 6 – Principais ligações observadas por FTIR nos filmes produzidos a partir de descargas 2-metil-2-oxazolina.	163
Tabela 7 – Principais emissões observadas em plasmas da mistura de EDA e C ₂ H ₂	177
Tabela 8 – Principais ligações observadas por FTIR nos filmes produzidos a partir de descargas da mistura de EDA e C ₂ H ₂	192

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABR	Allen, Boyd e Reynolds
AFM	Microscopia de Força Atômica
ATR	Attenuated Total Reflection
BRL	Bernstein, Rabinowitz e Laframboise
CA	Ângulo de Contato
CCD	Charge-Coupled Detector
DIGLIME	Dietilenoglicol dimetil-eter
EDA	Etilenodiamina
EEDF	Função de Distribuição de Energia dos Elétrons
FTIR	Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier
LAS	Espectroscopia de Absorção a Laser
LP	Sonda de Langmuir
MC	Microscopia Confocal
MS	Espectrometria de Massa
OES	Espectroscopia Ótica de Emissão
OML	Orbital-Motion-Limited
OXAZOLINA	2-metil-2-oxazolina
PEG	Polietileno glicol
PEO	Polietileno óxido
RF	Radiofrequência
SE	Energia de Superfície

LISTA DE SÍMBOLOS

Π_S	Pressão de espalhamento
A_S	Área da baina
D_ε	Coefficiente de difusão dos elétrons
\vec{E}	Campo elétrico
I_e	Corrente eletrônica
I_{es}	Corrente de saturação eletrônica
I_{is}	Corrente de saturação iônica
I_λ	Intensidade de emissão ótica integrada sobre o comprimento da linha de emissão
Q_{A^*}	Rendimento quântico para a emissão de um fóton a partir do relaxamento do estado excitado A^*
Q_{T^*}	Rendimento quântico para a emissão de um fóton a partir do relaxamento do estado excitado T^*
R_p	Raio da sonda de Langmuir
T_e	Temperatura eletrônica
T_{ec}	Temperatura eletrônica de elétrons frios
T_{eh}	Temperatura eletrônica de elétrons quentes
$T_{ec,ap}$	Temperatura eletrônica aparente de elétrons frios
$T_{e,eff}$	Temperatura eletrônica efetiva
T_{eV}	Temperatura eletrônica em elétron-volts
T_i	Temperatura iônica
V_f	Potencial flutuante
V_p	Potencial de plasma
V_s	Potencial de plasma
V_w	Potencial da parede
W_a	Trabalho de adesão
b_λ	Branching ratio
c_s	Velocidade acústica dos íons (velocidade de Bohm)
$f_e(v)$	Função de distribuição de energia dos elétrons
$k_D(\lambda)$	Constante de resposta do fotodetector para o comprimento de onda λ
$k_D(\lambda')$	Constante de resposta do fotodetector para o comprimento de onda λ'
m_i	Massa do íon
n_0	Densidade do plasma na região não perturbada pela sonda
n_A	Densidade de uma espécie A no plasma
n_T	Concentração de um gás inerte (actinômetro) T no plasma
n_e	Densidade de elétrons
n_{ec}	Densidade de elétrons frios
n_{eh}	Densidade de elétrons quentes
n_i	Densidade de íons
p_0	Pressão de equilíbrio do vapor
t_ε	Tempo de relaxação energética
\bar{v}	Velocidade média dos elétrons
v_{lim}	Velocidade mínima limiar para que a colisão eletrônica promova a excitação
γ_{LV}	Tensão interfacial líquido/vapor
γ_S	Energia livre de superfície do sólido no vácuo
γ_{SL}	Tensão interfacial sólido/líquido

γ_{SV}	Tensão interfacial sólido/vapor
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
λ_D	Comprimento de Debye
λ_e	Livre caminho médio dos elétrons
λ_ϵ	Comprimento de relaxação energética dos elétrons
ν^*	Frequência com que elétrons colidem inelásticamente com átomos ou moléculas
ν_a	Frequência com que elétrons colidem elásticamente com átomos ou moléculas
ν_{ee}	Frequência de colisão elétron-elétron
$\sigma_{\lambda'T}(v)$	Seção de choque para a emissão de um fóton de comprimento de onda λ' devido a excitação da espécie T por impacto eletrônico
$\sigma_{\lambda A}(v)$	Seção de choque para a emissão de um fóton de comprimento de onda λ devido a excitação da espécie A por impacto eletrônico
τ_{en}	Período entre duas colisões consecutivas de elétrons com espécies neutras
ω_p	Frequência de plasma
h	Espessura da bainha
L	Comprimento da sonda de Langmuir
\mathcal{L}	Escala de inomogeneidade do plasma
S	Coefficiente do espalhamento
Γ	Concentração superficial do vapor adsorvido
A	Área da sonda de Langmuir
C	Capacitância do circuito da sonda de Langmuir
G	Energia de superfície
I	Corrente na sonda de Langmuir
L	Dimensão característica do onde o plasma é criado
L_p	Comprimento da sonda de Langmuir
M	Massa do íon
R	Resistência do circuito da sonda de Langmuir
T	Temperatura
V	Potencial elétrico
d	Dimensão característica da sonda de Langmuir
e	Carga elementar
$f(v)$	Distribuição maxwelliana de velocidades
k	Constante de Boltzman
m	Massa dos átomos ou moléculas
n	Densidade do plasma
p	Pressão local do vapor
v	Velocidade dos elétrons
ϵ	Permissividade elétrica do meio
θ	Ângulo de contato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
2	O MEIO PLASMA	31
2.1	A BAINHA	37
2.2	O LIVRE CAMINHO MÉDIO E PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO	42
3	ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE SONDAS DE LANGMUIR	45
3.1	LIVRE CAMINHO MÉDIO DOS ELÉTRONS.....	49
3.2	COMPRIMENTO DE RELAXAÇÃO ENERGÉTICA DOS ELÉTRONS.....	49
3.3	DIMENSÃO CARACTERÍSTICA DA SONDA.....	50
3.4	ESPESSURA DA BAINHA	51
3.5	SONDAS DE LANGMUIR EM PLASMAS EXCITADOS POR RADIOFREQUÊNCIA (RF).....	60
3.6	ANÁLISE DE PLASMAS NÃO-MAXWELLIANOS E BI-MAXWELLIANOS.....	63
4	ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE ESPECTROSCOPIA ÓTICA DE EMISSÃO	67
4.1	O MÉTODO ACTINOMÉTRICO	72
5	ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE	77
6	ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	82
7	METODOLOGIA	85
7.1	O SISTEMA EXPERIMENTAL	85
7.2	MONÔMEROS E GASES	97
7.3	MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE.....	104
7.4	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	106
7.5	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	108
7.6	MICROSCOPIA CONFOCAL.....	111
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES	114
8.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE AS MEDIDAS COM SONDA DE LANGMUIR.....	114

8.2	RESULTADOS OBTIDOS PARA O MONÔMERO DIETILENOGLICOL DIMETIL-ETER (DIGLIME)	124
8.2.1	Diagnósticos de plasma: Diglime	124
8.2.1.1	Medidas de temperatura eletrônica com sonda de Langmuir	124
8.2.1.2	Espectroscopia ótica de emissão	127
8.2.2	Caracterização de filmes finos e superfícies: Diglime	132
8.2.2.1	Ângulo de contato e energia de superfície	132
8.2.2.2	Microscopia de força atômica	134
8.2.2.3	Microscopia confocal	137
8.2.2.4	Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier	139
8.3	RESULTADOS OBTIDOS PARA O MONÔMERO 2-METIL-2-OXAZOLINA (OXAZOLINA)	143
8.3.1	Diagnósticos de plasma: Oxazolina	143
8.3.1.1	Medidas de temperatura eletrônica com sonda de Langmuir	143
8.3.1.2	Espectroscopia ótica de emissão	146
8.3.2	Caracterização de filmes finos e superfícies: Oxazolina	152
8.3.2.1	Ângulo de contato e energia de superfície	152
8.3.2.2	Microscopia de força atômica	155
8.3.2.3	Microscopia confocal	157
8.3.2.4	Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier	160
8.4	RESULTADOS OBTIDOS PARA A MISTURA DE ETILENODIAMINA E ACETILENO (EDA E C ₂ H ₂).....	170
8.4.1	Considerações sobre a mistura do monômero etilenodiamina (EDA) e o gás acetileno (C₂H₂).....	170
8.4.2	Diagnósticos de plasma: mistura de EDA e C₂H₂	174
8.4.2.1	Medidas de temperatura eletrônica com sonda de Langmuir	174
8.4.2.2	Espectroscopia ótica de emissão	177
8.4.3	Caracterização de filmes finos e superfícies: mistura de EDA e C₂H₂	183
8.4.3.1	Ângulo de contato e energia de adesão	183
8.4.3.2	Microscopia de força atômica	186
8.4.3.3	Microscopia confocal	188
8.4.3.4	Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier	191

9	CONCLUSÕES	202
	TRABALHOS FUTUROS	208
	REFERÊNCIAS	209

1 INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas de processamento de materiais a plasma, as envolvidas na produção de materiais de natureza orgânica são conhecidas há mais de 4 décadas. Os plasmas envolvidos nessa técnica são denominados como plasmas polimerizantes e a técnica é chamada polimerização a plasma (YASUDA, 1985; BIEDERMAN; SLAVINSKA; STUNDZIA, 1997; ALBREAD; SHIMPT, 1994; d'AGOSTINO, 1990). Os materiais produzidos por esta técnica já são utilizados em diversas indústrias tais como: mecânicas, elétricas, óticas, eletrônica, de revestimentos, biomédicas entre outras (RATNER, 1993; JOHNSTON; RATNER, 1996; BIEDERMAN, 2004). Na maioria das vezes os materiais obtidos por meio da polimerização a plasma são bastante aderentes aos mais diversos tipos de substratos. Suas estruturas moleculares e composições químicas são fortemente influenciadas pelos parâmetros de deposição como potência aplicada, tensão, frequência de operação, pressão de operação, fluxo de gases ou vapores, etc. (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; FAUCHAIS, 2001; CHEN; CHANG, 2003). Materiais produzidos por polimerização a plasma diferem bastante de materiais obtidos por meio de técnicas de química clássica mesmo que se utilizem precursores idênticos (d'AGOSTINO, 1990). No mínimo as estruturas moleculares se diferenciam nestes dois casos. Isso por que a cinética química do plasma permite que o processo de polimerização produza materiais de cadeias poliméricas altamente entrelaçadas, ramificadas e com superfícies livres de *pin-holes*. Isso faz com que estes materiais sejam pouco ou quase nada solúveis quando expostos a meios muito ácidos ou básicos (d' AGOSTINO, 1990, YASUDA 1985). Apesar dos bons resultados obtidos no desenvolvimento desta categoria de materiais e de suas aplicações, os mecanismos de polimerização a plasma são ainda pouco compreendidos. O fato é que durante a deposição, vários mecanismos ocorrem no estado de plasma, provenientes de múltiplas reações de fragmentações e recombinações atômicas e moleculares. Plasmas utilizados para processamento de materiais ainda contam com o fato de que geralmente não há o equilíbrio termodinâmico entre os diferentes tipos de espécies nas descargas, o que dificulta na caracterização e compreensão do meio. Portanto, embora o estado de plasma seja bastante complexo e uma vez que as características finais dos materiais processados por ele estão diretamente relacionadas às reações que ocorrem no meio, pequenas contribuições científicas para a compreensão dos processos que ocorrem no meio e durante a deposição representam avanços consideráveis no campo de processamento de materiais a plasma. Assim, o estudo e

compreensão dos processos a plasma é de fundamental importância para a produção e otimização de materiais que possuam um conjunto de características específicas desejadas.

A estratégia adotada nesse trabalho busca correlacionar características dos plasmas, obtidas por meio de diagnósticos de plasmas, com as propriedades dos materiais produzidos por meio destes, visando assim, uma compreensão dos mecanismos de polimerização.

Dentre os diagnósticos de plasma úteis para trabalhos como esse, pode-se destacar: a espectroscopia ótica de emissão (OES), onde a luz proveniente do plasma é analisada e assim caracterizam-se as espécies emissivas do meio (LOCHTE-HOLTGREVEN, 1995; CHEN; CHANG, 2003; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; HIPPLER, 2008; OCHKIN, 2009; AUCIELLO; FLAMM, 1989); a espectrometria de massa (MS), que pode ser usada para analisar tanto espécies neutras como ionizadas através de filtros de massa (atualmente os mais utilizados são do tipo quadrupolo eletrostático) (MONTASER, 1998; HOFFMANN; CHARETTE; STROOBANT, 2000; LEE, 2003; BARKER, 1999; HUDDLESTONE; LEONARD, 1965); a espectroscopia de absorção a laser (LAS), onde um feixe laser na faixa do infravermelho atravessa o volume do plasma sendo absorvido por espécies neutras e a absorção deste é analisada de forma a se obter informações das espécies (BONITZ, 2014; RÖPCKE, 2018; LACKNER 2007, HIPPLER, 2008; OCHKIN, 2009; AUCIELLO; FLAMM, 1989); as sondas de Langmuir (LP), que são capazes de caracterizar eletricamente o plasma, trazendo informações tanto de densidade como de energia de elétrons e íons no plasma (DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002; CHEN; CHANG, 2003; BARTELEGA; KAYAMA, 1996; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005); entre outras. Desta forma, cada uma das técnicas é utilizada para a obtenção de diferentes características do plasma e sem a utilização delas, se torna inviável o estudo de processos de polimerização a plasma. Como é de se observar, as técnicas são complementares e mesmo que não se tenha à disposição todo o aparato experimental para uma análise completa do plasma, a utilização de duas ou mais técnicas, concomitantemente, já é capaz de elucidar diversos processos que ocorrem tanto no plasma quanto na sua interação com as superfícies que o confina. Disponíveis no laboratório em que este trabalho foi realizado, as técnicas de espectroscopia ótica de emissão e análises do plasma com sonda de Langmuir foram utilizadas como diagnóstico.

Existem disponíveis na atualidade, inúmeras técnicas para a caracterização de filmes poliméricos e cada uma delas pode ser aplicada dependendo das características que se deseja

analisar. Neste trabalho foram utilizadas: análise de ângulo de contato e energia de superfície (CA e SE), onde pequenas gotas de líquidos polares e apolares são analisadas quando em contato com a superfície dos polímeros e a forma como se dá a interação entre elas (gota e superfície) pode revelar características estruturais e químicas da superfície polimérica (TEIXEIRA; HONDA, 2003; ADAMSON; GAST, 1997; MARINS; RANGEL, 2010); espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), onde um feixe infravermelho é direcionado sobre a superfície das amostras e parte dele é absorvido pelas ligações químicas do polímero, desta forma, a análise da radiação absorvida é utilizada para identificar as ligações químicas do material (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979; YASUDA, 1978; GORDON; FORD, 1972); microscopia de força atômica (AFM), que é uma técnica onde a interação entre a ponta de prova do microscópio e a superfície se dá através de forças de Van der Waals e assim, permite a análise topográfica da superfície polimérica (MAGONOV; WHANGBO, 1997; BIEDERMAN, 2004; BINNIG; QUATE, 1986; MORITA, 2015); microscopia confocal (MC), onde um arranjo de lentes, laser e espelhos, faz com que o microscópio consiga focalizar em diferentes planos da amostra, gerando assim, por construção computacional, imagens tridimensionais e dessa forma podem-se analisar perfis de degrau criados entre o polímero e seu substrato, obtendo assim, a espessura dos filmes (PAWLEY, 2006; PADDOCK, 2000; ROBINSON, 2001). Com estas técnicas, visa-se compreender como as características dos plasmas influenciam na formação dos polímeros e por fim, revelar alguns mecanismos de polimerização.

Dentre as áreas em que filmes finos produzidos a plasma podem ser aplicados, como as citadas anteriormente, uma que vem ganhando grande visibilidade acadêmica e tecnológica é a de aplicação destes materiais na biomedicina. É de fundamental importância que objetos em contato com o corpo humano, como próteses, válvulas cardíacas, lentes de contato, cateteres, etc., possuam superfícies que não reajam negativamente com o mesmo. Uma vez que filmes finos produzidos a plasmas podem contemplar uma gama de características apropriadas para cada aplicação, aqueles que apresentam alta adesão na maior parte dos tipos de substratos e são, em sua grande maioria, resistentes a meios ácidos e básicos, como os fluidos corporais, são fortes candidatos a serem utilizados como revestimentos de objetos como os anteriormente citados.

Nesse trabalho foram utilizados três monômeros precursores de filmes finos que podem apresentar características biocompatíveis quando produzidos por meio da técnica de polimerização a plasma, cada um deles com características que viabilizam aplicações

específicas na indústria biomédica. São eles, o dielilenoglicol dimetil-eter (DIGLIME), o 2-metil-2-oxazolina (OXAZOLINA) e o etilenodiamina (EDA). O diglime, após a polimerização a plasma, produz um material sólido cujas aplicações na indústria biomédica e de biomateriais tem apresentado resultados que contemplam a biocompatibilidade e a resistência a meios agressivos. Este material pode apresentar estrutura molecular e composição química muito próxima daquelas de polímeros feitos por técnicas químicas convencionais (d'AGOSTINO, 2005; BIEDERMAN, 2004; BIGANSOLLI, 2001) e substituí-los em muitos casos. Polímeros de oxazolina produzidos a plasmas apresentam propriedades de biocompatibilidade, resistência à adesão de proteínas (*bioinert* ou *non-fouling*), não citotoxicidade e alta resistência à degradação em meios biológicos devido a estruturas em sua cadeia semelhantes à estrutura peptídica. Devido a estas propriedades podem ser usados em aplicações biomédicas como em biosensores, *drug-delivery*, recobrimento de próteses e membranas seletivas (KONRADI, 2008; MARTINS, 2015; XIANG, 2013; RAMIASA, 2015; RAMIASA; CAVALLARO; VASILEV, 2015). O monômero EDA é capaz de gerar filmes finos ricos em grupos nitrogenados como aminas e amidas. Uma das principais características destes tipos de materiais é a capacidade de promover a adesão e crescimento de colônias de células humanas sobre sua superfície (GRIESSER, 1994). Na maioria dos casos, polímeros ricos em grupos nitrogenados são hidrofílicos e possuem a característica *non-fouling*. Esse conjunto de características permite que estes materiais sejam aplicados como revestimento de próteses, *drug-delivery* e eletrodos de enzimas (TESTRICH, 2013; BIEDERMAN, 2000; CHOUKOUROV, 2003; RYSSY, 2016).

Neste trabalho buscou-se investigar, separadamente, plasmas obtidos a partir destes três monômeros. Também foram utilizados os gases argônio e acetileno durante os experimentos. A população eletrônica e espécies químicas dos plasmas foram investigadas com a ajuda dos diagnósticos disponíveis no Laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP- Guaratinguetá. Os parâmetros, pressão de operação e potência aplicada ao plasma foram variados para que se pudessem obter informações de como as espécies se comportavam em função destes. Em quase todas as condições em que os plasmas foram produzidos, filmes finos foram depositados sobre diferentes tipos de substratos para que se pudesse analisá-los através das técnicas de caracterização de materiais citadas. Por fim, com os dados obtidos pela caracterização dos filmes finos e as propriedades das descargas, investigadas através dos diagnósticos de plasmas, foram feitas análises que revelaram relações entre o meio plasma e o

material produzido, permitindo assim, que alguns mecanismos de polimerização fossem interpretados.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi compreender como variações dos parâmetros aplicados ao plasma alteram as reações físicas e químicas que ocorrem tanto no meio plasma quanto nas superfícies em contato com ele e de que forma elas influenciam na formação e nas características finais dos filmes finos poliméricos.

2 O MEIO PLASMA

O plasma pode ser entendido como o estado da matéria além do estado gasoso, onde a temperatura é tão alta que elétrons de átomos e moléculas são removidos, configurando-se assim um meio onde existem íons (geralmente positivos) permeados por uma população eletrônica (CHEN; CHANG, 2003; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005).

O plasma é basicamente um meio constituído de elétrons, átomos e ou moléculas ionizados (YASUDA, 1985). Contudo, nem todo meio ionizado pode ser definido como plasma e nem toda a população em seu interior necessariamente precisa estar carregada eletricamente, podendo coexistir radicais livres, átomos e ou moléculas neutros ou excitados (BITTENCOURT, 2004). Plasmas utilizados para processamentos de materiais, tipicamente possuem menos de 1% de todos os átomos ou moléculas ionizados, podendo chegar até 10% em alguns casos, ao passo que plasmas a altas temperaturas, tais como os de pesquisa em fusão nuclear, são quase que totalmente ionizados. Estes plasmas podem ser categorizados entre plasmas frios e quentes, dependendo de suas características (CHEN; CHANG, 2003).

Fluidos ordinários possuem equilíbrio térmico, onde existe uma distribuição maxwelliana de velocidades de seus átomos ou moléculas, dada pela equação (1):

$$f(v) = A \exp^{-\left(\frac{1}{2}mv^2/kT\right)} \quad (1)$$

A é um fator de normalização, k é a constante de Boltzmann, m é a massa dos átomos ou moléculas e T a temperatura. Já em plasmas, diferentes espécies (íons, elétrons e neutros), também consideradas como diferentes fluidos que se interpenetram, podem possuir diferentes temperaturas. Devido a condições específicas dos plasmas, o número de colisões entre as partículas dos fluidos não é suficiente para que ocorra o equilíbrio térmico. Contudo, podem ocorrer colisões entre espécies do mesmo tipo de forma suficiente para que se tenha uma distribuição Maxwelliana de velocidades. Ainda há casos onde plasmas podem ser considerados não-Maxwellianos devido a elevadas temperaturas dos íons, devendo assim ser tratados através de teoria cinética para plasmas.

Para categorizar os plasmas entre frios e quentes deve-se levar em conta a temperatura e a densidade dos íons no meio. Caso a temperatura iônica seja da ordem da temperatura ambiente, denomina-se o plasma como *plasma frio*, caso seja próxima da temperatura eletrônica denomina-se como *plasma quente* (CHEN; CHANG, 2003). No primeiro caso

trata-se de uma situação onde não há equilíbrio termodinâmico, sendo a temperatura eletrônica muito maior que a das outras espécies no meio e geralmente é encontrado em situações em que a densidade das espécies ionizadas no meio é relativamente baixa; no segundo caso, têm-se o equilíbrio termodinâmico dos íons e elétrons, neste caso os plasmas geralmente são encontrados em condições de alta densidade de espécies. Nesse caso, comportamentos que não são muito relevantes para plasmas frios devem ser levados em conta como, por exemplo, fluxo de calor e viscosidade. Para que seja definido como plasma, o meio deve contemplar quatro critérios básicos (CHEN; CHANG, 2003). Para definir esses critérios analisa-se uma das equações de Maxwell para o meio plasma, a equação de Poisson, dada pela equação (2):

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot \varepsilon \vec{E} = e(n_i - n_e) \quad (2)$$

sendo ε a permissividade elétrica do meio (normalmente usa-se a do vácuo ε_0), n_i e n_e são, respectivamente, a densidade de íons e de elétrons, \vec{D} é o vetor deslocamento (ou campo de deslocamento elétrico) e e é a carga elementar. Para o caso onde se tem um campo eletrostático, pode-se escrever o campo em função do potencial elétrico como (equação (3)):

$$\vec{E} = -\nabla V \quad (3)$$

então a equação de Poisson fica:

$$\nabla^2 V = (e/\varepsilon_0)(n_e - n_i) \quad (4)$$

Considerando a variação do potencial em um comprimento L no meio, pode-se fazer a aproximação, em uma dimensão:

$$V/L^2 = (e/\varepsilon_0)(n_e - n_i) \quad (5)$$

Desta forma, se for tomada a razão entre a energia potencial de um elétron e sua energia térmica (tomada através da distribuição maxwelliana como kT_e) têm-se que:

$$\left| \frac{eV}{kT_e} \right| = L^2 \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 kT_e} \right) (n_e - n_i) \quad (6)$$

ou

$$\left| \frac{eV}{kT_e} \right| = \frac{L^2}{\lambda_D^2} \left(1 - \frac{n_i}{n_e} \right) \quad (7)$$

sendo

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (8)$$

conhecido como *comprimento de Debye*. (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; CHEN; CHANG, 2003; BITTENCOURT, 2004)

Para plasmas frios (com baixa densidade de energia), é necessário que os elétrons tenham uma temperatura média de aproximadamente 11.600 K (~1 eV) para que os elétrons da cauda energética da distribuição maxwelliana consigam realizar processos de ionização e além disso, fazer com que esses processos sejam mais frequentes do que processos de recombinação, que faz com que os íons voltem a ser espécies neutras (CHEN; CHANG, 2003). Dessa forma, tem-se que a quantidade $\left| \frac{eV}{kT_e} \right|$ não pode ser muito maior que a unidade, uma vez que, se um potencial muito elevado for aplicado ao plasma, como uma parede carregada ou um fio conectado a um potencial externo, uma nuvem carregada rapidamente se formará em torno deste objeto, blindando-o e assim atenuando a perturbação gerada por esse potencial. Posto isso, pode-se começar a explicar o primeiro critério para que o meio seja considerado um plasma.

Para ilustrar o primeiro critério da existência de um plasma, imagina-se um íon de carga positiva no meio plasma. A carga associada a este íon gera um campo elétrico de simetria esférica que acaba por atrair cargas negativas para suas proximidades, desta forma, os elétrons do meio logo se aproximam do íon, fazendo com que o campo elétrico seja de certa forma blindado. Assim pode-se imaginar uma esfera onde estejam contidas cargas elétricas tanto positivas quanto negativas, mas que de certa forma não interagem com cargas elétricas externas, pois seu campo agora está blindado. O raio desta esfera é exatamente o comprimento de Debye. Caso as dimensões do ambiente onde se pretende criar um plasma forem menores que o comprimento de Debye, não haverá a blindagem elétrica. A existência desta esfera (chamada *esfera de Debye*) permite uma característica fundamental para o plasma, o *comportamento coletivo*. Assim pode-se definir o primeiro critério para a existência do plasma, dado pela equação (9):

$$L \gg \lambda_D \quad (9)$$

L corresponde às dimensões do ambiente onde o plasma é gerado. Assim, o primeiro critério pode ser enunciado como: as dimensões do ambiente onde o plasma se encontra devem ser muito maiores que o comprimento de Debye.

Para que a blindagem elétrica seja eficaz em todas as direções dentro da esfera de Debye é necessário que o número de elétrons dentro dela seja relativamente grande. Assim tem-se o segundo critério para a existência do plasma, conforme a equação (10):

$$n_e \lambda_D^3 \gg 1 \quad (10)$$

Deve-se dar atenção a este critério, pois ele não implica em um desbalanceamento de cargas, ou seja, ele não diz que necessariamente existe somente um íon dentro da esfera de Debye e deve-se levar em conta que os íons podem estar em graus de ionização acima do primeiro grau, por exemplo, duplamente ou triplamente ionizados.

Nota-se da equação (7) que se o primeiro critério for satisfeito ($L \gg \lambda_D$), para que o lado esquerdo da equação continue relativamente pequeno, é necessário que a quantidade entre parênteses seja muito pequena. Para isso é necessário que:

$$n_i \approx n_e \approx n \quad (11)$$

onde n é chamado de densidade do plasma.

Essa condição, conhecida como *quase neutralidade* ou aproximação de plasma é provavelmente a característica mais importante do plasma e é também o terceiro critério para que o meio seja considerado no estado de plasma. De outra forma, pode ser posto que: para que o comportamento coletivo seja sempre respeitado é necessário que não haja desbalanceamento de cargas no meio plasma, ou seja, apesar de ser um meio onde coexistam elétrons e íons, em seu todo apresenta a quase ou total neutralidade.

Ainda com relação à equação (7), caso $L \approx \lambda_D$ a condição de quase neutralidade pode ser violada. Isso acontece quando existem paredes ou objetos próximos ao plasma, como nos gerados em laboratório. Os elétrons, por possuírem mobilidade maior que a dos íons, atingem rapidamente as fronteiras do ambiente, fazendo com que se tornem negativamente carregadas. Desta forma o plasma sempre apresentará um potencial positivo em relação aos contornos que o confina. Como as fronteiras possuem potencial negativo, os elétrons presentes nestas proximidades são repelidos e os íons atraídos, criando-se assim uma região chamada *bainha* que chega a ser da ordem de aproximadamente $5\lambda_D$ (CHEN; CHANG, 2003). Nesta região

tem-se que $n_i > n_e$ e o meio não pode ser mais considerado como plasma, pois não obedece a quase neutralidade. A condição de existência da bainha é um reflexo direto do primeiro critério para definição de plasma, o que mostra que, sem a existência dela, o plasma não pode coexistir com suas fronteiras.

A região da bainha tem papel fundamental quando se trata de processamento de materiais a plasma, uma vez que a interação entre o plasma e o material se dá nesta região. Desta forma, bainhas serão melhores discutidas na seção 2.1.

Para que a esfera de Debye seja autossustentável é necessário que exista um movimento relativo entre as cargas, de forma que os elétrons não se recombinem com os íons. Assim, mesmo que o comportamento coletivo seja uma característica fundamental do plasma, campos externos aplicados a ele podem alterar a configuração de distribuição espacial das cargas elétricas dentro da esfera de Debye. Estas por sua vez, tendem a restituir a configuração de blindagem. Sendo assim, pode-se imaginar a seguinte situação para a definição desse movimento relativo: supondo que um campo elétrico externo seja aplicado ao plasma, ele fará com que as cargas negativas se desloquem em sentido oposto ao deslocamento das cargas positivas. Forma-se assim, momentaneamente, uma redistribuição de cargas na esfera de Debye (um dipolo induzido). Se o campo elétrico externo for subitamente desligado, as cargas positivas e negativas irão se atrair umas em direção às outras, entretanto, se as cargas negativas são elétrons e as positivas, íons, estas últimas possuem massa consideravelmente maior, ou seja, basicamente, para um observador externo, as cargas positivas ficam praticamente paradas enquanto os elétrons são acelerados em sua direção. Entretanto, ao atingirem a posição de equilíbrio (configuração onde o campo externo ainda não havia sido aplicado), os elétrons ainda possuem momento de inércia, e assim continuam seu movimento até que atinjam o repouso novamente e voltem a ser acelerados em direção aos íons, constituindo assim um oscilador harmônico com frequência angular ω_p , também conhecida como *frequência de plasma* (BITTENCOURT, 2004; CHEN; CHANG, 2003; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005), dada por:

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}\right)^{1/2} \quad (12)$$

O movimento dos elétrons pode ser amortecido através de colisões com espécies neutras no meio plasma, assim, para que eles não cessem seu movimento rapidamente a ponto do plasma não ser sustentado em curto espaço de tempo, é necessário que a frequência com

que os elétrons colidem com as espécies neutras seja menor que a frequência de plasma. Assim pode-se definir o quarto e último critério para que o meio possa ser definido como plasma de acordo com:

$$\omega_p \tau_{en} > 1 \quad (13)$$

onde τ_{en} é o período entre duas colisões consecutivas de elétrons com espécies neutras.

A frequência de plasma é um dos tipos de oscilações que ocorrem no plasma, chamada também de oscilações de plasma ou ondas de plasma. Ainda existem ondas referentes aos movimentos de íons e neutros (caso estejam presentes no plasma). As ondas de íons (considerando-os como um fluido de íons), ou ondas acústicas de íons, são bem diferentes das de elétrons. Estas possuem uma velocidade característica que obviamente é muito menor que a velocidade térmica dos elétrons. Esse movimento pode ser entendido da seguinte forma: uma vez que os íons são deslocados de sua posição de equilíbrio, os elétrons rapidamente se movem junto com eles de forma a se preservar a esfera de Debye, contudo, a blindagem não é perfeita, pois o movimento aleatório (térmico) dos elétrons permite que pequenos campos elétricos sejam estabelecidos dentro da esfera devido ao campo externo, fazendo com que os íons estejam sujeitos a forças que configuram um movimento oscilatório, que se propaga no plasma em forma de uma onda acústica. A velocidade destas ondas, ou velocidade acústica dos íons é dada por:

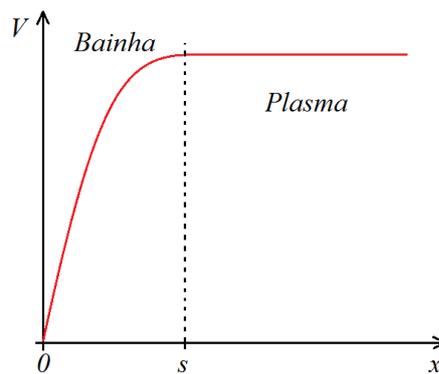
$$c_s = \left(\frac{kT_e}{M}\right)^{1/2} \quad (14)$$

onde M é a massa dos íons (CHEN; CHANG, 2003; BITTENCOURT, 2004; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Nota-se que c_s depende de T_e , e não T_i . Isso se dá pelo fato de que essa velocidade se estabelece devido a imperfeições na blindagem da esfera de Debye feita pelos elétrons (o que depende diretamente de T_e). Em plasmas quentes, altamente ionizados, é necessário que se façam correções levando em conta T_i .

2.1 A BAINHA

Considerando-se uma parede em contato com o plasma e definindo um sistema de coordenadas onde a parede está em $x = 0$, pode-se definir uma região onde há a queda de potencial, ou região em que a bainha está contida entre a parede e o plasma, como ilustrados na figura 1:

Figura 1 – Queda de potencial entre o plasma e uma parede devido à presença da bainha



Fonte: Autor.

onde $x = s$ é o ponto onde define-se a fronteira entre a bainha e o plasma. Como discutido anteriormente, na bainha têm-se a condição $n_i > n_e$ de forma que o potencial, segundo a equação de Poisson (equação (4)), apresentará uma curvatura negativa.

Da discussão anterior, espera-se que s seja da ordem de λ_D (geralmente $\sim 5\lambda_D$ para plasmas frios) (CHEN; CHANG, 2003). Fora desta região ($x \geq s$) o critério de quase neutralidade deve ser respeitado.

Estabelecendo o potencial no plasma como sendo zero, se os elétrons possuírem uma distribuição maxwelliana, a densidade de elétrons em uma queda de potencial deve cair exponencialmente (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005):

$$n_e = n_s \exp\left(\frac{eV}{kT_e}\right) \quad (15)$$

onde n_s é a densidade de elétrons na fronteira (s).

Para encontrar a densidade de íons na bainha, deve-se considerar que os íons fluindo em direção à parede são acelerados pelo campo elétrico na bainha e desta forma não sendo repelidos como os elétrons, mantendo-se assim um fluxo constante de íons (para a

consideração de fluxo constante, devem-se considerar outros processos como, deposição ou recombinação destes íons, caso contrário, iria ocorrer a saturação nesta região). Anteriormente, viu-se que a velocidade térmica dos íons pode ser negligenciada (para plasmas frios), entretanto deve-se considerar que os íons entram com uma velocidade preferencial v_s na região da bainha de forma que a equação de continuidade seja satisfeita (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; CHEN; CHANG, 2003):

$$n_i v_i = n_s v_s \quad (16)$$

onde n_i e v_i são a densidade e a velocidade dos íons na bainha e n_s e v_s na fronteira (s).

A conservação de energia fornece que:

$$\frac{1}{2} M v_i^2 + eV = \frac{1}{2} M v_s^2 \quad (17)$$

Combinando as equações (16) e (17), tem-se que:

$$\frac{n_i}{n_s} = \frac{1}{(1 - 2eV/Mv_s^2)^{1/2}} \quad (18)$$

Expandindo as equações (15) e (18) em série de Taylor:

$$\frac{n_e}{n_s} = 1 + \frac{eV}{kT_e} + \dots \quad \text{e} \quad \frac{n_i}{n_s} = 1 + \frac{eV}{Mv_s^2} + \dots \quad (19)$$

Uma vez que V é negativo na bainha, a condição $n_i > n_e$ se torna:

$$\frac{e|V|}{Mv_s^2} < \frac{e|V|}{kT_e} \quad (20)$$

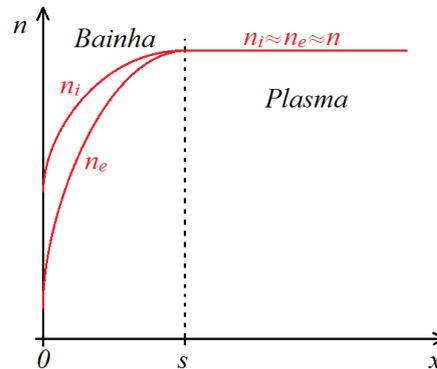
e assim tem-se que:

$$v_s > (kT_e/M)^{1/2} = c_s \quad (21)$$

também chamado de critério de Bohm para a bainha ou simplesmente, critério de bainha. Isso exige que os íons penetrem na bainha, após passarem pela fronteira s , com uma velocidade maior que a velocidade acústica dos íons.

É importante notar também que a equação (19) para os íons também prediz que a densidade de íons na bainha será menor que no plasma. Estão ilustradas na figura 2 as densidades de íons e elétrons tanto no plasma quanto na região da bainha:

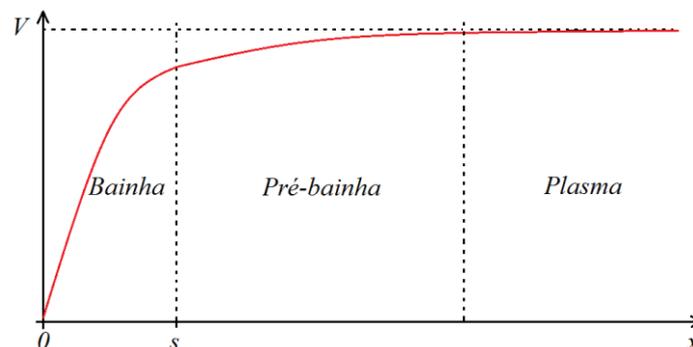
Figura 2 – Densidade de íons e elétrons tanto na região do plasma quanto na bainha.



Fonte: Autor.

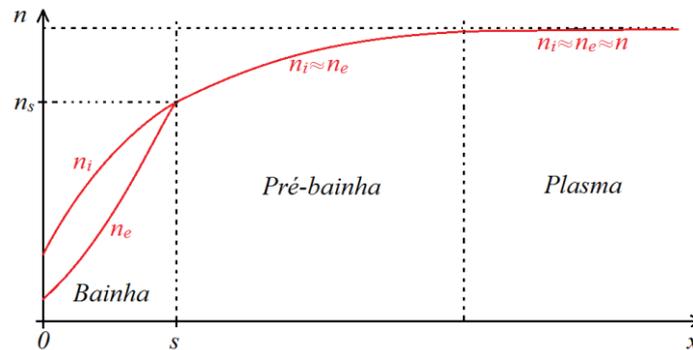
A questão seria entender como os íons podem adquirir uma velocidade v_s em direção à bainha sendo que o potencial de plasma se mantém até a região da fronteira com a bainha. Na realidade, efeitos não ideais como colisões, ionizações, fragmentações e outros processos onde há transferência de momento, permitem que um pequeno campo elétrico exista desde a fronteira com a bainha e se estenda para a região do plasma. Esse campo é fraco o suficiente para que a condição de quase neutralidade não seja violada no plasma, mas também é capaz de fazer com que os íons adquiram uma velocidade preferencial em direção à bainha (por simetria, a velocidade no centro do plasma é considerada nula), respeitando assim o critério de Bohm. Nesta região tanto a densidade de íons quanto de elétrons decaem lentamente, mantendo $n_i \approx n_e$ até que se atinja a região da bainha (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). As figuras 3 e 4 são análogas as 1 e 2 mas agora considerando esta região, também conhecida como pré-bainha.

Figura 3 – Queda de potencial desde o centro do plasma, passando pela pré-bainha e bainha, até chegar à parede em contato com o plasma.



Fonte: Autor.

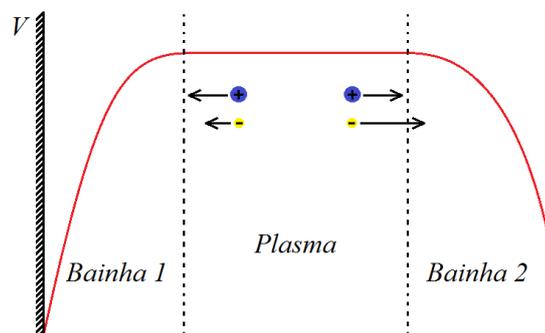
Figura 4 – Densidade de íons e elétrons no centro do plasma, pré-bainha e bainha.



Fonte: Autor.

Uma observação pertinente é que pela equação (16), o fluxo de íons deve ser o mesmo para dentro da região da bainha, de forma que mesmo que um potencial seja aplicado à parede em contato com o plasma, este fluxo deve se manter. Por outro lado, esse potencial pode alterar o fluxo de elétrons que são direcionados para fora da bainha. Por exemplo, se o plasma estiver em contato com duas paredes, ou eletrodos e uma diferença de potencial for aplicada a eles, o fluxo de íons nas duas bainhas será o mesmo, mas o fluxo de elétrons irá depender do potencial de cada eletrodo, sendo maior (em direção à bainha) para o eletrodo que possuir maior potencial. Isso faz com que as bainhas não sejam idênticas, como ilustrado na figura 5.

Figura 5 – Queda de potencial em duas bainhas com diferentes configurações devido à diferença de potencial aplicada a dois eletrodos em contato com o plasma. Mesmo fluxo de íons nos dois eletrodos, mas diferente para os elétrons.



Fonte: Autor.

Contudo, para que a condição de quase neutralidade do plasma seja respeitada, o fluxo total de íons deve ser igual ao de elétrons. Como o eletrodo de maior potencial coleta uma quantidade maior de elétrons que conseguem vencer a barreira coulombiana da bainha, irá

surgir uma corrente no sistema de alimentação que estabelece a diferença de potencial entre os eletrodos (CHEN; CHANG, 2003).

2.2 O LIVRE CAMINHO MÉDIO E PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Os elétrons, devido as suas características no meio, são os responsáveis pela cinética química do plasma. Eles, quando atingem determinada energia e colidem inelásticamente com átomos e ou moléculas em estado fundamental, fazem com que ocorram processos de fragmentação, ionização e excitação. Isto resulta em radicais livres, átomos e moléculas ionizados ou excitados; Esses, por sua vez, podem se recombinar gerando novas espécies e os íons também podem capturar elétrons, liberando energia em forma de radiação (YASUDA, 1985). A relação com que os processos acima ocorrem depende diretamente da função distribuição de energia dos elétrons. Para cada condição de distribuição energética, diferentes processos podem ser favorecidos.

Para compreender melhor a forma como elétrons podem adquirir energia, deve-se introduzir o conceito de *livre caminho médio*. O livre caminho médio pode ser definido como a média dos percursos que um elétron consegue realizar no meio plasma entre duas colisões inelásticas consecutivas. Entretanto, este parâmetro não depende unicamente da distribuição espacial das espécies do meio plasma, pois quanto maior a energia cinética do elétron, menor a probabilidade de que ocorra uma colisão (BITTENCOURT, 2004).

Geralmente, quando o plasma é produzido em ambientes confinados é necessário que sempre haja um campo eletromagnético aplicado a ele. Caso isso não ocorresse, a frequência de plasma não se manteria, e, pelo quarto critério, em algum momento a frequência com que os elétrons colidem com espécies neutras a ultrapassaria. Assim, pode-se imaginar um plasma gerado e mantido por um campo elétrico estacionário. Se as características deste plasma forem mantidas, mas a intensidade deste campo for, por exemplo, aumentada, os elétrons presentes no meio serão acelerados, mudando assim a distribuição de energia deles. Nestas condições, o livre caminho médio também será alterado, devido à energia dos elétrons, mas o que realmente importa é que entre uma colisão e outra, os elétrons estarão sobre influencia de um campo elétrico mais intenso, acelerando-os até que uma energia média superior seja atingida.

Outra forma de mudar a energia média eletrônica seria alterando o livre caminho médio através da variação da densidade de espécies, ou seja, voltando ao caso em que os plasmas são produzidos em ambientes confinados, se caso o campo elétrico for mantido e a pressão do ambiente diminuída, o livre caminho médio aumentará e o tempo que os elétrons

ficam sobre a ação do campo elétrico sem que haja colisões será maior, aumentando a energia cinética média.

Mesmo que existam outras formas para se alterar a distribuição de energia eletrônica, estas são as mais comumente utilizadas e que serão focos neste trabalho. Basicamente alterando parâmetros como pressão de operação e intensidade do campo elétrico aplicado, altera-se a função de distribuição e a energia média dos elétrons ali presentes, priorizando ou amenizando processos como fragmentação, excitação, ionização, recombinação e emissão de radiação. Assim, é de fundamental importância o conhecimento das características eletrônicas para o controle da cinética química do meio.

Plasmas com diferentes características podem ser aplicados em diversas áreas, como citadas na introdução deste trabalho, entretanto, a área que recebe grande destaque na atualidade é a de geração de novos materiais e tratamentos, na qual as condições mais frequentemente utilizadas são as de plasmas frios. Plasmas frios geralmente possuem baixa densidade de energia, o que permite que o material de partida para geração de novos materiais poliméricos (muitas vezes chamado de monômero) possa, até certo nível, ter algumas características químicas preservadas. Isso permite que o novo material possua uma combinação de características que a princípio seriam dificilmente produzidas via química convencional (d'AGOSTINO, 1990; SUGAWARA, 1998; ALBREAD; SHIMPT, 1994; FAUCHAIS, 2001). Isso se dá pelo motivo do plasma ser um meio muito reativo, onde podem ocorrer diferentes fragmentações, ionizações e recombinações de moléculas, dependendo diretamente da função distribuição de energia dos elétrons, o que acaba por promover a polimerização de um material de cadeia entrelaçada, ramificada e aleatória. Apesar de apresentar uma cadeia aleatória, as características químicas e estruturais do material produzido a plasma serão sempre semelhantes caso sejam obtidos sobre os mesmos parâmetros utilizados anteriormente, ou seja, a técnica apresenta reprodutibilidade.

O processo de produção de materiais em reatores como o utilizado neste trabalho se dá basicamente da seguinte forma: o monômero é introduzido na câmara do reator e aplica-se um campo elétrico entre dois eletrodos. Como sempre existirão elétrons livres no ambiente, independente se ele é confinado ou não, o campo elétrico faz com que eles acelerem até atingirem energia suficiente para que os processos anteriormente citados comecem a ocorrer. Estes processos podem se repetir inúmeras vezes até que as espécies comecem a atingir as superfícies do reator. Acredita-se que os íons presentes no plasma, ao atingirem as paredes do

reator ativem-nas quimicamente, permitindo que o material comece a se desenvolver a partir dali, formando uma fina camada, o filme fino (d'AGOSTINO, 1990). Micropartículas também podem ser formadas em suspensão através de consecutivas recombinações. Assim o novo material pode ser produzido em forma de pó em suspensão.

A forma estrutural final desse material será definida conforme a relação dos processos anteriormente citados. Caso a energia dos elétrons for relativamente baixa, a frequência com que os processos de ionização, excitação e fragmentação ocorrem será menor, fazendo com que a estrutura química do material de partida seja mais preservada. Caso contrário, pouco se parecerá a estrutura química do novo material com aquela do monômero, a não ser pelos átomos que os compõem.

3 ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE SONDAS DE LANGMUIR

Podem-se classificar as técnicas de diagnósticos de plasmas como *intrusivas* e *não intrusivas*, onde pode haver o contato com o meio (intrusivas) ou não (não intrusivas). Mesmo que as técnicas intrusivas provoquem uma perturbação na região do plasma próximo do dispositivo medidor, elas podem fornecer informações sobre a região não perturbada da descarga. Entre as técnicas intrusivas uma das mais antigas e bastante utilizadas é a de medidas eletrostáticas por sonda de Langmuir. A sonda de Langmuir é basicamente um objeto condutor inserido no meio plasma e conectado ao exterior por meio de algum tipo de circuito elétrico (DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002).

Para que a sonda de Langmuir possa ser operada, dois requisitos devem ser contemplados:

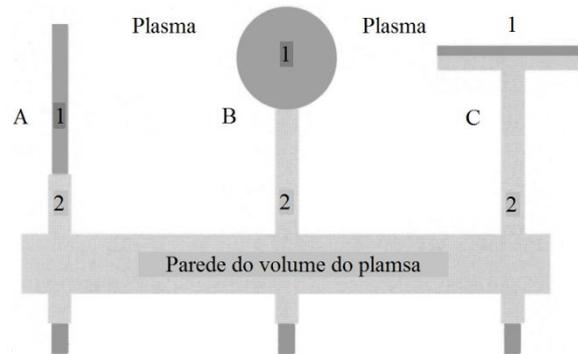
- A sonda não pode ser danificada pelo meio plasma (no caso de plasmas frios operados em baixa pressão isso raramente acontece);
- Ela não pode perturbar o estado global do plasma (a região de perturbação deve ser menor que as dimensões do volume do plasma).

O princípio de operação da sonda de Langmuir é simples. Um circuito externo permite a variação de um potencial na sonda (V_p) em relação ao plasma e assim é medida a curva característica da sonda *corrente vs. tensão* ($I(V_p)$). Ainda existem as sondas de potencial flutuante onde a sonda é aterrada por meio de uma resistência de valor elevado e I se torna praticamente zero (DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002).

A teoria de sonda de Langmuir permite adquirir, através da curva característica, os parâmetros do plasma não perturbado pela região da sonda. Infelizmente, a simplicidade de operação das sondas não reflete na teoria utilizada para a maioria dos regimes de plasma existentes. Assim, para cada condição de plasma é necessária uma construção apropriada da sonda e o desenvolvimento de teorias específicas (DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002).

As sondas podem ser construídas em diversos tamanhos e formatos, porém as mais comuns são de formatos esféricos, cilíndricos e discos planos, como representado na figura 6.

Figura 6 – Geometrias mais comuns de sondas de Langmuir. A - cilíndrica, B - esférica e C - plana. 1 - corpo condutor da sonda e 2 - material isolante.

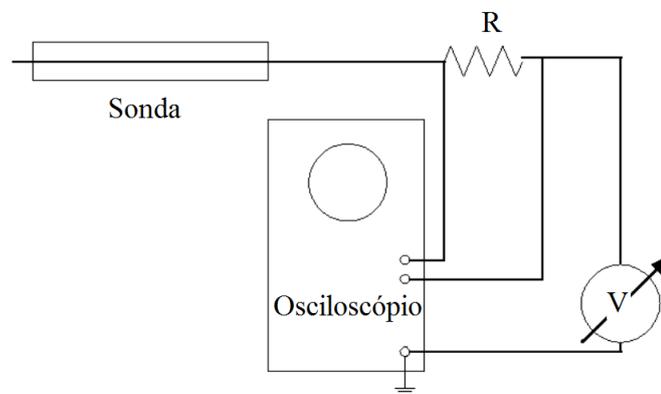


Fonte: Demidov, Ratynskaia, Rypdal (2002), adaptado pelo autor.

Usualmente o corpo condutor da sonda é feita de materiais como molibdênio, tungstênio, grafite, ouro e platina.

Um circuito simplificado da sonda de Langmuir é mostrado na figura 7.

Figura 7 – Circuito simplificado de sondas de Langmuir.



Fonte: Chen; Chang (2003), adaptado pelo autor.

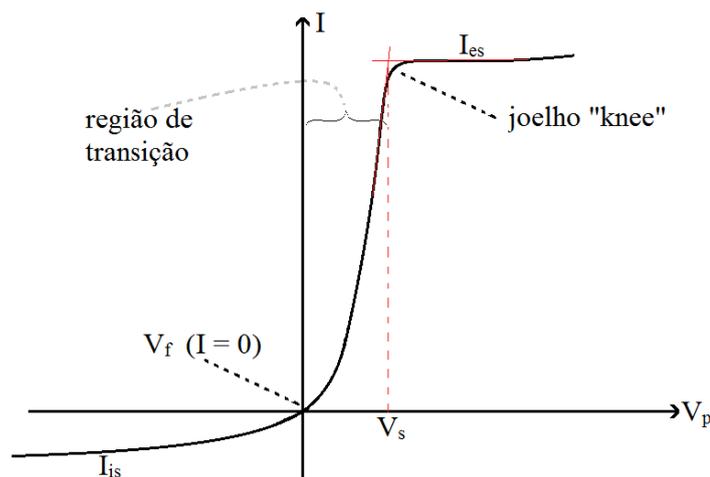
Além desta, ainda existem outras configurações possíveis para o circuito da sonda, porém pode estar sujeito a flutuações no potencial de referência da sonda. O modelo da figura 7 possui a vantagem de evitar que a fonte de alimentação da sonda sirva de antena, captando possíveis sinais de radio frequência (RF). Esta configuração também é recomendada para quando a fonte de alimentação da sonda (na imagem representada por **V**) gera uma tensão de rampa, que é o caso em estudo neste trabalho (CHEN; CHANG, 2003).

A tensão da sonda (V_p) é tomada como a tensão que é adquirida do lado aterrado da resistência R , ou seja, a própria tensão do gerador de rampa.

O valor da corrente coletado pela sonda (I) é calculado através da queda de potencial sobre o resistor. O valor de R deve ser escolhido cuidadosamente para que a constante de tempo RC , sendo C a capacitância do circuito, não seja demasiadamente alta e gere respostas à frequência do gerador de rampa.

Aplicando-se um potencial na sonda (em relação ao plasma) desde valores suficientemente negativos até valores suficientemente positivos, obtém-se a curva característica da sonda. Uma curva característica típica ($I(V_p)$) de sondas de Langmuir está representada na figura 8, juntamente com suas principais regiões.

Figura 8 – Curva característica $I(V_p)$ de sondas de Langmuir.



Fonte: Autor.

A curva possui cinco regiões distintas. No ponto onde ela cruza com o eixo do potencial tem-se o *potencial flutuante* V_f ($I = 0$). Para o ponto onde o potencial da sonda é nulo (à esquerda de V_f) obtêm-se uma corrente negativa (iônica) isso ocorre pelo fato de os elétrons possuírem maior mobilidade que os íons, atingindo primeiramente a região da sonda, fazendo com que os íons sejam acelerados em direção a ela, coletando-se assim essa corrente. No potencial flutuante a sonda é polarizada mais positivamente fazendo com que os íons sejam repelidos da região e assim, a corrente é balanceada de forma que a corrente total seja nula. Para a esquerda de V_f , a sonda coleta uma corrente predominantemente iônica e que decresce muito lentamente, tendendo para um valor constante, chamado de *corrente de*

saturação iônica I_{is} . Para a direita de V_f , a sonda passa a experimentar uma corrente eletrônica e descreve uma região chamada de *região de transição* onde se assume um crescimento exponencial. Como a barreira coulombiana decresce com o aumento do potencial isso permite que elétrons mais lentos da distribuição Maxwelliana consigam atravessar a região próxima à superfície da sonda (nessas condições, a região formada em torno da sonda é chamada de região da *bainha* e será discutida em detalhes na seção 3.4). Quando a sonda atinge o *potencial de plasma* V_s , não haverá diferença de potencial entre o plasma e a sonda e as partículas irão atingir a sonda devido a suas velocidades térmicas. Como os elétrons são muito mais rápidos que os íons, a curva descreve um formato acentuado chamado de *joelho* (ou *knee*, mais comumente utilizado) onde a corrente é predominantemente eletrônica e depois disso atinge a *corrente de saturação eletrônica* I_{es} (DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002; CHEN; CHANG, 2003; BARTELEGA; KAYAMA, 1996).

A curva $I(V_p)$ contém informações sobre as características elétricas do plasma e também pode descrever detalhadamente a distribuição de energia tanto dos elétrons quanto dos íons. Podem ser extraídos dela: a densidade de elétrons (n_e), de íons positivos e negativos (n_i^+ e n_i^-), o potencial de plasma (V_s), a temperatura eletrônica (T_e , ou energia cinética média) e iônica (T_i), o potencial flutuante (V_f) e a função de distribuição de energia dos elétrons (DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002; GODYAK, 1990; GODYAK; PIEJAK; ALEXANDROVICH, 1993).

Cada um destes parâmetros pode ser obtido de diferentes regiões da curva característica. Assim, a técnica permite, a princípio, encontrar a maior parte dos parâmetros necessários para descrever a eletrohidrodinâmica do plasma. Contudo, a obtenção prática destes parâmetros depende fortemente da natureza dos plasmas e da construção da sonda. Na maioria dos casos, os parâmetros mais facilmente obtidos são T_e , V_s e n_e .

Para determinar qual a teoria a ser utilizada e como será realizada a construção da sonda, deve-se determinar em qual tipo de regime a sonda irá operar. Para plasmas fracamente ionizados em que não é aplicado um campo magnético, pode-se definir três tipos de regimes distintos:

- *Não colisional;*
- *Não local;*
- *Hidrodinâmico (local).*

Para caracterizar cada caso, devem-se levar em conta quatro parâmetros, sendo eles:

- O livre caminho médio dos elétrons λ_e ;
- O comprimento de relaxação energética dos elétrons λ_ε ;
- A dimensão característica da sonda d ;
- A espessura da bainha h .

3.1 LIVRE CAMINHO MÉDIO DOS ELÉTRONS

É definido como a distância média entre duas colisões de um elétron com partículas neutras ou outros elétrons. Valores típicos para plasmas frios são da ordem de alguns centímetros, por exemplo, para plasmas de neônio fracamente ionizados a 100 mTorr, $\lambda_e \approx 20$ mm (DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002).

3.2 COMPRIMENTO DE RELAXAÇÃO ENERGÉTICA DOS ELÉTRONS

Define-se t_ε como sendo o tempo necessário para que um elétron perca energia em processos colisionais (tempo de relaxação energética). Se colisões elétron-elétron forem dominantes, isso requer que somente uma colisão seja necessária para que haja a relaxação. Sendo assim, o comprimento de relaxação é igual ao livre caminho médio. Agora, se for considerado que colisões elásticas com partículas pesadas sejam o processo dominante, será necessário um grande número de colisões para que haja a relaxação e o comprimento

característico que o elétron percorre durante o tempo t_ε será o comprimento de relaxação energética, dado pela equação (22):

$$\lambda_\varepsilon = 2\sqrt{D_\varepsilon t_\varepsilon} \quad (22)$$

sendo $D_\varepsilon = \lambda_e v/3$ o coeficiente de difusão dos elétrons e v é a velocidade dos elétrons.

Para o caso onde os elétrons perdem energia em colisões elétron-elétron e colisões elásticas e inelásticas com espécies massivas (átomos ou moléculas) tem-se que:

$$\lambda_\varepsilon = 2\sqrt{D_\varepsilon(\nu_{ee} + \delta\nu_a + \nu^*)} \quad (23)$$

onde ν_{ee} é a frequência de colisão elétron-elétron, $\delta = 2 \frac{m_e}{m_a}$ (m_e é a massa do elétron e m_a é a massa do átomo ou molécula com a qual o elétron colide), ν_a e ν^* são, respectivamente, as frequências com que os elétrons colidem elástica e inelásticamente com átomos ou moléculas. Para o caso de plasmas fracamente ionizados ν_{ee} e $\nu^* \ll \nu_a$ (os elétrons perdem sua energia principalmente através de colisões elásticas com átomos ou moléculas). Neste caso pode-se fazer a aproximação $\lambda_\varepsilon \sim 100\lambda_e$, ou seja, o comprimento de relaxação energética dos elétrons é muito maior que o livre caminho médio (DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002). A interpretação de λ_ε é fundamental para a definição dos regimes *local* e *não local*, que serão discutidos mais adiante.

3.3 DIMENSÃO CARACTERÍSTICA DA SONDA

Também chamada de comprimento de difusão, é um parâmetro que depende somente das dimensões e geometrias da sonda. Comparado com o livre caminho médio, pode-se classificar os regimes *não colisional* ($d \ll \lambda_e$) e *difusivo* ($d \gg \lambda_e$), sendo o último o que compreende os regimes *local* e *não local*. Para sondas esféricas $d \approx R_p$, para cilíndricas $d \approx R_p \ln\left[\frac{\pi L_p}{4R_p}\right]$ e para sondas em formato de disco $d \approx \frac{\pi R_p}{4}$, onde R_p é o raio da sonda e L_p é o comprimento para sondas cilíndricas. No caso de $L_p = 0,50 \text{ mm}$ e $R_p = 0,25 \text{ mm}$, $d \approx 0,10 \text{ mm}$ (essas são dimensões típicas usadas neste trabalho).

3.4 ESPESSURA DA BAINHA

A espessura da bainha em regime não colisional é dada pela equação de Child-Langmuir (CHEN; CHANG, 2003):

$$h = \frac{2}{3} \left(\frac{2V}{T_{eV}} \right)^{\frac{3}{4}} \lambda_D \quad (24)$$

onde V é substituído pelo potencial flutuante (V_f), T_{eV} é a temperatura eletrônica dada em elétron-volts e λ_D é o comprimento de Debye. Esta equação é mais apropriada para sondas de formato plano, entretanto pode-se dizer de forma geral que $h \approx \left(\frac{V}{T_{eV}} \right)^{\frac{3}{4}} \lambda_D$ para sondas não planas (DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002).

Caso $V \gg T_{eV}$, como é o caso de plasmas frios fracamente ionizados, temos que $h \gg \lambda_D$.

Quando inserimos as constantes ϵ_0 e e na equação para a distância de Debye, podemos escrevê-la como:

$$\lambda_D = 7,4 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \mu m \quad (25)$$

onde T_e é dado em elétron-volts e n_e em $10^{18} m^{-3}$. Por exemplo, para $T_e = 4 eV$ e $n_e = 10^{17} m^{-3}$, λ_D será da ordem de $50 \mu m$. Estes valores são considerados altos para plasmas frios e baixos para plasmas de fusão (CHEN; CHANG, 2003).

A tabela 1 resume os principais regimes e sub-regimes de operação de sondas de Langmuir para o caso de plasmas fracamente ionizados e sem a presença de campos magnéticos aplicados ao plasma.

Tabela 1 – Principais regimes e sub-regimes de operação de sondas de Langmuir para o caso de plasmas fracamente ionizados e sem a presença de campos magnéticos aplicados ao plasma.

	Regime	Sub-regime
I	Não colisional $\lambda_e \gg h + d$	(a) Bainha espessa movimento orbital limitado $\lambda_e \gg \lambda_e \gg h \gg d$
		(b) Bainha fina convencional $\lambda_e \gg \lambda_e \gg d \gg h$
II	Não local $\lambda_e \gg h + d \gg \lambda_e$	(a) Bainha espessa colisional $\lambda_e \gg h \gg \lambda_e \gg d$
		(b) Bainha espessa colisional (sonda grande) $\lambda_e \gg h \gg d \gg \lambda_e$
		(c) Bainha fina colisional $\lambda_e \gg d \gg h \gg \lambda_e$
		(d) Bainha fina não colisional $\lambda_e \gg d \gg \lambda_e \gg h$
III	Hidrodinâmico (local) $h + d \gg \lambda_e$	(a) Bainha espessa colisional (sonda pequena) $h \gg \lambda_e \gg \lambda_e \gg d$
		(b) Bainha espessa colisional (sonda difusiva) $h \gg \lambda_e \gg d \gg \lambda_e$
		(c) Bainha espessa colisional $h \gg d \gg \lambda_e \gg \lambda_e$
		(d) Bainha fina colisional $d \gg h \gg \lambda_e \gg \lambda_e$
		(e) Bainha fina colisional (sonda grande) $d \gg \lambda_e \gg h \gg \lambda_e$
		(f) Bainha fina não colisional $d \gg \lambda_e \gg \lambda_e \gg h$

Fonte: Produção do próprio autor.

Basicamente, no regime *não colisional*, como o próprio nome sugere, não ocorrem colisões na região da bainha. Para os regimes *local* e *não local* define-se a *escala de inhomogeneidade do plasma* $\mathcal{L} = h + d$. Caso $\mathcal{L} \gg \lambda_e$ a energia ganha pelos elétrons devido ao campo elétrico na bainha é *localmente* balanceada por colisões elásticas e inelásticas com partículas neutras, assim dá-se o nome de regime *local* (ou *hidrodinâmico*). No caso em que $\mathcal{L} \ll \lambda_e$ a difusão dos elétrons na bainha é muito mais rápida do que as trocas de energia devido a colisões, neste caso o regime é chamado de *não local*.

Devido às características dos plasmas produzidos neste trabalho e as dimensões e geometria da sonda construída, a teoria que será resumidamente apresentada assume que o regime de operação da sonda de Langmuir se encontra no caso *não colisional de bainha fina convencional*. Assim, concomitantemente com os parâmetros anteriormente discutidos, as seguintes condições devem ser satisfeitas:

- O plasma é constituído de partículas neutras e carregadas, sendo as últimas íons (positivos em sua maioria) e elétrons (negativos), onde, distante da região da sonda (fora da bainha), a condição de quase neutralidade é respeitada.
- A distribuição de energia tanto dos elétrons quanto dos íons é Maxwelliana.
- Não há campos magnéticos aplicados ao plasma.
- O plasma encontra-se em estado estacionário.
- A sonda considerada em questão tem formato cilíndrico.
- As velocidades das partículas no plasma são não relativísticas.

As teorias e considerações relacionadas a outros regimes de operação podem ser encontradas em CHEN; CHANG, 2003 e DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002.

Considerando a curva característica da sonda ilustrada na figura 8, tem-se que a corrente eletrônica coletada pela sonda na região transição (parte exponencial da curva) é dada pela equação (26):

$$I_e = I_{es} \exp[e(V_p - V_s)/kT_e] \quad (26)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T_e a temperatura eletrônica e I_{es} é a corrente de saturação eletrônica. A corrente de saturação eletrônica é dada pela equação (27):

$$I_{es} = \frac{eAn_e\bar{v}}{4} = eAn_e\sqrt{\left(\frac{kT_e}{2\pi m_e}\right)} \quad (27)$$

onde e é a carga elementar, A é a área da sonda, n_e é a densidade de elétrons no plasma (região não perturbada), \bar{v} é a velocidade média dos elétrons e m_e é a massa do elétron.

Aplicando o logaritmo natural na equação (26), tem-se que:

$$\ln(I_e) = \ln(I_{es}) + e(V_p - V_s)/kT_e$$

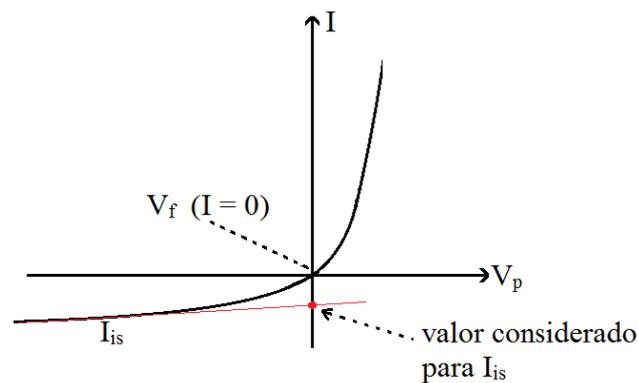
e calculando a taxa de variação em função do potencial aplicado na sonda,

$$\frac{d}{dV_p}(\ln(I_e)) = \frac{e}{kT_e} = \frac{1}{T_{eV}} \quad (28)$$

onde T_{eV} é a temperatura eletrônica dos elétrons dada em elétron-volts. Isso quer dizer que se for tomado o logaritmo da curva característica da sonda na região exponencial (caso os elétrons realmente possuam uma distribuição Maxwelliana de energia), ele fornecerá uma reta cuja inclinação é numericamente igual ao inverso da temperatura eletrônica (a energia cinética média dos elétrons).

Entretanto, a corrente obtida através da curva característica possui não somente a corrente eletrônica como também iônica, para se utilizar as equações descritas anteriormente é necessário que se subtraia a corrente iônica da corrente total da sonda. O processo para a subtração da corrente iônica consiste em somar algebricamente o valor da corrente de saturação iônica à corrente total da curva (CHEN; CHANG, 2003). Para isso traça-se uma reta tangente à corrente de saturação iônica e o ponto em que essa cruza com o potencial flutuante é considerado como sendo o valor de I_{iS} . O processo é ilustrado na figura 9.

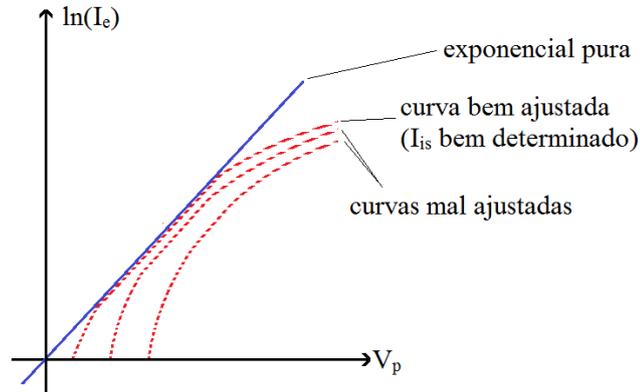
Figura 9 – Obtenção do valor da corrente de saturação iônica (I_{iS}).



Fonte: Autor

Esta aproximação para a obtenção da corrente eletrônica ainda pode passar por um ajuste fino, no qual altera-se ligeiramente o valor de I_{iS} até que a região retilínea da curva $\ln(I_e)$ vs. V_p atravesse a maior região de potencial possível. Estão representadas figura 10 curvas onde o valor de I_{iS} não foi bem ajustado e uma curva onde a corrente eletrônica mais se aproxima de uma exponencial (caso onde os elétrons possuiriam uma distribuição maxwelliana de velocidades).

Figura 10 – Curvas $\ln(I_e)$ vs. V_p obtidas com diferentes valores de I_{is} .



Fonte: Autor

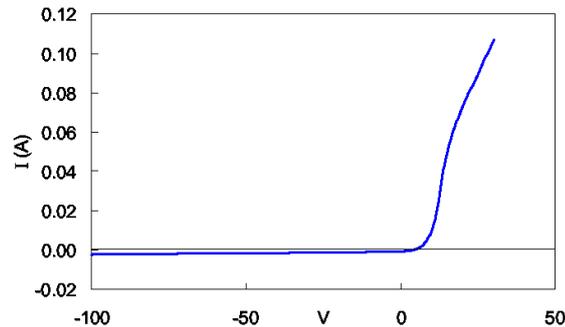
O potencial de plasma (V_s) e a densidade eletrônica (n_e) podem ser facilmente extraídos da região do *joelho* e da corrente de saturação iônica, respectivamente. Para a densidade eletrônica, pode-se usar a equação da corrente de saturação iônica (BARTELEGA; KAYAMA, 1996):

$$I_{is} = n_e e A \sqrt{\left(\frac{2kT_e}{m_i}\right)} \quad (29)$$

onde m_i é a massa do íon e A é a área da sonda (esta equação é obtida quando se considera a área da bainha (A_s) tão fina que $A_s \sim A$). O problema é que em descargas onde estão presentes diversos tipos de íons (como as produzidas neste trabalho) fica difícil determinar ou encontrar um valor para m_i .

Em alguns tipos de plasmas, a região do *joelho* não fica muito bem definida por causa de efeitos na extensão da bainha. Isso é muito visível para plasmas gerados por fontes de radiofrequência ou quando um campo magnético intenso é aplicado ao plasma, o que impede que o valor de potencial de plasma seja obtido através desta região. É mostrada na figura 11 uma curva característica típica obtida em plasmas excitados por RF.

Figura 11 – Curva característica obtida em plasmas gerados por fonte RF



Fonte: Chen, Chang (2003).

Assim, deve-se recorrer a outros métodos para extrair informações sobre o potencial de plasma e a densidade eletrônica.

O potencial de plasma pode ser obtido de duas maneiras:

- I) Considerando a sonda como uma parede (ou uma superfície em contato com o plasma), pode-se utilizar a equação de queda de potencial na bainha (CHEN; CHANG, 2003):

$$V_w - V_s = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{\pi m_e}{2m_i} \right) \quad (30)$$

onde V_w é o potencial da parede. No caso, para que a sonda seja considerada uma parede, o potencial na sonda dever ser igual ao potencial flutuante, ou seja, $V_w = V_f$.

Aqui se encontra o mesmo problema para a determinação da densidade eletrônica, determinar o valor de m_i .

- II) Outra forma de encontrar o potencial de plasma seria achar o ponto em que a corrente eletrônica começa a desviar de um crescimento exponencial, ou seja, onde $\frac{d(I_e)}{dV_p}$ é um máximo ou onde $\frac{d^2(I_e)}{dV_p^2}$ é zero.

É importante notar que ao se obter o potencial de plasma pelo segundo método, pode-se estipular um valor numérico para m_i com o auxílio da equação (30) e assim calcular a densidade eletrônica do plasma por meio da equação (29). O problema de se utilizar a equação (29) para a obtenção da densidade eletrônica é que nem sempre $A_s \sim A$. Outro

problema é que em plasmas excitados por fontes RF processos colisionais onde há troca de cargas na região logo antes da bainha, na pré-bainha, podem gerar erros significantes na obtenção de n_e (CHEN; CHANG, 2003).

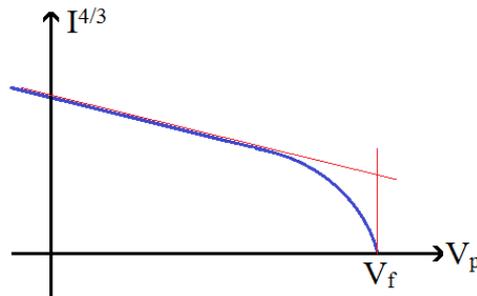
Desta forma, a determinação de n_e se torna inviável devido aos efeitos gerados tanto pela fonte RF quanto por processos colisionais na pré-bainha. Assim, para que se possa obter informações sobre a densidade de espécies carregadas nos plasmas, recorre-se a métodos de determinação da densidade de plasma, n , através da investigação da corrente de íons coletadas pela sonda. Além disso, durante sua operação, a corrente iônica coletada pela sonda (quando $V_p < V_f$) chega a ser duas ordens de grandeza menor que a corrente de saturação eletrônica (região onde $V_p > V_s$) (PESSOA, 2009). Isso faz com que a perturbação causada pela sonda seja menor quando em modo de coleta de íons.

Existem diversas teorias que podem descrever a corrente de íons coletada por sondas cilíndricas, as principais são: a teoria orbital-motion-limited (OML) descrita por Irving Langmuir, da qual resulta a equação (29); a teoria ABR por Allen, Boyd e Reynolds; e a BRL por Bernstein, Rabinowitz e Laframboise. Uma breve descrição de cada uma dessas teorias e como a densidade de plasma pode ser obtida podem ser encontrados em CHEN; CHANG, 2003. Entretanto, no mesmo trabalho, os autores realizam uma breve comparação entre a densidade de plasma obtida pelas teorias ABR, BRL e por medidas de interferometria de micro-ondas, técnica comumente utilizada para a obtenção da densidade de plasma, entre outras características elétricas (LOCHTE-HOLTGREVEN, 1995). Nesta comparação são observados desvios do valor obtido pelas teorias de sondas de Langmuir e a técnica interferométrica (tomada como sendo a que informa o valor mais próximo do real da densidade de plasmas). A estes desvios os autores atribuem o fato que na teoria ABR faz-se a aproximação $T_i = 0$, de forma que os íons são dirigidos radialmente em direção à sonda e o movimento orbital dos íons em torno da sonda é negligenciado. Assim, a corrente estimada pela teoria se torna demasiadamente elevada e uma vez que essa é inversamente proporcional à densidade de plasma, a teoria prediz densidades mais baixas que as obtidas por interferometria de micro-ondas. Já no caso da teoria BRL observou-se o contrário, pois essa leva em conta uma contribuição do movimento orbital dos íons maior do que realmente ocorre. Esse efeito se dá devido a processos colisionais na pré-bainha, como os já citados anteriormente, onde há a troca de cargas entre as espécies do plasma, fazendo com que os íons percam seu momento angular em relação ao eixo da sonda. Como a teoria não leva em

consideração esse efeito, a corrente estimada se torna mais baixa do que realmente é, fornecendo assim, valores para a densidade de plasma muito elevados.

Chen *et al.* (CHEN, 2003) encontraram uma forma mais simples, e que fornece valores mais próximos dos obtidos por interferometria de micro-ondas, de determinar a densidade de plasma para descargas excitadas por radiofrequência, entre outras, que operem em pressões acima de 2 mTorr e possuam densidades moderadas, entre 10^{16} e 10^{18} m^{-3} (CHEN, 2003). O método consiste em achar a corrente iônica no potencial flutuante através da extrapolação do gráfico de $I_i^{4/3}$ vs. V_p como mostrado na figura 12. O fator 4/3 é escolhido, pois, como será visto a seguir, para $R_p \ll h$ tem-se $I \propto h \propto V_p^{3/4}$, que deriva da equação de Child-Langmuir (equação (24)) e também por que, comumente, este gráfico resulta em uma linha reta na região onde a corrente é predominantemente iônica ($V_p < V_f$) (CHEN; CHANG, 2003).

Figura 12 – Método utilizado para encontrar a corrente iônica em $V_p = V_f$.



Fonte: Autor.

No ponto $V_p = V_f$ a espessura da bainha é dada pela equação de Child-Langmuir (equação (24)) com o potencial $V = V_f$. A área da bainha é dada então pela equação 31:

$$A_s = 2\pi(R_p + h)L_p \quad (31)$$

Nestas condições pode-se assumir que os íons entram na região da bainha com velocidade igual ou maior que a velocidade acústica no plasma (c_s), dada pela equação (32):

$$c_s = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (32)$$

também conhecido como velocidade de Bohm.

Desta forma, a equação para a corrente iônica onde $V_p = V_f$ é dada pela equação (33) (CHEN; CHANG, 2003):

$$I_i = \frac{1}{2} n_0 e A_s c_s \quad (33)$$

onde n_0 é a densidade do plasma na região não perturbada pela sonda. Como na região não perturbada do plasma tem-se a condição de quase neutralidade $n_e = n_i = n_0$. Uma vez que $A \propto h \propto \lambda_D \propto n_0^{-1/2}$ basta resolver a equação quadrática de $n_0(I_i)$ ou fazer a iteração computacional para encontrar a densidade do plasma. Vale ressaltar que para encontrar m_i deve-se primeiro determinar o potencial de plasma e depois aplica-lo na equação (30). Após alguns cálculos, pode-se demonstrar que:

$$I_i = \beta \left[R_p + \frac{(V_f)^{3/4}}{(T_{eV})^{1/4}} (n_0)^{-1/2} \alpha \right] n_0 (T_{eV})^{1/2} \exp \frac{V_f - V_s}{T_{eV}} \quad (34)$$

onde T_{eV} é dado em elétron-volts e

$$\alpha = \frac{2^{7/4} \epsilon_0}{3e^{1/2}} \quad e \quad \beta = \frac{(2\pi)^{1/2} e L_p}{(m_e)^{1/2}}$$

A equação (34) é a equação utilizada para a determinação da densidade de plasma (usualmente por iteração). Para o caso onde $R_p \ll h$ a equação é facilmente resolvida para n_0 e fica como segue:

$$n_0 = \frac{I_i^2}{(\beta\alpha)^2 (V_f)^{3/2} (T_{eV})^{1/2}} \exp \frac{2(V_f - V_s)}{T_{eV}} \quad (35)$$

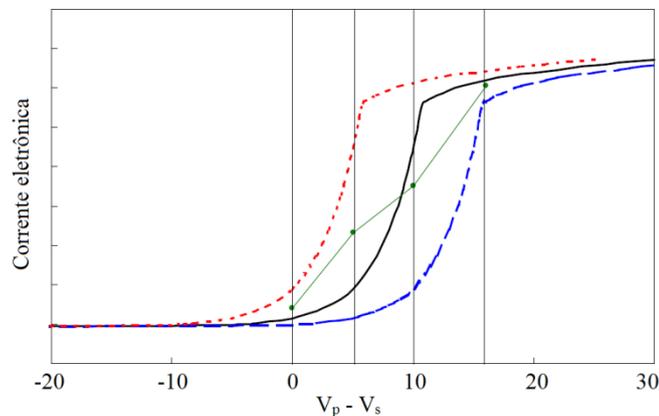
Por fim, pode-se demonstrar que a função de distribuição de energia dos elétrons (EEDF), $f_e(v)$, é proporcional à segunda derivada da corrente eletrônica em função do potencial da sonda, o que deriva da teoria de Druyvesteyn, para sondas (PESSOA, 2009). Pode-se encontrar uma discussão mais detalhada em PESSOA, 2009, DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002, CHEN; CHANG, 2003 e LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005.

$$f_e(v) \propto \frac{d^2(I_e)}{dv_p^2} \quad (36)$$

3.5 SONDAS DE LANGMUIR EM PLASMAS EXCITADOS POR RADIOFREQUÊNCIA (RF)

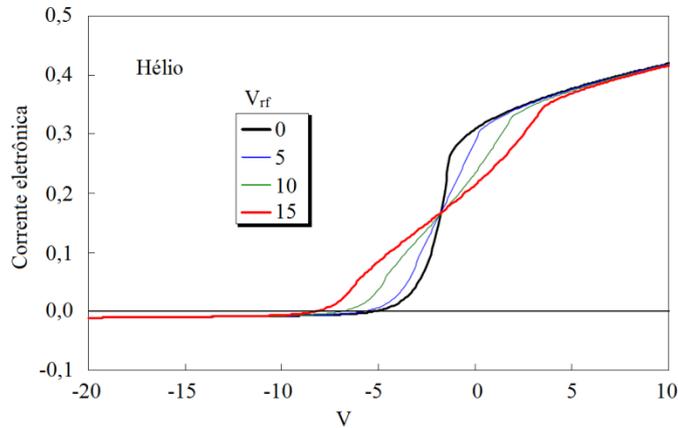
A maior parte das considerações teóricas sobre a curva característica descrita anteriormente funciona muito bem para sondas imersas em plasmas excitados por fontes DC. Entretanto, quando operadas em plasmas excitados por radiofrequência (RF) podem ocorrer distorções na curva característica de forma a gerar grandes erros nos resultados. Isso porque em tais frequências, a sonda e os componentes de seu circuito funcionam como antenas que podem captar o sinal RF. Nestas condições o potencial de plasma pode flutuar de tal maneira que a resposta do circuito da sonda responde incorretamente. O problema é que a curva $I(V_p)$ é não linear e o potencial lido pelo circuito (queda de potencial sobre o resistor) é na realidade $V_p - V_s$ (o potencial da fonte ligada à sonda menos o potencial de plasma), onde o potencial de plasma pode flutuar na mesma frequência da fonte RF e seus harmônicos (CHEN, 2003). Uma vez que a curva característica é não linear, se esta for deslocada para traz e para frente em torno de um potencial V_0 a corrente média coletada será uma média das curvas deslocadas, que resultará em uma curva mais larga. Este comportamento é ilustrado nas figuras 13 e 14. Na figura 13, têm-se exatamente a situação descrita anteriormente, onde a curva sólida central seria a curva característica à posição média e as curvas segmentadas são resultado do efeito da flutuação do potencial de plasma sobre ela. Os pontos ligados por linhas retas são as médias aritméticas dos pontos das curvas deslocadas.

Figura 13 – Deslocamentos da curva característica da sonda de Langmuir devido a flutuações no potencial de plasma.



Fonte: Chen (2003), adaptado pelo autor.

Figura 14 – Simulação de curvas características para descargas de hélio distorcidas devido a efeitos da amplitude de oscilação RF.



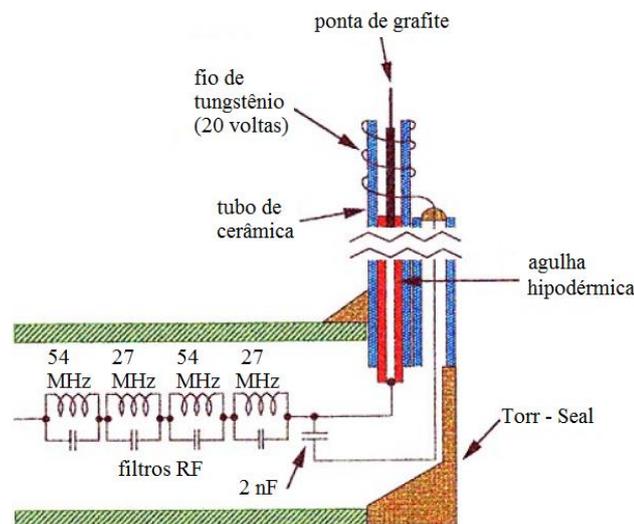
Fonte: Chen (2003), adaptado pelo autor.

Na figura 14, observam-se algumas curvas simuladas para plasmas de hélio a diferentes amplitudes de radiofrequência (V_{rf}). O resultado destas distorções é que se obtêm valores de T_e muito mais altos que os reais (ordens de grandeza a mais) e os resultados de V_f se deslocam para valores mais negativos. Fica claro, pela equação (36), que se terá também, informações equivocadas sobre a função de distribuição de energia dos elétrons.

Dentre os métodos para se compensar os efeitos da radiofrequência em sondas de Langmuir pode-se citar: métodos matemáticos onde se analisa os efeitos da RF na curva característica (SCANLAN, 1991; DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002, LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005), acoplamento intermitente da fonte RF ao sistema da sonda de forma a se encontrar a condição onde T_e apresenta um mínimo (CHEN, 2003), utilização de sonda dupla onde uma das pontas permanece flutuante no plasma e dessa forma o sinal é somado à característica da curva de forma a compensar as oscilações de V_f (CHEN, 2003) entre outras. Todas estas técnicas apresentam desvantagens devido a fatores de complexidade, presença de mais de um harmônico da RF nas descargas e pelo fato de o potencial flutuante não ser o mesmo em todas as regiões do volume onde está contido o plasma. O método mais comumente utilizado e que gera melhores resultados é o de se isolar a ponta de prova do restante do circuito através de filtros rf (indutores), também conhecidos com *choke* (CHEN, 2003; DEMIDOV; RATYNSKAIA; RYPDAL, 2002; CHATTERTON, 1991; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Desta forma, a ponta da sonda pode acompanhar o potencial flutuante do plasma ao passo que fica fixa à fonte de alimentação da

mesma (desde que esta opere em baixas frequências). Em outras palavras, uma vez que a ponta flutua eletricamente junto com o potencial do plasma, a quantidade $V_p - V_s$ se mantém constante, não distorcendo a curva característica. O problema é que a ponta da sonda geralmente não é capaz de coletar corrente o suficiente para carregar as capacitâncias parasitas do sistema, o que acaba impedindo que o sinal seja totalmente filtrado. Uma forma de resolver o problema é colocando um envoltório de metal (geralmente um cilindro) em volta do suporte da ponta da sonda e que fique entre a ponta e os filtros. Esse eletrodo secundário (de área relativamente grande) é capaz de coletar carga o suficiente para acompanhar V_f e conduzir a ponta da sonda de modo a acompanhá-lo. CHEN *et al.* constataram que a melhor forma de se construir tal eletrodo seria utilizando um fio enrolado em algumas voltas ao redor do apoio da ponta da sonda e conectado através de uma pequena capacitância em um ponto entre a ponta e os filtros RF. Na figura 15 está ilustrado o esquema de uma sonda projetada para operar em sistemas excitados através de uma fonte RF com frequência de 27 MHz.

Figura 15 – Sonda de ângulo reto projetada para operar em plasmas de RF a 27 MHz



Fonte: Chen (2003), adaptado pelo autor.

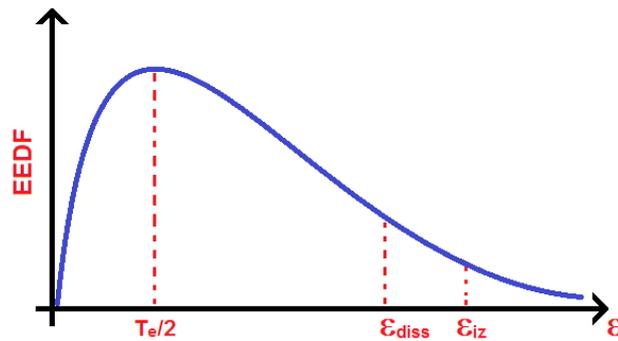
Na figura observa-se que existem filtros tanto para o primeiro harmônico quanto para o segundo da fonte RF. Também é importante que os filtros possuam um fator de seletividade alto. A configuração em série dos filtros auxilia nesse fator.

Utilizando essa técnica de compensação, os dados coletados pela sonda podem ser analisados como descritos anteriormente.

3.6 ANÁLISE DE PLASMAS NÃO-MAXWELLIANOS E BI-MAXWELLIANOS

Existem casos em que a população eletrônica dos plasmas pode apresentar mais de uma distribuição Maxwelliana de energia ou até mesmo uma distribuição não-Maxwelliana (GODYAK; PIEJAK; ALEXANDROVICH, 1993). Uma EEDF Maxwelliana é caracterizada por uma curva como a apresentada na figura 16.

Figura 16 – Função de distribuição de energia dos elétrons (EEDF) Maxwelliana. ϵ_{diss} = limiar de energia para que ocorra a dissociação, ϵ_{iz} = limiar de energia para que ocorra a ionização.



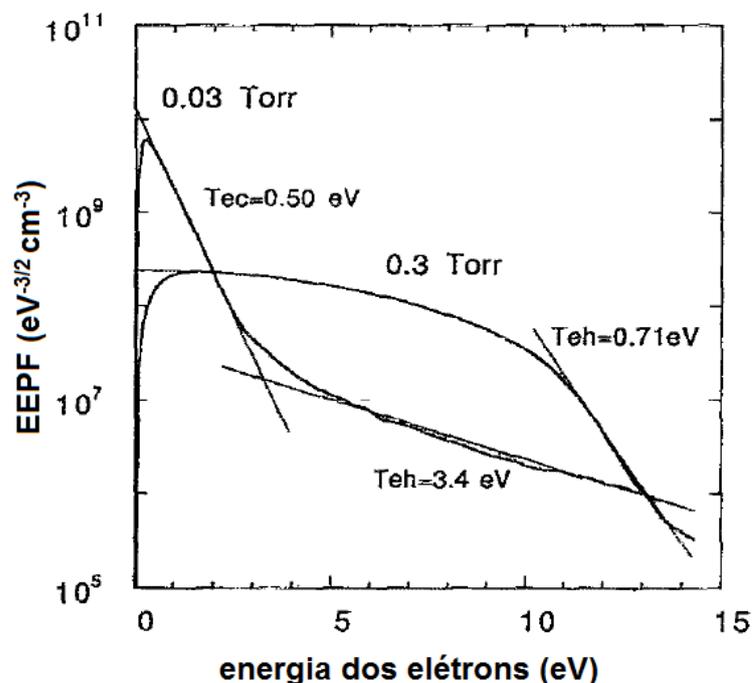
Fonte: Autor.

Geralmente, em uma distribuição Maxwelliana, a função de distribuição apresenta um máximo em $T_e/2$ e uma cauda mais energética quando a se ultrapassa o limiar de energia para colisões inelásticas, como as que promovem dissociações (fragmentações) de moléculas e ionizações (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Somente os elétrons da cauda podem promover, diretamente, os processos de dissociação e ionização, sendo que os elétrons menos energéticos são responsáveis por processos como excitações rotacionais e vibracionais. Geralmente, moléculas são primeiramente dissociadas e após isso ocorre a ionização, isso por que normalmente $\epsilon_{\text{diss}} < \epsilon_{\text{iz}}$ (INAGAKI, 1996). O fato de os limiares de dissociação serem usualmente menores que os de ionização faz com que a taxa de dissociação dos plasmas seja maior que a taxa de ionização (THORNTON, 1983)

Comumente são observados em descargas de baixa pressão, casos onde a cauda energética da EEDF apresenta valores mais elevados ou uma queda mais acentuada (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005), dependendo dos parâmetros operacionais dos plasmas. Isso pode ocorrer devido a processos em que os elétrons ganham energia devido a movimentos aleatórios entre as bainhas formadas nos eletrodos do reator ou em processos de colisões elétrons-neutros (GODYAK; MEYTLIS; STRAUSS, 1995; LIEBERMAN;

LICHTENBERG, 2005). Casos onde a cauda da EEDF apresenta valores mais elevados ocorrem quando duas populações de elétrons, com distribuições de energia Maxwellianas, estão presentes nos plasmas. Estas são caracterizadas como elétrons frios e quentes. Por apresentarem distribuições Maxwellianas, ambas podem ser caracterizadas com suas respectivas densidades de elétrons e temperaturas eletrônicas, sendo n_{ec} e T_{ec} a densidade e temperatura dos elétrons frios e n_{eh} e T_{eh} a densidade e temperatura dos elétrons quentes, com $T_{eh} > T_{ec}$. Plasmas com essas características são conhecidos como bi-Maxwellianos. Casos onde a cauda da EEDF apresenta uma queda mais acentuada são conhecidos como distribuição do tipo de Druyvesteyn e somente podem ser descritas com a utilização da teoria cinética de descargas elétricas. Uma leitura mais aprofundada do assunto pode ser encontrada em (GODYAK; PIEJAK; ALEXANDROVICH, 1993; LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Pode-se observar na figura 17 a função de probabilidade de energia dos elétrons (EEDF) (que basicamente é a EEDF dividida pela raiz quadrada energia dos elétrons) para plasmas de argônio excitados por fonte RF a 13,56 MHz nas pressões de 0,03 Torr e 0,3 Torr.

Figura 17 – Função de probabilidade de energia dos elétrons (EEDF) para plasmas de argônio operados por RF a 13,56 MHz, nas pressões de 0,03 Torr e 0,3 Torr.



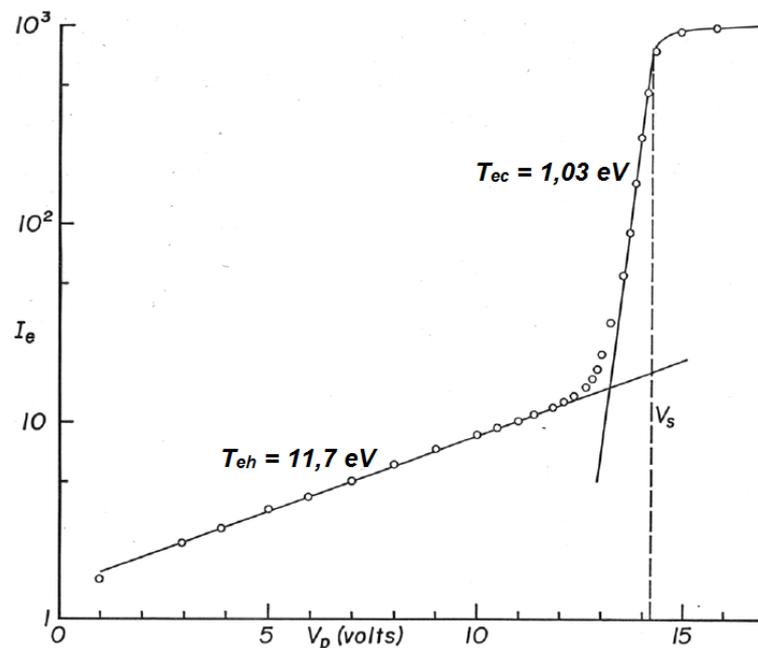
Fonte: GODYAK; PIEJAK; ALEXANDROVICH (1993), adaptado pelo autor.

A curva obtida para 0,03 Torr apresenta a forma bi-Maxwelliana, de onde foram extraídas das duas regiões lineares as temperaturas $T_{ec} = 0,50 \text{ eV}$ e $T_{eh} = 3,4 \text{ eV}$ referentes

os elétrons frios e quentes, respectivamente. Já a curva obtida para 0,3 Torr apresenta a curva do tipo de Druyvesteyn. O termo “temperatura” é definido como sendo a energia cinética média dos elétrons que possuem uma distribuição Maxwelliana e não faz sentido utilizá-lo com o mesmo significado para distribuições do tipo de Druyvesteyn. Entretanto, na literatura, utiliza-se o mesmo termo referente à energia cinética média dos elétrons que participam da região linear de tais curvas. No caso, Godyak, *et al.* utilizam o termo *hot-electron distribution “temperature”*, T_{eh} , para designar a energia média destes elétrons, encontrando um valor de 0,71 eV (GODYAK; PIEJAK; ALEXANDROVICH, 1993).

Considerando o caso de plasmas bi-Maxwellianos, a curva característica da sonda de Langmuir apresentará uma forma semelhante à da figura 18. No caso, a curva é referente somente a corrente de elétrons (I_e) e está plotada em escala semi-log, de forma que a inclinação das regiões lineares já fornecem as temperaturas eletrônicas.

Figura 18 – Curva característica da sonda de Langmuir para plasmas bi-Maxwellianos.



Fonte: CHEN (2003), adaptado pelo autor.

Uma vez que a corrente eletrônica I_e contém a soma das correntes de elétrons frios e quentes, a obtenção direta de T_{ec} através da inclinação da reta pode fornecer valores sobrestimados da temperatura dos elétrons de baixa energia (frios). É conveniente referir-se a esta temperatura como sendo a temperatura aparente dos elétrons frios, $T_{ec,ap}$. Uma descrição sucinta e clara de como se obter T_{ec} , n_{ec} , T_{eh} e n_{eh} pode ser encontrada em (PESSOA, 2009).

Uma vez obtidos tais parâmetros, pode-se calcular a temperatura efetiva dos elétrons, $T_{e,ef}$ como sendo (PESSOA, 2009; GODYAK; PIEJAK; ALEXANDROVICH, 1993):

$$\frac{1}{T_{e,ef}} = \frac{n_{ec}}{n_e} \frac{1}{T_{ec}} + \frac{n_{eh}}{n_e} \frac{1}{T_{eh}} \quad (37)$$

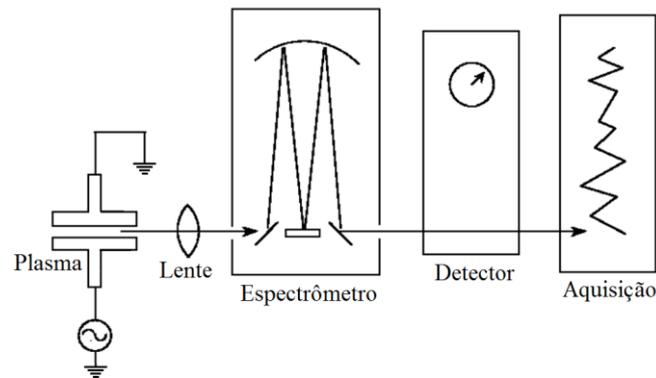
onde $n_e = n_{ec} + n_{eh}$.

Cada uma das populações eletrônicas desempenham papéis importantes nos plasmas. Godyak, *et al.* encontraram que, para plasmas de gases nobres, onde não há colisões inelásticas referentes dissociação de moléculas, os elétrons de alta energia (quentes), são responsáveis por governar as taxas de ionização e queda de potencial através da bainha, ao passo que elétrons frios controlam processos de distribuição da densidade de plasma, comprimento de Debye, fluxo de íons em direção às paredes do reator e estabelecimento de difusão e campo ambipolar nos plasmas (GODYAK; MEYTLIS; STRAUSS, 1995). Estes últimos ocorrem em plasmas fracamente ionizados. Após a produção de um par elétron-íon por colisão inelástica elétron-neutro, ocorre o ganho de energia das espécies devido ao campo elétrico estabelecido na pré-bainha. Como os elétrons adquirem velocidade mais rápido que os íons, haverá uma difusão de elétrons maior que a de íons em direção às paredes do reator. Entretanto, para que o equilíbrio (quase neutralidade) do plasma não seja desbalanceado, um campo elétrico, chamado campo elétrico ambipolar, rapidamente é estabelecido de forma que os elétrons sejam desacelerados e os íons atraídos em direção às paredes (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Desta forma, em plasmas bi-Maxwellianos a perda de cargas nas paredes, regida pelos elétrons de baixa energia, é equalizada por processos de ionização no plasma, controlados pelos elétrons de alta energia (GODYAK; MEYTLIS; STRAUSS, 1995).

4 ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE ESPECTROSCOPIA ÓTICA DE EMISSÃO

Um dos diagnósticos não intrusivos mais comumente utilizados para diagnóstico de plasmas é a espectroscopia ótica de emissão (OES). Basicamente, a luz a ser analisada (em sua maior parte no espectro visível) é coletada através de um esquema ótico e focalizada em uma fenda de entrada do espectrômetro. Na figura 19 está representado o esquema básico de um sistema para a aquisição e análise da emissão ótica do plasma.

Figura 19 – Esquema básico para aquisição da emissão ótica do plasma



Fonte: Chen, Chang (2003), adaptado pelo autor.

Na figura, a luz proveniente do plasma é adquirida através de uma janela (geralmente quartzo ou safira) instalada no reator, ela então é coletada através de uma lente ou fibra ótica e direcionada na entrada de um sistema monocromador que é capaz de medir comprimentos de onda na faixa de 200 nm a 1000 nm por meio da rotação de uma grade de difração e por fim passa pelo sistema detector.

Os componentes básicos de um espectrômetro ótico são:

- Grade de difração ou prisma

Atualmente, prismas não são mais utilizados devido a seu poder de resolução limitado. Grades de difração, por sua vez, podem ser construídas em dimensões relativamente pequenas com poder de resolução com ordens de grandeza maior que o de prismas.

- Detector

Os detectores mais comuns em espectrômetros óticos são do tipo fotodiodo, fotomultiplicadores ou analisador ótico multicanal.

Em detectores do tipo fotodiodo, filtros de interferência são utilizados de forma a se estudar isoladamente uma única linha espectral.

Fotomultiplicadores são capazes de ler somente uma pequena região do espectro por vez, porém é o tipo de detector que apresenta a maior sensibilidade para quando se deseja analisar sinais com baixa intensidade.

Analisadores óticos multicanal conseguem adquirir toda a faixa de comprimentos de onda do espectro, ou segmentos dele, através de uma câmera CCD (charge-coupled detector) e podem ser utilizados tanto para a análise de todo o espectro como para uma simples linha ou banda no espectro.

- Outros componentes óticos

Outros componentes como lentes, espelhos, fibras óticas, íris, bloqueadores óticos, filtros, fendas de entrada (*slit*), etc., podem ser escolhidos apropriadamente de forma a aprimorar o desempenho geral do espectrômetro.

Uma discussão mais detalhada sobre cada um destes componentes pode ser encontrada em LOCHTE-HOLTGREVEN, 1995.

Através da comparação de diferentes linhas espectrais e bandas de emissão, pode-se determinar não somente as espécies atômicas e moleculares no plasma, respectivamente, mas também temperaturas eletrônicas, densidade do plasma e taxa de ionização. Em princípio, efeitos de alargamento de linhas espectrais como alargamento Doppler, alargamento Stark e alargamento devido à pressão podem conter informações sobre velocidade de íons e átomos excitados, densidade do plasma, entre outras (CHEN; CHANG, 2003). Entretanto, a maioria destes efeitos é estudada em plasmas de gases nobres ou de moléculas simples como N₂, O₂ ou H₂ e/ou para condições onde os plasmas possuem alto nível de ionização (plasmas quentes). Desta forma, foge do escopo deste trabalho desenvolver a teoria para a obtenção destes parâmetros.

No estudo de plasmas tecnológicos, a técnica mais utilizada e bem desenvolvida é a de *actinometria*, que será tratada em detalhes mais adiante. Nessa, uma impureza (gás actinômetro) é introduzida no plasma a baixas concentrações e a intensidade das linhas

espectrais dela é comparada com as das linhas ou bandas das espécies de interesse. Uma vez que as espécies no plasma são bombardeadas pelos mesmos elétrons (com mesma função de distribuição de energia) e a concentração do actinômetro é conhecida, pode-se determinar a densidade das espécies estudadas (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; HIPPLER 2008; OCHKIN 2009; AUCIELLO; FLAMM, 1989; CHEN; CHANG, 2003; LOCHTE-HOLTGREVEN, 1995).

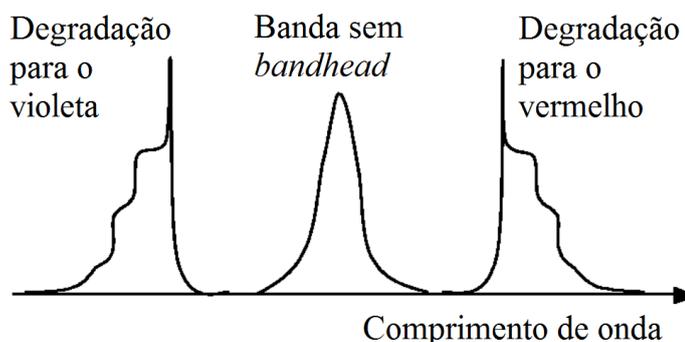
Entre todas as formas que a emissão ótica pode ocorrer no plasma, a mais predominante se dá pela excitação de átomos ou moléculas para estados de energia mais elevados promovida por impacto com elétrons, seguida de um relaxamento (decaimento de energia) para um estado de energia menor, liberando assim um fóton contendo energia igual à diferença entre esses dois estados de energia.

A emissão ótica de átomos é razoavelmente simples, uma vez que somente transições entre estados eletrônicos podem ocorrer. Assim, espectros atômicos possuem picos bem definidos, de formato bem acentuado e quase que monoenergéticos.

Espectros moleculares são mais complexos, uma vez que moléculas possuem um grande número de estados eletrônicos juntamente com estados vibracionais e rotacionais que se sobrepõem aos eletrônicos. A pequena diferença energética entre os estados vibracionais e rotacionais, os efeitos de alargamento devido à movimentação das moléculas que estão emitindo e colisões fazem com que todas as emissões se sobreponham, formando assim bandas de emissão ao invés de picos finos bem definidos e facilmente identificáveis (linhas atômicas). Frequentemente, observa-se um formato bem definido no começo da banda, chamado de *bandhead*, que é utilizado para identificá-la. Depois da *bandhead* são observados picos menores, ou uma região que decresce de intensidade gradualmente (sombreado), efeito também conhecido como *degradação da banda* ou simplesmente *degradação*. A diferença entre a observação de pequenos picos ou um sombreado irá depender tanto da resolução espectral do espectrômetro quanto da natureza do plasma em questão. A degradação pode ocorrer tanto para o vermelho, onde a *bandhead* possui um comprimento de onda menor do que o restante do sombreado, quanto para o violeta (ou azul), onde a degradação da banda ocorre para energias maiores das que a da *bandhead*. A degradação de energia irá ocorrer para o vermelho ou para o violeta dependendo da configuração dos estados energéticos vibracionais e rotacionais da molécula. Ainda pode ocorrer que tal configuração faça com que a degradação ocorra para as duas direções do espectro, frequentemente resultando em uma

banda larga sem uma *bandhead* bem definida. Casos onde a banda se estende numa faixa pequena de comprimentos de onda (sem sombreado) podem ser confundidos com emissões atômicas. Os casos estão ilustrados na figura 20.

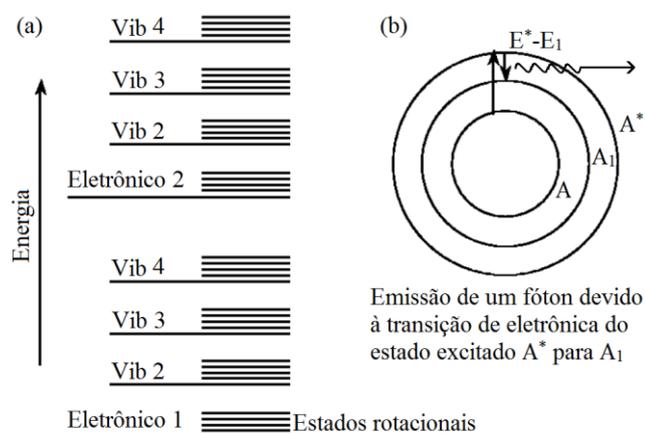
Figura 20 – Exemplo de bandas típicas devido à emissão ótica molecular.



Fonte: Chen, Chang (2003), adaptado pelo autor.

Na figura 21 estão ilustrados, de forma simplificada, os estados de energia tanto para uma molécula (a), quanto para um átomo (b). A excitação do átomo através de um impacto eletrônico faz com que um elétron no estado A ganhe energia, ocupando assim o estado excitado A^* , subseqüentemente, ele perde energia por emissão espontânea de um fóton, ocupando assim um estado de menor energia A_1 que não necessariamente é o estado fundamental. Tipicamente, o comprimento de onda emitido devido a transições eletrônicas se encontra na faixa entre 200 nm e 800 nm. Na tabela 2, estão resumidos os valores típicos de energia entre transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais.

Figura 21 – Estados de energia para moléculas (a) e átomos (b) (simplificado) e transição eletrônica de estado excitado para um de menor energia com liberação de um fóton no átomo.



Fonte: Chen, Chang (2003), adaptado pelo autor.

Tabela 2 – Faixa de valores típicos de separação energética entre transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais.

Nível de energia	Energia (eV)	Energia (cm^{-1})
Eletrônico	0,8 – 18,0	6500 – 145000
Vibracional	0,02 – 0,60	200 – 5000
Rotacional	0,00001 – 0,00060	0,1 – 5

Fonte: Produção do próprio autor.

4.1 O MÉTODO ACTINOMÉTRICO

Para se interpretar os espectros é necessário que se considere a cinética dos processos de excitação e relaxamento no plasma. O meio plasma pode conter um numero muito grande de emissões em diferentes comprimentos de onda resultante das transições permitidas segundo relações da mecânica quântica, onde há a combinação de estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais. Primordialmente o impacto eletrônico é o responsável por criar excitações no plasma de forma que o conhecimento da função de distribuição de energia dos elétrons é necessário para se descrever quantitativamente a concentração das espécies no plasma.

A densidade de uma determinada espécie A, n_A , pode ser encontrada através da relação:

$$I_\lambda = \alpha_{\lambda A} n_A \quad (38)$$

onde I_λ é a intensidade de emissão ótica integrada sobre o comprimento da linha de emissão (usualmente dado em comprimentos de onda), e

$$\alpha_{\lambda A} = k_D(\lambda) \int_0^\infty 4\pi v^2 dv Q_{A^*} \sigma_{\lambda A}(v) v f_e(v) \quad (39)$$

aqui,

$f_e(v)$ é a função de distribuição de energia dos elétrons,

$\sigma_{\lambda A}(v)$ é a seção de choque para a emissão de um fóton de comprimento de onda λ devido a excitação da espécie A por impacto eletrônico,

Q_{A^*} é o rendimento quântico para a emissão de um fóton a partir do relaxamento do estado excitado A^* ($0 \leq Q_{A^*} \leq 1$),

$k_D(\lambda)$ é a constante de resposta do fotodetector para o comprimento de onda λ ,

v é a velocidade do elétron.

Para plasmas a baixas pressões e estados excitados com curtos períodos de vida $Q_{A^*} \approx 1$. No entanto Q_{A^*} pode ser menor que a unidade para estados metaestáveis devido a relaxamentos por colisões com outras espécies, ionizações, ação do campo elétrico entre

outros processos que promovem a desocupação do estado de energia excitado sem que haja a emissão de um fóton.

A seção de choque $\sigma_{\lambda A}$ difere da seção de choque para a excitação da espécie A para o estado excitado A^* , σ_{A^*} , uma vez que a emissão espontânea de um fóton pode ocorrer para diferentes níveis de energia abaixo do estado excitado. Essas duas podem ser relacionadas através da equação: $\sigma_{\lambda A} = b_{\lambda} \sigma_{A^*}$, onde b_{λ} é o *branching ratio* (traduzindo diretamente, razão de ramificação) que fornece a probabilidade da emissão de um fóton de comprimento de onda λ a partir do estado excitado A^* .

Tipicamente, $\sigma_{\lambda A}$ é conhecido, porém $f_e(v)$ não. Isso por que geralmente, não se tem somente uma temperatura eletrônica (considerando uma distribuição de Maxwell-Boltzmann) (CHEN; CHANG, 2003; GODYAK; MEYTLIS; STRAUSS, 1995; GODYAK; PIEJAK; ALEXANDROVICH, 1993; CHEN 2003). Parâmetros de operação do plasma como pressão, potência, frequência de operação, dimensões do reator entre outros, fazem com que $f_e(v)$ mude seu formato. Os elétrons com energia suficiente para promover os processos de excitação estão contidos na cauda mais energética da função de distribuição, que por sua vez apresenta alta sensibilidade à variação de tais parâmetros (CHEN; CHANG, 2003). Conseqüentemente, a seção de choque $\sigma_{\lambda A}$ também é alterada e não se pode mais dizer que n_A é diretamente proporcional a I_{λ} , o que limita a utilização da equação (38).

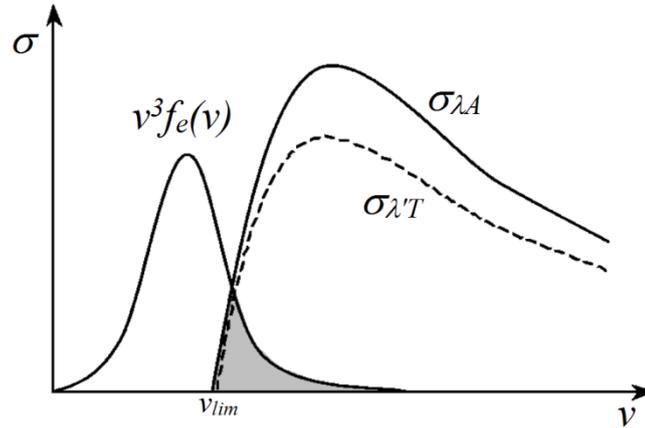
Uma forma de se solucionar o problema é adicionar ao plasma um gás inerte (T) a uma determinada concentração conhecida, n_T , de forma a se analisar a intensidade relativa da emissão da espécie de interesse com a deste. Essa comparação relativa faz com que variações na função de distribuição de energia dos elétrons sejam compensadas, podendo-se analisar quantitativamente n_A (COBURN; CHEN, 1980).

Frequentemente usa-se um gás nobre, como o argônio, de forma que este não reaja com as espécies do plasma e nem se deposite sobre as superfícies em contato com o plasma, mantendo sua concentração relativamente constante quando parâmetros, como potência aplicada ao plasma, são variados. A concentração do gás inerte (também chamado de gás actinômetro ou simplesmente actinômetro) pode ser calculada através da lei dos gases ideais baseada na pressão total de operação e na pressão parcial do actinômetro.

Escolhendo um estado excitado, T^* , do gás actinômetro (T) que possua uma energia limiar de excitação próxima da necessária para a excitação da espécie A , $\varepsilon_{T^*} \approx \varepsilon_{A^*} \approx \varepsilon_*$, tem-

se que as seções de choque $\sigma_{\lambda A}$ e $\sigma_{\lambda' T}$ para a emissão de um fóton de comprimento de onda λ (para A) e λ' (para T) serão similares, como representado na figura 22.

Figura 22 – Seções de choque para emissão de um fóton de comprimento de onda λ (para A) e λ' (para T) em função da velocidade dos elétrons. Também está representada a forma típica do integrando da equação (38) ($v^3 f_e(v)$).



Fonte: Lieberman, Lichtenberg (2005), adaptado pelo autor.

Uma forma típica do integrando $v^3 f_e(v)$ da equação (39) também está representada na figura, onde a parte hachurada representa a região onde as funções se sobrepõem.

Análogo às equações (38) e (39), tem-se para o actinômetro:

$$I_{\lambda'} = \alpha_{\lambda' T} n_T \quad (40)$$

$$\alpha_{\lambda' T} = k_D(\lambda') \int_0^{\infty} 4\pi v^2 dv Q_{T^*} \sigma_{\lambda' T}(v) v f_e(v) \quad (41)$$

Uma vez que o termo contendo função de distribuição de energia dos elétrons se sobrepõe a σ em uma pequena região, pode-se aproximar as seções de choque como sendo funções lineares para regiões próximas da velocidade eletrônica limiar de excitação (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005; CHEN; CHANG, 2003):

$$\sigma_{\lambda' T} \approx C_{\lambda' T} (v - v_{lim}) \quad (42)$$

e

$$\sigma_{\lambda A} \approx C_{\lambda A} (v - v_{lim}) \quad (43)$$

onde $C_{\lambda'T}$ e $C_{\lambda A}$ são constantes de proporcionalidade e v_{lim} é a velocidade mínima limiar para que a colisão eletrônica promova a excitação. Assim, fazendo a razão entre as equações (38) e (40), tem-se que:

$$n_A = C_{AT} n_T \frac{I_\lambda}{I_{\lambda'}} \quad (44)$$

onde

$$C_{AT} = \frac{k_D(\lambda') Q_{T^*} C_{\lambda'T}}{k_D(\lambda) Q_{A^*} C_{\lambda A}} \quad (45)$$

Nota-se que C_{AT} não depende dos parâmetros aplicados ao plasma.

Algumas vezes é possível se escolher linhas de emissão do actinômetro tais que $Q_{A^*} \approx Q_{T^*}$, e também $\lambda \approx \lambda'$. Dessa forma tem-se que $k_D(\lambda) \approx k_D(\lambda')$ e conseqüentemente, a constante de proporcionalidade, $C_{AT} \approx \frac{C_{\lambda'T}}{C_{\lambda A}}$, se dá basicamente em função do comportamento das duas seções de choque perto do limiar de excitação.

Se n_T for conhecido e I_λ e $I_{\lambda'}$ forem medidos, a concentração absoluta (n_A) da espécie A pode ser calculada. Mesmo que C_{AT} não seja conhecido (o que frequentemente ocorre), variações relativas de n_A podem ser obtidas em relação a variações dos parâmetros de operação do plasma. Isto se dá pelo fato de C_{AT} não depender destes e qualquer variação na função distribuição de energia dos elétrons irá se cancelar devido à relação na equação (44).

Uma discussão mais detalhada e aprofundada desta teoria poder ser encontrada em OCHKIN, 2009.

Na prática, em plasmas de baixa densidade de energia, a energia cinética dos elétrons é termalizada através de processos de ionização e fragmentação, de forma que a temperatura eletrônica varie pouco. Nestas condições, uma pequena parcela dos gases ou vapores passa pelos processos acima citados, fazendo com que variações na pressão, potência, distância entre eletrodos entre outros, não altere significativamente a função de distribuição de energia dos elétrons (CHEN; CHANG, 2003).

Por fim, o método actinométrico ainda pode gerar resultados bem coerentes mesmo que as seções de choque possuam valores que não sejam próximos (COBURN; CHEN, 1980; CHEN; CHANG, 2003).

Frequentemente usa-se o gás argônio como actinômetro numa proporção de 1 – 5% (n_T). A linha espectral utilizada é identificada em 750,4 nm com um limiar de excitação de 13,5 eV.

5 ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Embora esta técnica seja de caráter macroscópico, ela pode fornecer características que estão relacionadas com estruturas microscópicas do material produzido, como energia de superfície, trabalho de adesão e energia de adesão. Ela também caracteriza a molhabilidade da superfície em relação a um dado líquido. Quando o líquido é a água, esta técnica revela o caráter hidrofóbico/hidrofílico do material, ou seja, a tendência da água se espalhar ou não sobre sua superfície.

O conhecimento de tais características é de alta importância em aplicações como, recobrimento de materiais, pinturas, tratamentos anticorrosivos entre outros (TEIXEIRA; HONDA, 2003). Esta técnica também é amplamente utilizada para a caracterização de materiais empregados em biomedicina (ADAMSON; GAST, 1997), como, por exemplo, quando se deseja determinar como se dá a interação entre fluidos biológicos e cateteres, implantes, lentes de contato, etc.

Uma vez que os polímeros produzidos nesse trabalho são voltados para aplicações em biomedicina, características de molhabilidade são um dos pré-requisitos para a viabilização de suas aplicações. Além disso, as características de energia de superfície e energia de adesão estão intimamente relacionadas às estruturas poliméricas e grupos polares da superfície, de forma que a interpretação destas propriedades pode ser relacionada aos processos de formação dos polímeros.

O ângulo de contato θ é definido entre a tangente à gota no ponto de contato entre ela e a tangente à superfície em análise (TEIXEIRA; HONDA, 2003), sendo que as duas tangentes pertencem a um plano de simetria da gota, como pode ser visualizada na figura 23.

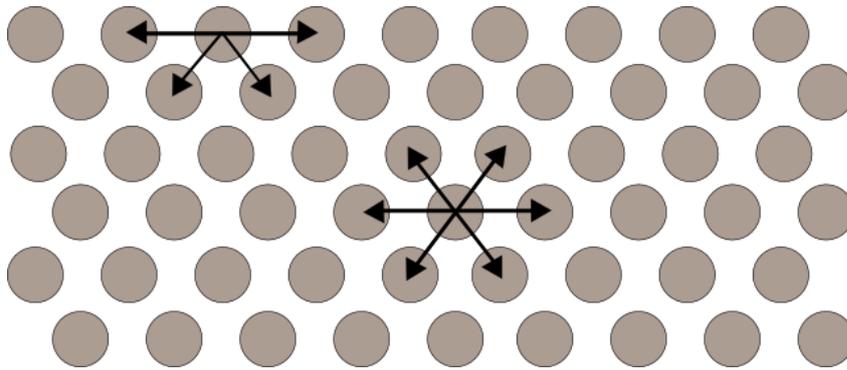
Figura 23 – Representação de uma gota sobre uma superfície sólida.



Fonte: Autor.

A energia de superfície está intimamente ligada ao ângulo de contato (TEIXEIRA; HONDA, 2003). As moléculas e átomos do líquido podem se mover livremente no seu interior de modo a minimizar a energia potencial. Assim, supondo o líquido em equilíbrio e homogêneo, as moléculas que estão mais próximas da interface são submetidas a forças dirigidas para o centro da gota devido ao desbalanceamento de forças nesta região, como pode ser visto na figura 24.

Figura 24 – Forças atuando em moléculas no interior e na superfície de um material (líquido).



Fonte: Autor.

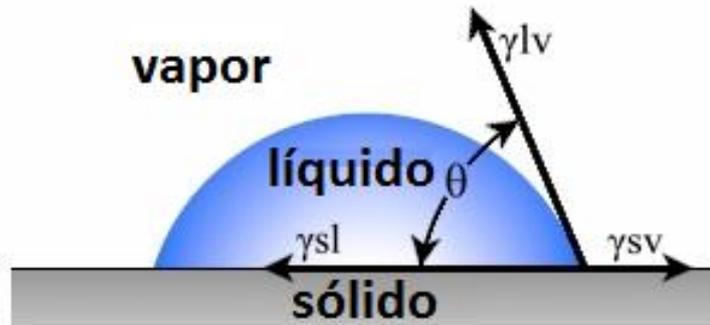
Desta forma, nota-se que, ao se estabelecer o equilíbrio, haverá um aumento na distância média entre as moléculas do líquido em regiões próximas a superfície da gota em relação às moléculas em seu interior. Para que esta configuração seja estabelecida, um trabalho é realizado sobre as moléculas do líquido. Esse gera uma energia potencial que é denominada energia de superfície.

As forças que frequentemente estão presentes em interfaces do tipo sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor são as forças de Van der Waals, envolvendo dipolos e dipolos induzidos. Nestas interações também está envolvido o princípio de exclusão de Pauli.

Quando o líquido em estudo é a água, caso $\theta < 90^\circ$ diz-se que o material é hidrofílico, caso $\theta > 90^\circ$ diz-se que ele é hidrofóbico. Esta é a característica do material denominada como molhabilidade (ADAMSON; GAST, 1997).

Quando este tipo de estudo é feito, deve-se levar em conta não somente a interface sólido/líquido, mas também as interfaces líquido/vapor e sólido/vapor. A cada uma delas está relacionada uma tensão interfacial, como representado na figura 25.

Figura 25 – Ângulo de contato e tensões interfaciais.



Fonte: Ramé-Hart (2014), adaptado pelo autor.

Sendo:

γ_{LV} – tensão interfacial líquido/vapor,

γ_{SV} – tensão interfacial sólido/vapor,

γ_{SL} – tensão interfacial sólido/líquido.

Se houver um pequeno deslocamento do líquido, alterando o ângulo de contato de $\Delta\theta$, e varrendo uma área ΔA , haverá também uma variação na energia de superfície ΔG dada por:

$$\frac{\Delta G}{\Delta A} = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (46)$$

Considerando-se a gota em equilíbrio (repouso) tem-se a equação:

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (47)$$

e portanto:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} = -\gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (48)$$

que é a equação de Young, obtida por ele em 1805.

O termo γ_{SV} na equação de Young representa a energia de superfície de um substrato sólido, resultante da adsorção do vapor advindo do líquido e pode ser consideravelmente menor que a energia livre de superfície do sólido no vácuo, γ_S . Esta redução na energia de superfície do sólido, quando coberto por uma camada de vapor, tem sido definida

conceituando-se uma pressão de espalhamento de equilíbrio, Π_s , tal que, quando o vapor pode ser considerado um gás ideal é dado por:

$$\Pi_s = RT \int_0^{p_0} \Gamma d(\ln p) \quad (49)$$

Onde:

R – é a constante universal dos gases perfeitos,

T – a temperatura de equilíbrio do sistema,

Γ – a concentração superficial do vapor adsorvido,

p – a pressão local do vapor,

p_0 – a pressão de equilíbrio do vapor.

Assim, a equação de Young pode ser reescrita como:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) + \Pi_s \quad (50)$$

Quando $\theta > 0^\circ$ o líquido não se espalha sobre a superfície, mas quando $\theta = 0^\circ$ o líquido se espalha livremente sobre a superfície. Este comportamento depende de características tanto do líquido quanto do sólido em questão, como viscosidade e rugosidade, respectivamente.

Quando se tem um espalhamento espontâneo obtém-se que:

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (51)$$

ou,

$$\gamma_s \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} + \Pi_s \quad (52)$$

Esta relação pode ser escrita em termos do coeficiente do espalhamento, S , definido pela expressão:

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (53)$$

ou

$$S = \gamma_s - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} - \Pi_s \quad (54)$$

Desta forma, quando um líquido se espalha livremente sobre a superfície de um sólido observa-se que $S \geq 0$.

O trabalho de adesão W_a pode ser definido como o negativo da energia de adesão entre um sólido e um líquido através da equação de Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (55)$$

que combinada com a equação de Young gera a equação de Young–Dupré (ADAMSON; GAST, 1997):

$$W_{LV} = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = W_a - \Pi_s \quad (56)$$

A grande vantagem de se trabalhar com esta equação é que se consegue determinar com facilidade e precisão W_{LV} , pois envolve grandezas de fácil determinação, θ e a tensão superficial do líquido γ_{LV} .

Entretanto, para superfícies com baixa energia, tais como filmes finos de carbono, Π_s é desprezível, de forma que $W_{LV} = W_a$ (MARINS; RANGEL, 2010).

Quando $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$, e tem-se que:

$$W_a = 2\gamma_{LV} \quad (57)$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$ é denominada trabalho de coesão do líquido. Assim quando o líquido se espalha totalmente sobre a superfície de um material ($\theta = 0$) o trabalho de adesão se iguala ou supera o trabalho de coesão. Em outras palavras, o líquido se espalha quando as forças de atração líquido-sólido superam as forças de atração líquido-líquido.

Quando $\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$, tem-se que:

$$W_a = 0 \quad (58)$$

ou seja, neste caso limite, não há adesão entre o líquido e a superfície.

Fowkes (1964), Owens e Wendt (1969), Kaelble (1970) e Wu (1971) ainda aprimoraram a equação de Young-Dupré levando em conta as contribuições de interações dispersivas (não polares) e não dispersivas (polares) entre o sólido e líquido (TEIXEIRA; HONDA, 2003).

6 ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e de microondas. Quando interage com um material, pode ser absorvida pelas ligações químicas deste, sendo que a absorção se dá quando a energia da radiação é semelhante à energia de vibração das ligações entre os átomos do material. Isso permite que ligações químicas possam ser identificadas através de padrões de absorção no espectro resultante da interação da radiação com o material. Esta técnica é conhecida como espectroscopia infravermelha e é amplamente utilizada para caracterização da estrutura molecular de líquidos, gases e sólidos (BELLAMY, 1958; WILLIAMS; FLEMING, 1973; VANDERMASS, 1970).

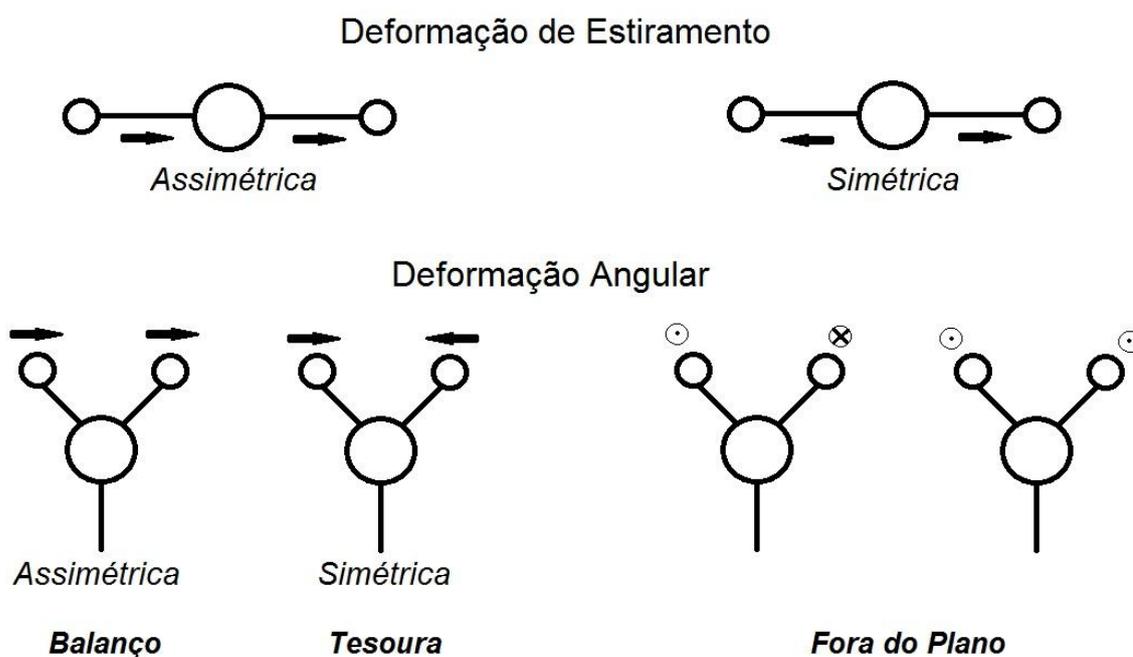
Como dito anteriormente, uma ligação química irá absorver a radiação em uma faixa de energias que sejam compatíveis com a energia necessária para que suas ligações sejam excitadas. A frequência, ou o comprimento de onda, em que uma ligação vai absorver energia depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria com que átomos estão configurados. Em compostos orgânicos, a maioria das ligações absorve radiação dentro de uma faixa de frequência entre 12000 e 120000 GHz, abrangendo assim uma parte do espectro infravermelho. Espectrômetros infravermelho geralmente operam com uma fonte de radiação que emite em uma ampla faixa de frequências na região do infravermelho, porém, ao invés de se utilizar unidades de frequência, comumente utiliza-se unidades de número de onda, sendo o intervalo de estudo geralmente entre 5000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

À temperatura ambiente, os átomos que compõem um material estão em constante movimento vibracional, vibrações estas que se dão em relação às ligações químicas entre eles. Desta forma, as ligações absorvem energia somente quando ela é capaz de excitar um tipo específico de vibração (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979). Contudo, espectros infravermelho de sólidos muitas vezes apresentam bandas de absorção ao invés de picos bem definidos. Isso se dá pelo fato de que as vibrações dos átomos em uma cadeia polimérica, ou uma estrutura cristalina, dependem não somente de suas ligações com átomos vizinhos, como também da região em que a ligação se encontra, ou seja, a energia de vibração depende da vizinhança da ligação. Como as ligações podem se encontrar em diferentes regiões do

material, o que é muito comum para polímeros produzidos a plasma, ora podem absorver radiação em frequências mais altas, ora mais baixas.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. Este modo de vibração também é conhecido como de estiramento ou *stretching*. As vibrações de deformação angulares, ou *bending*, correspondem a variações de ângulos das ligações, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Ambas podem ocorrer de maneira simétrica ou assimétrica. Estas vibrações estão esquematizadas na figura 26.

Figura 26 – Modos de vibração molecular.



Fonte: Autor.

Somente as vibrações que resultem em alterações rítmicas do momento dipolar das moléculas são observadas ao infravermelho.

O espectro infravermelho de um composto ou material com estrutura desconhecida pode ser caracterizado simplesmente comparando suas bandas de absorção com os padrões estabelecidos na literatura (YASUDA, 1978; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979; GORDON; FORD, 1972). Basicamente, pode se usar duas características de uma banda de absorção para identificá-la: a faixa de números de onda em que ela está contida, permitindo

identificar o grupo funcional envolvido na absorção e a intensidade de absorção, que permite obter a densidade deste grupo funcional no material examinado.

Para se calcular a densidade de ligação utiliza-se um método que foi primeiramente descrito por Lanford e Rand (1978) (LANFORD; RAND, 1978) e que pode ser encontrado em detalhes em MOTA, 1992 (MOTA, 1992). Neste, são realizados cálculos da absorção integrada de uma determinada banda de absorção, o que é proporcional à densidade de ligações em um material. Contudo, a absorção de radiação por uma ligação, como dito anteriormente, depende não somente do tipo de ligação como também da composição do material e de sua estrutura. Como as cadeias poliméricas de filmes finos depositados a plasmas são formadas de forma aleatória, fica difícil determinar as constantes de proporcionalidade de cada ligação, o que limita a análise de absorção integrada dos espectros FTIR ao caso semi-quantitativo. Além disso, a comparação direta entre ligações do mesmo tipo, em filmes produzidos sobre diferentes condições se torna inviável através desta técnica. Contudo, uma vez que se comparam ligações dentro de um mesmo material, calculando-se a razão entre as absorções integradas de cada ligação, as constantes anteriormente citadas podem ser eliminadas, permitindo assim que se avaliem as densidades relativas das ligações entre materiais produzidos em diferentes condições.

7 METODOLOGIA

7.1 O SISTEMA EXPERIMENTAL

A câmara do reator utilizado para produção dos plasmas e filmes finos foi usinada em aço inox em formato cilíndrico medindo aproximadamente 22 cm de diâmetro e 25 cm de altura (internos), vide figuras 27 e 28. Em seu interior estavam dispostos dois eletrodos circulares, com aproximadamente 10 cm de diâmetro, de faces planas paralelas onde um deles (o superior) estava ligado à fonte de alimentação do sistema e o outro ligado ao terra, sendo que este último também servia como porta amostras. As paredes internas do reator foram polidas até que se obtivessem qualidades óticas, com rugosidade de aproximadamente 0,5 μm ou menos. Isso facilitava o processo de limpeza e garantia que uma quantidade elevada de impurezas não se alojasse nas paredes.

A câmara possuía oito janelas de vidro dispostas radialmente a meio plano onde estavam ligados o sistema de vácuo, medidores de pressão, sistemas de admissão de gases e monômeros, espectrômetro de massa (não operante durante a realização desse trabalho) e a sonda de Langmuir. Em uma das janelas foram posicionadas fibras óticas para que a luz proveniente do plasma pudesse ser coletada e analisada pelos espectrômetros óticos.

O sistema de alimentação era composto por um conjunto fonte/casador. A fonte de alimentação era uma *Tokyo Hy-Power* modelo *RF-300* que operava na frequência de 13,56 MHz fornecendo de 1 a 300 W de potência com resolução de 1 W. Nela foi ligado o casador *Tokyo Hy-Power* modelo *MB-300* que permitia o casamento de impedâncias da fonte com o plasma, minimizando assim a potência refletida de volta ao sistema e protegendo os outros aparelhos ligados à rede.

O sistema de vácuo ligado à câmara do reator era constituído por duas bombas mecânicas *Edwards* modelo *M18* com vazão de 18 m^3/h e uma bomba turbo molecular *Edwards* modelo *EXT250*. Uma das bombas mecânicas foi ligada diretamente à câmara do reator, permitindo alcançar pressões em torno de 10 mTorr. A segunda bomba mecânica foi ligada em série com a bomba turbo molecular servindo basicamente para evacuá-la. O sistema da bomba turbo molecular foi ligado ao reator através de uma válvula tipo gaveta. Com o funcionamento desse sistema a câmara podia atingir pressões de aproximadamente 1×10^{-4} mTorr. Usualmente, as descargas foram geradas somente com a primeira bomba mecânica

ligada, sendo que a bomba turbo molecular era usada somente para fins de limpeza, fazer purga do reator ao início de cada processo experimental.

Para a admissão de gases, dispunha-se de um fluxômetro *Edwards* modelo 825 *Mass Flow Controller* controlado por um *Automatic Mass Flow Controller* modelo 1605 que permitia o controle de gases inertes com uma resolução de 0,1% podendo variar desde 0 até 500 scc/m. Os monômeros eram admitidos através de um reservatório ligado à câmara do reator por uma válvula agulha.

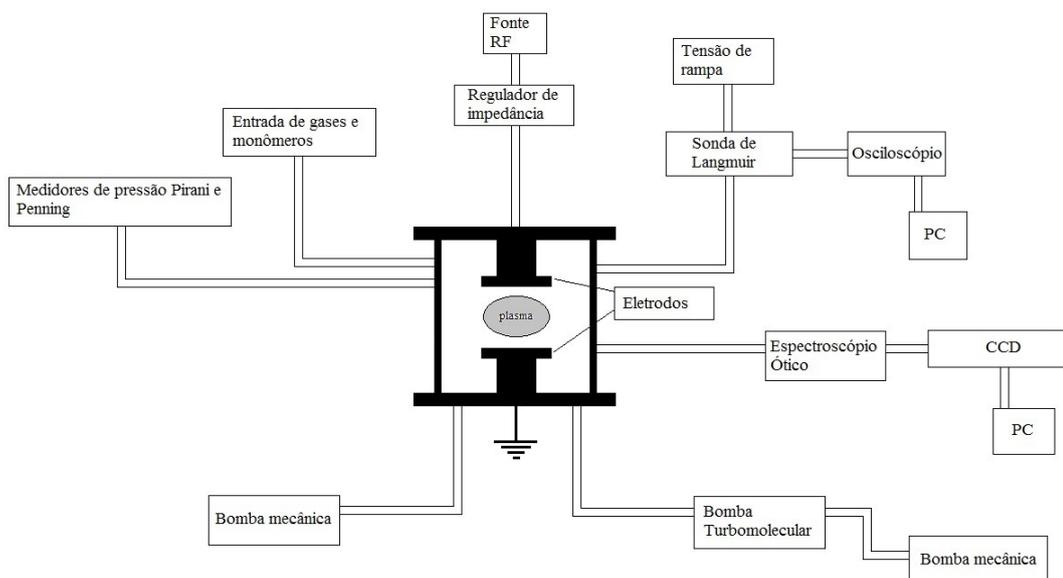
Mesmo que o reator operasse em pressões da ordem de 10 mTorr, o monômero diglime apresentava o problema de se condensar quando em contato com as paredes do reator, desta forma, para que se vaporizasse e introduzisse o monômero na região onde eram realizadas as descargas, o reservatório foi aquecido por uma resistência em formato de filamento que também envolvia todo o reator. O material utilizado como resistência era uma liga de níquel-cromo que, ligada a um reostato, permitia também que as paredes do reator atingissem temperaturas em que os vapores não conseguissem se condensar, temperaturas essa entre 45 e 50 °C. Além disso, impurezas como vapor de água também eram parcialmente eliminadas através deste processo.

Os monômeros 2-metil-2-oxazolina e etilenodiamina reagem com os materiais dos quais são feitos os O-ring de vedação do reator, desta forma, foram confeccionados anéis de teflon e os flanges de encaixe foram usinados de maneira a formar um perfil de lâmina circular. A vedação então era realizada através do ancoramento mecânico entre flange e anel de teflon. Também foram usadas válvulas de admissão que possuíssem componentes de teflon. Essas configurações foram utilizadas entre o reservatório dos monômeros e a tubulação que os conduzia até o reator, após esse caminho, por estarem em condições de baixa concentração, não era necessário que se substituíssem os componentes do reator.

Para monitoramento das pressões, foram acoplados à câmara do reator medidores de pressão *Pirani* e *Full Range*. O medidor *Pirani* permite que sejam monitoradas pressões até 4,5 mTorr, aproximadamente. Em condições de pressões mais baixas que esta, devia-se alternar para o medidor *Full Range* que permite uma faixa de varredura até pressões da ordem de 1×10^{-4} mTorr.

O diagrama de blocos do sistema está ilustrado na figura 27 onde estão representados também seus componentes e periféricos.

Figura 27 – Diagrama de blocos do reator.



Fonte: Autor

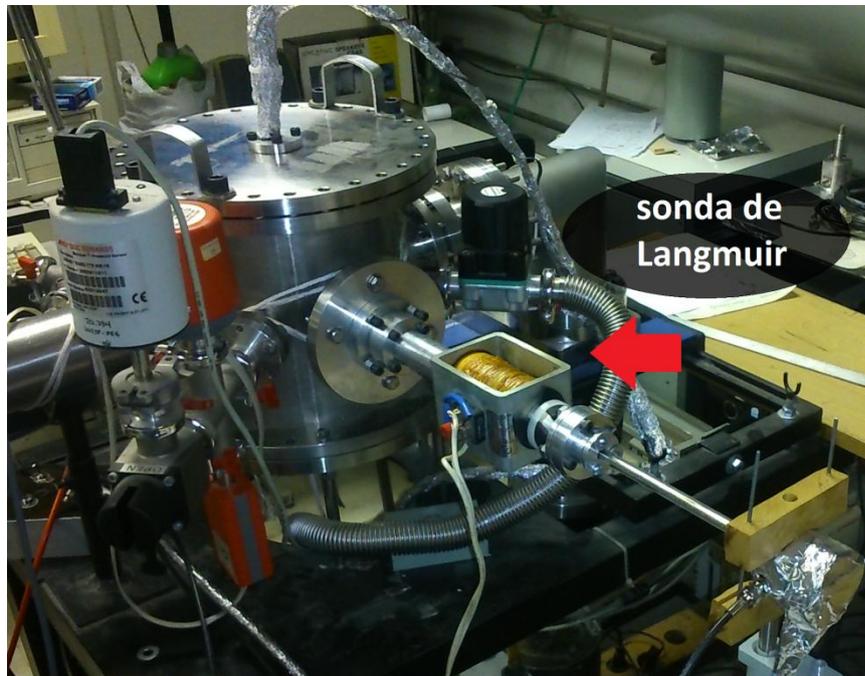
Nas figuras 28 e 29 podem-se observar as fotografias da parte dianteira e traseira, respectivamente, do sistema experimental. Na figura 29, a sonda de Langmuir pode ser vista acoplada à câmara do reator.

Figura 28 – Fotografia do sistema experimental, frente.



Fonte: Autor

Figura 29 – Fotografia do sistema experimental, parte traseira onde pode ser observada a sonda de Langmuir acoplada à câmara do reator.



Fonte: Autor

A partir da sonda de Langmuir construída obtém-se a temperatura eletrônica de plasmas polimerizantes em virtude do sistema projetado, onde a sonda fica isolada do meio plasma através de um tubo de vidro com fechamento automático, que permite que a sonda só entre em contato com a descarga durante a leitura, que era de 1,5 a 3,0 segundos, tempo necessário para realizar uma média de 64 varreduras.

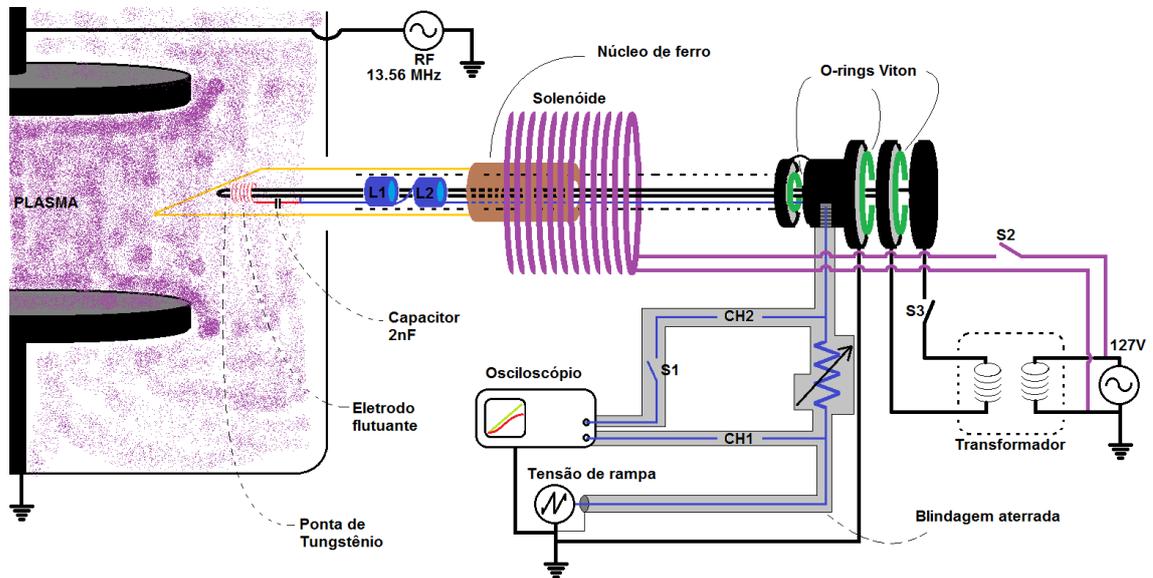
Próximo à ponta da sonda se encontram dois filtros de radiofrequência, ligados em série, ajustados para impedir que os harmônicos, causados pelo sinal de radiofrequência, próximos de 13,56 MHz, interferissem nos sinais coletados pela sonda, vide figura 30.

Mesmo que a sonda fique pouco tempo em contato com o plasma, após a realização de algumas medidas, percebe-se que a corrente coletada tende a diminuir de intensidade. Isso por que é impossível de se impedir que uma camada polimérica, mesmo que muito fina, seja depositada sobre a ponta da sonda durante sua exposição ao plasma e o efeito acumulativo das exposições inviabiliza o uso consecutivo da sonda durante a realização do experimento. Além disso, a resistência sobre a qual se mede a diferença de potencial no circuito da sonda deve ser ajustada dependendo das condições do plasma como, pressão, potência e até mesmo quando se altera o monômero. Desta forma, para que se encontre um valor de resistência adequada

para a aquisição de dados, é necessário que a sonda fique exposta por alguns instantes ao plasma. Assim, mesmo que a sonda possua um mecanismo de proteção retrátil, este não garante que não haja a contaminação da ponta da sonda, por deposição de uma camada extremamente fina de filme, durante os procedimentos experimentais. Para solucionar tal problema, a sonda projetada possui uma ponta de tungstênio, que basicamente é um fio cilíndrico curvado, de forma que as duas extremidades dele fiquem no interior da sonda. Elas então são ligadas a um sistema que consiste de um transformador e um reostato ligado à rede. Esse sistema permite que uma corrente de alguns amperes passe através da ponta da sonda aquecendo-a por efeito Joule, o que permite o processo conhecido como *degassing*, onde o material depositado sobre a mesma é ejetado dela. É importante salientar que a parte da ponta no exterior da sonda foi revestida com Torr-Seal e tubos de vidro, de maneira a garantir que a geometria da sonda em contato com o plasma continuasse sendo aproximadamente um cilindro reto e também para que a corrente coletada pudesse apresentar a região exponencial (caso o tamanho da ponta seja demasiadamente grande, não se observa corretamente a curva característica da sonda). Outro ponto importante é que o sistema de coleta de dados era isolado eletricamente do sistema que aquecia a ponta da sonda através de chaves que podem ser ligadas e desligadas, impedindo que um circuito interferisse no outro.

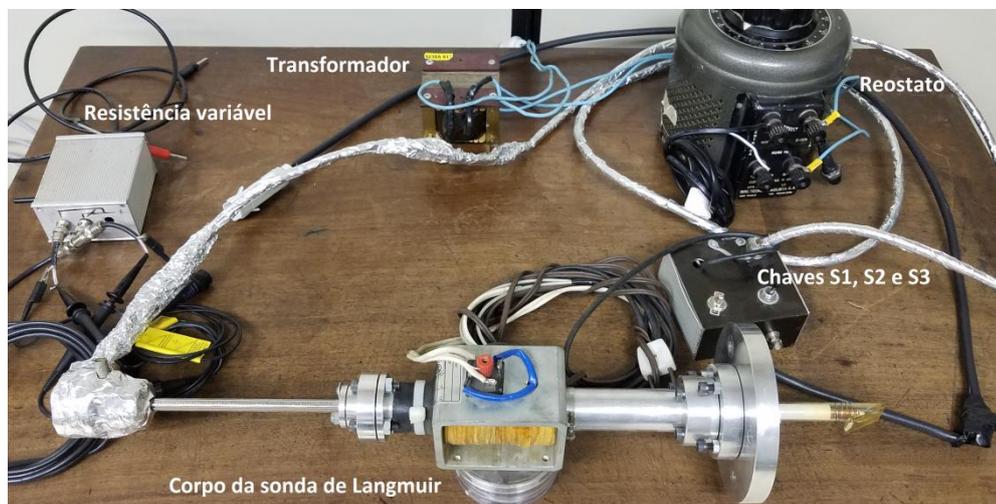
Esse arranjo permitiu que a sonda fosse calibrada e os dados coletados puderam ser analisados de forma quantitativa. Um esquema da sonda projetada é apresentado na figura 30. Nas figuras 31, 32, 33 e 34 pode-se observar, em mais detalhes, os componentes que permitem o funcionamento dos circuitos da sonda, o corpo, a parte traseira e a ponta da sonda, respectivamente.

Figura 30 – Esquema da sonda de Langmuir projetada para realizar medidas em plasmas polimerizantes.



Fonte: Autor

Figura 31 – Foto da sonda onde seus componentes podem ser vistos em detalhes.



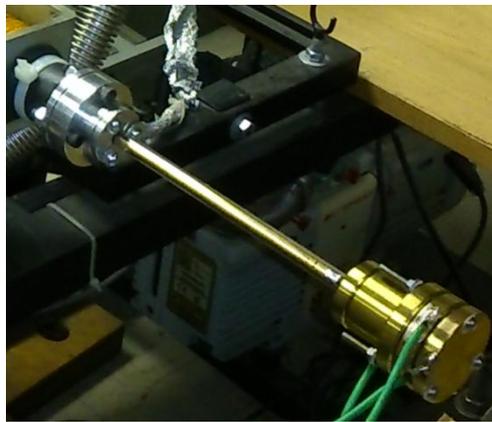
Fonte: Autor

Figura 32 – Corpo da sonda de Langmuir.



Fonte: Autor

Figura 33 – Parte traseira da sonda sem o revestimento de alumínio.



Fonte: Autor

Figura 34 – Ponta da sonda de Langmuir.



Fonte: Autor

No esquema da figura 30 estão representados o conjunto solenoide e núcleo de ferro, no qual está conectado o tubo de vidro que envolve a sonda. O solenoide ficava na parte externa da sonda e através de indução magnética, fazia com que o núcleo de ferro pudesse ser movimentado sem que fosse necessário um mecanismo que exigisse uma conexão mecânica entre a parte interna da sonda e o exterior. O solenoide pode ser visto na parte central do corpo da sonda na figura 32. O núcleo ainda era ligado a uma mola (não representada na figura 30) que restaurava sua posição original após desligar o solenoide. Dessa forma, a sonda se mantinha parada em relação ao reator, sendo que o tubo de vidro era quem se movia para que as medidas pudessem ser realizadas. O solenoide era ligado diretamente à rede (127 V) e podia ser ligado e desligado através da chave *S2*. Próximos à região da ponta da sonda estão, o eletrodo flutuante e os dois filtros de radiofrequência (*L1* e *L2*). O eletrodo flutuante, basicamente um fio enrolado sobre um tubo de latão com aproximadamente 20 voltas, foi conectado à ponta da sonda através de um capacitor de 2 nF. O eletrodo pode ser observado na figura 34. Esse simples dispositivo é capaz de coletar uma carga suficientemente grande para que a ponta da sonda possa acompanhar o potencial flutuante do plasma, assim como explicado na seção 3.5. Os dois filtros de radiofrequência foram projetados basicamente com

dois indutores de dimensões pequenas ajustados para filtrar sinais na faixa de 13,56 MHz. A ligação em série destes dois indutores, também chamados de “*choke*”, permite que o circuito possua uma alta seletividade (alto *Q factor*). Para que o circuito fosse ajustado para filtrar frequências em 13,56 MHz, a ponta da sonda foi conectada a um gerador de frequências e um osciloscópio foi usado para adquirir o sinal resultante na saída da sonda. Dessa forma, durante a construção da sonda, os indutores *L1* e *L2* foram criteriosamente ajustados de forma que o circuito no interior do corpo da sonda não permitisse a passagem de tais frequências. Até próximo dos indutores, os fios que constituem o circuito da sonda foram blindados eletricamente por uma malha aterrada. O final do corpo da sonda era constituído por 3 eletrodos, projetados e construídos de forma que não houvesse contato elétrico entre eles. Pode-se observar na fotografia da figura 33, os eletrodos acoplados à parte traseira da sonda. Para que esses eletrodos pudessem ser montados de forma que o vácuo, estabelecido no interior da sonda quando ligada ao reator, não fosse quebrado, a junção entre eles era feita através de O-rings de Viton e os parafusos que os mantinham unidos eram revestidos por um material isolante. Nos dois últimos eletrodos era conectado um circuito, através da chave *S3* contendo um transformador e um reostato, ligado à rede. Já no interior da sonda, dois fios esmaltados eram conectados a estes eletrodos. Esses fios percorriam toda a extensão da sonda chegando próximo à ponta, onde, através de ancoramento mecânico, eram conectados ao fio de tungstênio. Dessa forma, ao se ligar a chave *S3*, era possível fazer com que uma corrente da ordem de alguns amperes passasse pela ponta da sonda, promovendo o processo de *degassing*, já mencionado anteriormente. Por fim, o terceiro eletrodo (posicionado mais à esquerda na figura 30) era ligado ao terra e a na parte interior da sonda, a malha aterrada que protegia os fios internos era ligada a ele. Ainda no terceiro eletrodo foi feita uma cavidade onde um conector BNC fêmea foi disposto de forma que por ali passasse o circuito pelo qual se obtinha a corrente da sonda. A esse circuito era ligada a fonte de tensão de rampa, o osciloscópio e a resistência na qual se obtinha a queda de tensão devido à corrente coletada pela sonda. Esse circuito, explicado em mais detalhes na figura 7 da seção 3, ainda possuía uma chave, *S1*, que permitia que o osciloscópio não ficasse ligado diretamente à sonda quando o processo de *degassing* era realizado, impedindo que correntes elevadas passassem por ele. Caso não possuíssem uma configuração coaxial, os fios pertencentes aos circuitos externos da sonda eram envoltos por uma camada feita de fita de alumínio, também ligada ao terra. As dimensões da ponta da sonda eram de 0,50 mm de comprimento com um diâmetro de 0,50 mm. O osciloscópio utilizado foi um Tektronix modelo TDS 2024B e a tensão de rampa utilizada foi obtida da saída analógicas de um osciloscópio Tektronix modelo Type 547

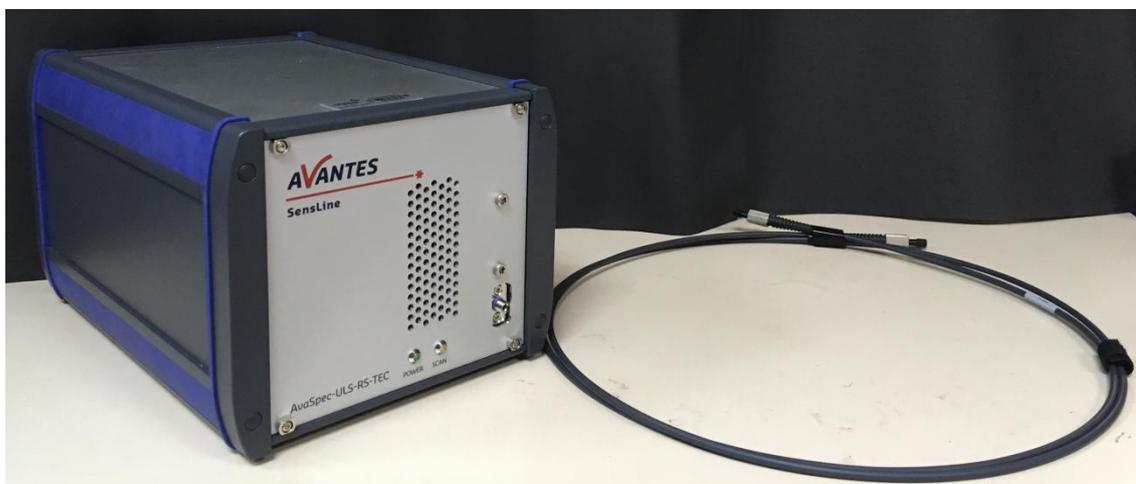
que fornecia um sinal do tipo dente de serra. Este sinal provém da fonte responsável pela escala de tempo do osciloscópio. A frequência do sinal utilizado foi de 50 Hz com um formato simétrico de -50 V a + 50 V.

Na fotografia da figura 31 pode-se observar: o transformador e o reostato (mais ao fundo), uma caixa metálica contendo as chaves *S1*, *S2* e *S3* (logo abaixo do reostato), o corpo da sonda de Langmuir (parte inferior da imagem) e uma caixa metálica contendo a resistência variável do circuito de alimentação da sonda (à esquerda na fotografia). Ainda pode-se observar o revestimento de alumínio feito para realizar a blindagem elétrica dos componentes.

Para a espectroscopia ótica de emissão foram utilizados dois espectrômetros óticos: um espectrômetro Avantes, modelo AvaSpec-ULS2048X64 e um Horiba, modelo MicroHR.

O espectrômetro Avantes AvaSpec-ULS2048X64 é um multicanal que possui uma grade (*grating*) de 600 linhas/mm e distância focal (*focal length*) de 75 mm, permitindo uma resolução de entre 0,7 e 0,8 nm. Este equipamento consegue analisar a luz proveniente dos plasmas numa faixa entre 200 e 720 nm (*bandwidth*). Para as medidas realizadas nesse trabalho a fibra ótica do espectrômetro foi ligada a uma lente colimadora posicionada na frente da janela frontal da câmara do reator. Na entrada do espectrômetro foi utilizada uma fenda de 10 μm . Os espectros foram obtidos realizando-se uma média de 400 medidas com um tempo de integração de 1,3 segundos cada, garantindo assim uma boa qualidade de relação sinal/ruído. O espectrômetro Avantes está mostrado na figura 35.

Figura 35 – Espectrômetro Avantes modelo AvaSpec-ULS2048X64.



Fonte: Autor

O espectrômetro Horiba MicroHR é um espectrômetro muito versátil devido a suas dimensões, podendo ser transportado com facilidade, assim como o anterior, porém, devido às configurações utilizadas, com maior resolução. Ele possui uma distância focal de 140 mm e está equipado com uma grade de 1200 linhas/mm. Essa configuração confere ao espectrômetro uma resolução $\leq 0,3$ nm cobrindo uma faixa de aproximadamente 140 nm por espectro. A posição da grade de difração é ajustada manualmente por um acesso lateral ao corpo do espectrômetro de forma que os espectros devem ser calibrados no software de operação. Foi utilizada uma fenda de entrada de 10 μm . Ao espectroscópio Horiba está acoplada uma câmera CCD Syncerity modelo 1024x256-OE com 1024 por 256 pixels de 26x26 μm . As medidas foram realizadas com um tempo de integração de 30 segundos com uma média de 5 interações. Uma fotografia do espectrômetro pode ser observada na figura 36.

Figura 36 – Espectrômetro Horiba modelo MicroHR como câmera CCD Syncerity acoplada à parte traseira.



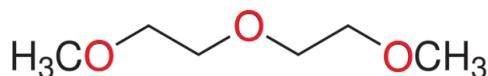
Fonte: Autor

As análises dos plasmas de diglime e etilenodiamina foram realizadas com o espectrômetro Avantes. Para as análises das descargas de 2-metil-2-oxazolona utilizou-se o espectrômetro Horiba. Isso pelo fato de o segundo espectrômetro só ter sido adquirido no final desse trabalho.

7.2 MONÔMEROS E GASES

I) O monômero dietilenoglicol dimetil-eter (diglime), com uma pressão de vapor de 3 Torr a 20 °C, (com 99,8% de pureza, obtido da Sigma-Aldrich) pode causar danos à saúde humana, porém quando polimerizado através de química convencional e por polimerização a plasma pode formar materiais que apresentam alta biocompatibilidade. Por meio de técnicas de química clássica o material PEO (Polietileno óxido) é produzido. Este polímero possui inúmeras aplicações e suas propriedades são muito bem conhecidas. Já o material polimerizado a plasma pode conter uma estrutura parecida com a do PEO e caso essa seja predominante, diz-se que o polímero possui o caráter *PEO-like* (d'AGOSTINO, 2005; BIEDERMAN, 2004; BIGANSOLLI, 2001). Quando obtidos a plasma, os polímeros apresentam a vantagem de serem resistentes a meios agressivos como ácidos e bases (d'AGOSTINO, 2005). A fórmula estrutural do diglime é apresentada na figura 37.

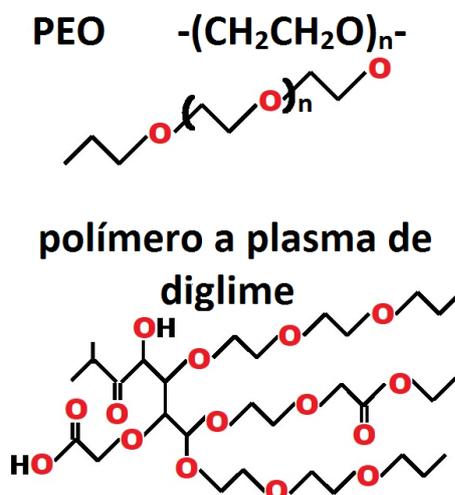
Figura 37 – Fórmula estrutural do dietilenoglicol dimetil-eter (diglime).



Fonte: Autor.

As descargas de diglime podem conter diversos fragmentos que possuam em sua estrutura o grupo O-CH₂-CH₂, que é a estrutura repetitiva do material PEO. Entretanto, em um meio tão reativo como o plasma, é pouco provável que se mantenham somente espécies deste tipo. Além de que ao se recombinarem para formar o polímero, não necessariamente irão formar uma cadeia linear repetitiva, como num polímero convencional, podendo existir ligações duplas, ramificações, etc. Por este motivo o material formado através de plasmas de diglime apresenta forma aleatória, porém, se possuir padrões em que esta espécie está presente em quantidades apreciáveis, as características de biocompatibilidade podem ser, até certo nível, preservadas. Se forem obtidas estas características, pode-se dizer que foi produzido o material *PEO-like* (RATNER, 1993; JOHNSTON; RATNER, 1996; BIEDERMAN; SLAVINSKA; STUNDZIA, 1997). Na figura 38 estão representadas a estrutura do polímero PEO e a provável estrutura do polímero produzido pelo plasma de diglime.

Figura 38 – Estrutura repetitiva do polímero PEO e possível estrutura de polímeros a plasma de diglime.

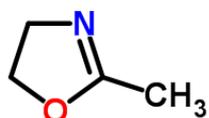


Fonte: Autor.

Plasmas a partir do monômero diglime não necessariamente irão produzir material tipo *PEO-like* devido a características e condições da descarga, como densidade de energia, temperatura eletrônica, tempo de residência do monômero no reator, pressão, entre outros. Desta forma, com o intuito de se manter as características de biocompatibilidade, busca-se condições onde a densidade de energia dos plasmas seja baixa, de maneira a não se fragmentar demasiadamente o monômero e manter os grupos funcionais $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$. Essas condições podem ser monitoradas através de medidas realizadas pela sonda de Langmuir e espectroscopia ótica de emissão.

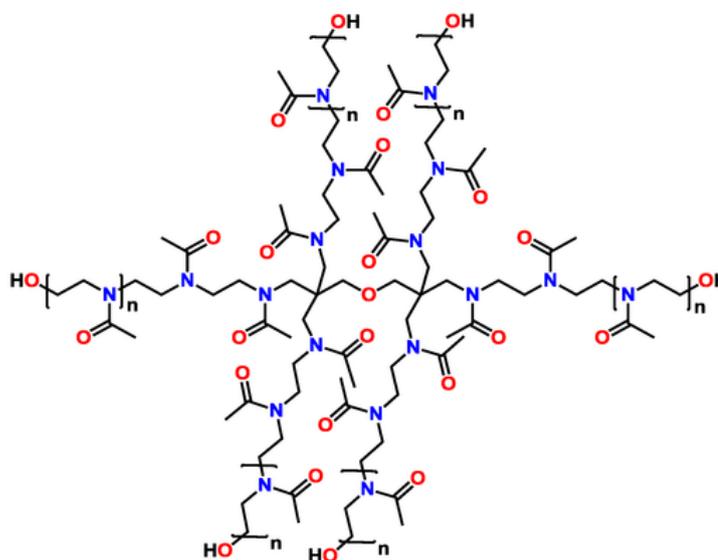
II) O monômero 2-metil-2-oxazolina, ou simplesmente oxazolina, possui uma pressão de vapor de 28,4 Torr a 25 °C , (com 98% de pureza, obtido da Sigma-Aldrich) e quando polimerizado a plasma pode gerar um material similar ao Poly(2-oxazoline), que possui uma estrutura de repetição similar à estrutura do PEO e PEG (polietileno glicol) porém o heteroátomo da estrutura é um nitrogênio ligado a um ramo de carbono com ligação dupla com oxigênio e um metil. Na figura 39 está representada a fórmula estrutural do monômero e na figura 40 tem-se a representação da estrutura repetitiva da Poly(2-oxazoline).

Figura 39 – Fórmula estrutural da molécula de 2-metil-2-oxazolina.



Fonte: Autor.

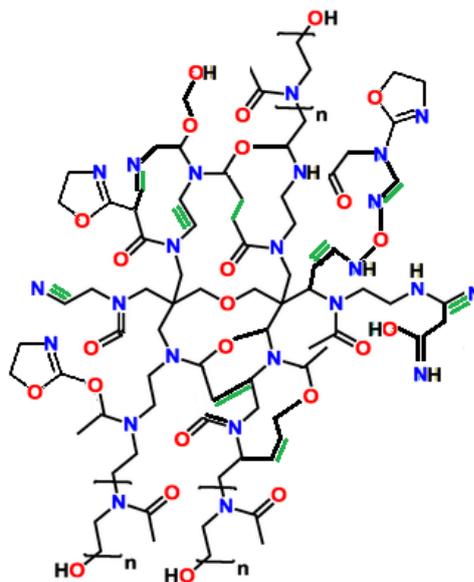
Figura 40 – Estrutura repetitiva do polímero Poly(2-oxazoline)



Fonte: Rossegger, Schenk, Wiesbrock (2013).

Entretanto, como a fragmentação do monômero se dá através de colisões com elétrons no plasma, diferentes ligações da molécula podem ser quebradas, dependendo da energia dos elétrons, assim, ao invés de uma forma repetitiva periódica como a do Poly(2-oxazoline), espera-se que o polímero possua uma cadeia bem mais ramificadas e entrelaçadas, com ligações duplas entre diferentes átomos e em diferentes regiões da cadeia. Uma interpretação de como poderia ser a estrutura do polímero a plasma de oxazolina está representada na figura 41.

Figura 41 – Possível representação da estrutura do polímero a plasma de oxazolina.



Fonte: Autor.

A vantagem, assim como na maioria dos polímeros a plasma, é que nessas configurações (cadeias ramificadas e entrelaçadas), o material pode apresentar alta resistência à degradação em meios ácidos ou básicos e ainda manter as funcionalidades dos polímeros produzidos por química clássica.

Estes tipos de materiais possuem propriedades de superfície que os fazem ser resistentes à adesão de proteínas (bioinertes ou *non-fouling*), não citotóxicos, biocompatíveis e estáveis contra a degradação biológica (CAVALLARO; MACGREGOR-RAMIASA; VASILEV, 2016; POPELKA 2014; MACGREGOR; VASILEV, 2019). Isso graças a estruturas em suas cadeias que imitam ligações peptídicas (*peptide-like*) (BHATT, 2015; XIANG, 2013). Essas propriedades permitem que eles tenham aplicações como, biosensores, *drug-delivery*, recobrimento de implantes, entre outras (MACGREGOR, 2019). Esses tipos de polímeros ainda são altamente hidrofílicos, o que viabiliza suas aplicações na biomedicina. Quando aplicados como recobrimento de implantes, impede que ocorra a coagulação sanguínea sobre a superfície dos implantes e também a proliferação de colônias de bactérias, uma vez que é resistente a adesão de proteínas (KONRADI, 2008; MARTINS, 2015).

A degradação biológica destes polímeros se dá através da formação de pontes de hidrogênio com os heteroátomos da cadeia. Uma vez que as ligações N-C (Poly(2-oxazolina), figura 40) são menos polarizadas que as O-C (PEG e PEO, figura 38), a degradação iniciada

através de pontes de hidrogênio é menos efetiva para os polímeros formados a partir da oxazolina (KONRADI, 2008; BHATT, 2015).

Outras vantagens de se produzir esses polímeros através da polimerização a plasmas são: ser um processo de somente um estágio, onde não são necessários solventes ou catalizadores, é utilizado o mínimo de monômero possível, não produz resíduos e pode aderir em quase qualquer tipo de substrato (POPELKA, 2014; ZANINI, 2016; ZANINI, 2018). A polimerização a plasma ainda pode trazer outras funcionalidades aos filmes como o acoplamento covalente de moléculas e nano-partículas que possuem grupos de ácido carboxílico, o que abre um novo leque de possibilidades para suas aplicações (RAMIASA, 2015; RAMIASA; CAVALLARO; VASILEV, 2015).

III) Polímeros a plasma contendo grupos funcionalizados de amina e amida vêm atraindo atenção da indústria e da ciência por apresentarem grande potencial para aplicações na área da biomedicina. Uma das principais características destes tipos de materiais é a capacidade de promover a adesão e crescimento de colônias de células humanas sobre sua superfície. Na maioria dos casos, polímeros ricos em grupos nitrogenados são hidrofílicos e possuem a característica *non-fouling*. Esse conjunto de características permite que estes materiais sejam aplicados também como revestimento de próteses, *drug-delivery* e eletrodos de enzimas (TESTRICH, 2013). A polimerização a plasma destes materiais apresenta as mesmas vantagens dos anteriores. Monômeros como ciclopropilamina, alilamina, etilenodiamina (EDA), entre outros, têm sido utilizados como precursores para a produção de polímeros funcionalizados por meio desta técnica (GRIESSER, 1994; GENGENBACH; CHATELIER; GRIESSER, 1996; CHOUKOUROV, 2004; RYSSY, 2016; SHARD 2004; XU; GLEASON, 2010; RUIZ 2010; YAMAN, 2009). O monômero EDA (com 99,5% de pureza, obtido da Sigma-Aldrich) apresenta-se como um bom candidato à produção destes materiais, pois apresenta uma relação de 1:1 entre carbono e nitrogênio em sua molécula. Dentre os monômeros que possuem aminas ou amidas em suas moléculas, o EDA é o menos perigoso tanto à saúde humana quanto aos componentes do reator. A pressão de vapor deste monômero é de 10 Torr a 20 °C. A fórmula estrutural da etilenodiamina está representada na figura 42.

polímero, mesmo que gerado através de polimerização a plasma, possui alta solubilidade em água, se dissolvendo quase que instantaneamente. Dessa forma foi proposto nesse trabalho que o gás acetileno (C_2H_2) fosse adicionado em descargas de EDA de forma a se produzir polímeros com cadeias mais ricas em carbono e diminuindo assim sua solubilidade. Como será discutido na seção 8.4.1, a proporção escolhida, que apresentou melhores resultados, foi de 30% de EDA com 70% de C_2H_2 , em pressões parciais. Mesmo que eles ainda apresentem uma determinada solubilidade, os polímeros terão um tempo de vida suficiente para que ocorra a colonização de células humanas em suas superfícies, podendo, por exemplo, promover por mais tempo a osteointegração em implantes.

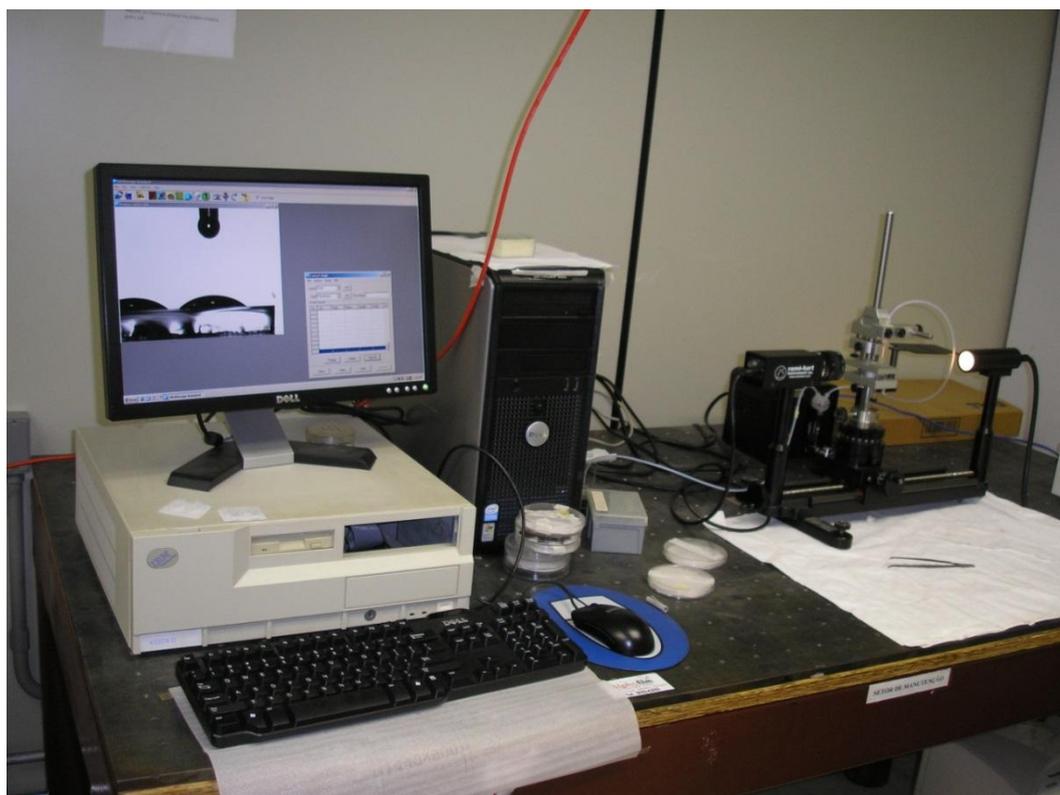
O gás argônio (com 99,99% de pureza, obtido da White Martins) também foi amplamente utilizado neste trabalho, tanto para procedimentos de caracterização de diagnósticos quanto para limpeza do reator. Ele também foi utilizado como actinômetro durante a realização de medidas de espectroscopia ótica de emissão, onde era introduzido no reator em uma pressão parcial de 5% em relação à pressão total no interior do reator.

Por ser um gás nobre, não se recombina com outras espécies e desta forma a interpretação de seu comportamento quanto a variações de parâmetros como pressão e potência aplicada se torna mais simples. Além de não se depositar nas paredes e superfícies do reator, por possuir elevada inércia ele serve como gás de arraste, que ao colidir com impurezas nas superfícies pode, pelo processo de *sputtering*, fazer com que essas sejam ejetadas e capturadas pelo sistema de vácuo. Assim, sempre que era realizado um procedimento experimental, fazia-se antes um plasma de argônio para garantir a qualidade dos dados obtidos.

7.3 MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE

O sistema utilizado para análise do ângulo de contato da água com a superfície dos polímeros e medidas de energia de superfície pode ser observado na figura 44.

Figura 44 – Fotografia do goniômetro (à direita), e do sistema de aquisição de dados (PC) à esquerda.



Fonte: Autor.

O goniômetro utilizado neste trabalho é um *Ramé-Hart* modelo *300-F1* que pode ser operado com diferentes tipos de líquidos. Quando se desejava obter a molhabilidade da superfície dos polímeros, utilizava-se água destilada e deionizada.

Para análises de energia de superfície também é necessário que se realize medidas de ângulo de contato com líquidos apolares. Neste caso o líquido diiodometano foi utilizado como líquido apolar. Os líquidos e o sistema pertencem ao laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP-Guaratinguetá.

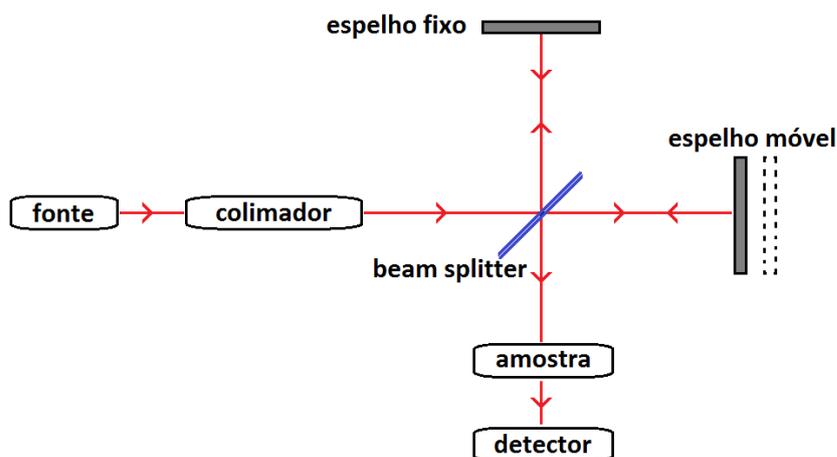
Nos casos onde não estava disponível o diiodometano para análises de energia de superfície, calculava-se a energia de adesão através da equação de Young-Dupré (equação

(56) da seção 5). O valor adotado para a tensão superficial líquido-vapor, γ_{LV} , da água destilada a 20°C foi de 72,75 dyna/cm (WEAST, 1975).

7.4 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

O espectrômetro utilizado nesse trabalho opera através de transformada de Fourier. Um feixe emitido por uma fonte de radiação infravermelha é direcionado sobre um *beam splitter*, parte da radiação então incide sobre um espelho fixo e outra parte sobre um espelho móvel, após isso, os feixes refletidos então se combinam novamente no *beam splitter* e sofrem interferências construtivas e destrutivas, dependendo da fase entre eles. Essa configuração ótica é conhecida como interferômetro de Michelson. A radiação resultante é incidida sobre a amostra sendo parcialmente absorvida pelas ligações químicas desta. Por fim, o restante da radiação é direcionado para um amplificador e posteriormente chega a um detector. O sinal é transferido para um computador que realiza a transformada de Fourier, gerando assim um único espectro referente a todos os sinais de interferência. Um esquema básico de funcionamento do espectrômetro está representado na figura 45.

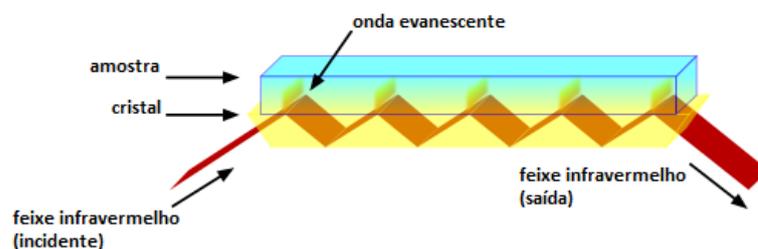
Figura 45 – Esquema básico de um espectrômetro infravermelho que opera por transformada de Fourier.



Fonte: Autor.

O espectrômetro utilizado ainda conta com um módulo ATR (attenuated total reflection). Neste, uma das faces da amostra fica em contato com um cristal de maneira a se formar um caminho ótico onde o feixe infravermelho pode refletir diversas vezes entre a amostra e o cristal. Na figura 46, pode-se observar um esquema da radiação interagindo com a amostra através de várias reflexões no cristal ATR.

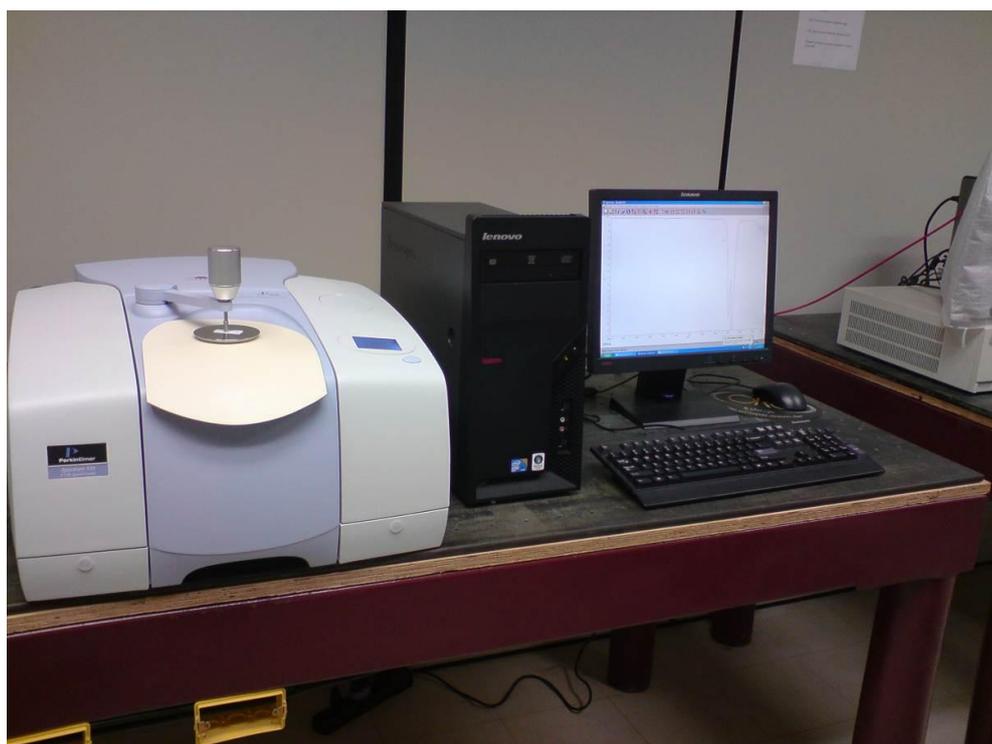
Figura 46 – Amostra em contato com cristal ATR.



Fonte: Autor.

Encontra-se disponível no laboratório de Plasmas e Aplicações da UNESP-Guaratinguetá um espectrômetro *Perkin Elmer* modelo *Spectrum 100 FT-IR* com o qual foram investigadas as estruturas moleculares dos filmes obtidos nesse trabalho. Pode-se observar na figura 47 a fotografia do sistema envolvendo o espectrômetro e a aquisição de dados.

Figura 47 – Fotografia do sistema contendo o espectrômetro FT-IR e a aquisição de dados.



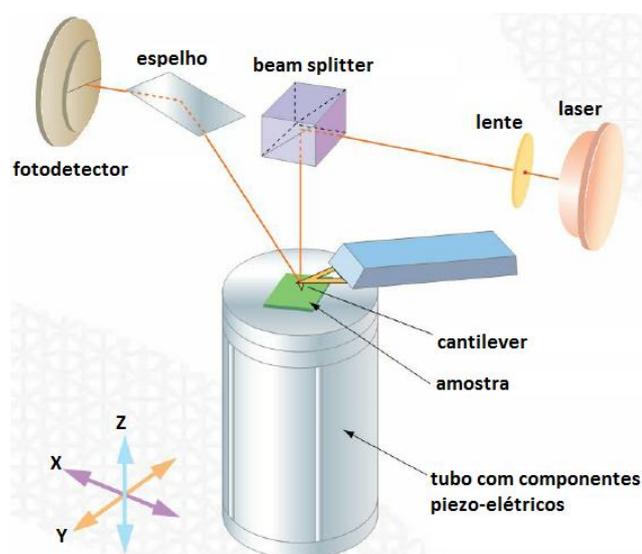
Fonte: Autor.

7.5 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Nesta técnica, a interação atômica entre uma ponta de prova, situada na extremidade de uma alavanca flexível (*cantilever*), e a superfície da amostra se dá através de forças de Van der Waals. Essa interação pode ser usada para se analisar a topografia de uma superfície. Esta técnica é bem versátil e permite que se obtenham propriedades elétricas, magnéticas, morfológicas, visco-elásticas entre outras (MAGONOV; WHANGBO, 1997; BIEDERMAN, 2004; BINNIG; QUATE, 1986; MORITA, 2015). A resolução vertical de microscópios AFM pode ser da ordem de 1 Å e para que se obtenha essa resolução, deve-se, basicamente, eliminar ao máximo ruídos externos, tais como, ruídos térmicos, mecânicos e elétricos. Por outro lado, a avaliação da resolução lateral é mais complicada uma vez que depende das dimensões e do formato da ponta de prova, assim como das características da superfície analisada. Em geral, são obtidas resoluções na ordem de alguns nanômetros (MAGONOV; WHANGBO, 1997; BIEDERMAN, 2004; BINNIG; QUATE, 1986; MORITA, 2015).

O mapeamento topográfico das amostras é feito por intermédio do movimento relativo lateral entre ponta e amostra. A força devido à interação atômica entre a ponta de prova e a superfície da amostra é monitorada simultaneamente por meio de deflexões causadas na alavanca que sustenta a ponta. Uma vez que a força irá depender da distância entre ponta e amostra, as deflexões da haste são corrigidas por um mecanismo de retroalimentação no movimento vertical da ponta de prova e desta forma a altura local da superfície é medida. Os movimentos relativos laterais e verticais são realizados por um dispositivo piezo-elétrico na base do porta amostras. Um esquema básico de operação de microscópios AFM está representado na figura 48.

Figura 48 – Esquema básico do microscópio AFM.



Fonte: Autor.

Vários modos de operação (mecanismo de retroalimentação) podem ser utilizados, dependendo do tipo de superfície (material) e mesmo da marca do microscópio. A topografia pode ser adquirida nos modos *contato* e *não contato*. No primeiro, a ponta de prova é aproximada da superfície o suficiente para que haja uma força de interação repulsiva entre elas, o que acaba por defletir a alavanca. Durante o movimento lateral (varredura), as variações na deflexão causadas pela mudança topográfica são utilizadas como sinal de retroalimentação. Este sinal é enviado para o elemento piezo-elétrico, corrigindo a distância relativa ponta-superfície para o valor padrão previamente escolhido. A correção na vertical contém a informação da altura local, portanto é gravada numa matriz que posteriormente representará a superfície da amostra. Já no modo *não contato*, a força de interação entre a ponta e a alavanca é atrativa, além disso, a ponta é forçada a vibrar com uma frequência próxima a de ressonância da alavanca. Neste caso, o mecanismo de retroalimentação utiliza as variações da amplitude de vibração da alavanca causadas pela mudança da distância entre a ponta e a amostra durante a varredura. Tanto a deflexão no modo *contato* quanto a amplitude de vibração da alavanca no modo *não contato* são medidas através de um feixe de laser refletido pela parte superior da alavanca (cantilever) sobre um fotodetector.

Dependendo das propriedades topográficas e de rigidez do material pode ocorrer a danificação permanentemente da ponta de prova no modo *contato*, desta forma, ainda pode ser utilizado o modo de *contato intermitente* onde a ponta é aproximada da superfície, da

mesma forma que no modo contato, mas sem que ocorra o movimento lateral e depois afastada novamente para que possa ser realizada a varredura na região da superfície.

Para as análises de topografia e rugosidade dos filmes finos foi utilizado um microscópio de força atômica Shimadzu modelo SPM 9600, com uma resolução lateral de até 0,2 nm e vertical de até 0,01 nm. Os modos de operação utilizados foram os de *contato intermitente* e *não contato*. Uma imagem do microscópio AFM com seus componentes pode ser vista na figura 49.

Figura 49 – Foto do microscópio Shimadzu modelo SPM 9600 e seus componentes.



Fonte: Autor.

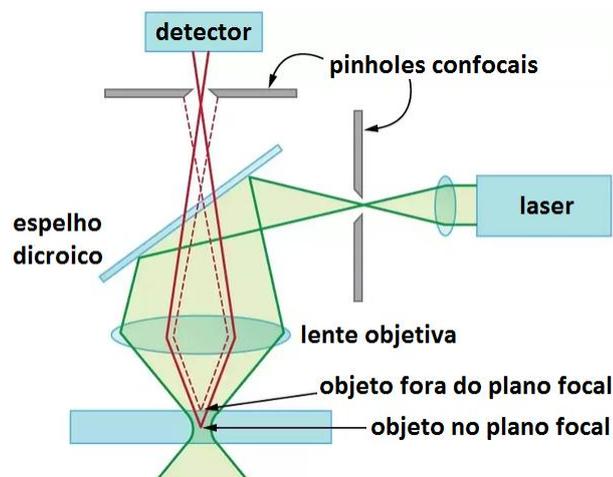
Os softwares de acesso livre ImageJ e Gwyddion foram utilizados para o tratamento das imagens e cálculo da rugosidade média dos filmes.

7.6 MICROSCOPIA CONFOCAL

Microscopia confocal é uma técnica utilizada para aumentar o contraste da imagem microscópica e construir imagens tridimensionais através da utilização de um orifício de abertura, *pinhole*, que permite uma grande definição de imagem em amostras mais espessas que o plano focal. Além disso, pode ser utilizada para ensaios *in-vivo* em tempo real.

O funcionamento básico de um microscópio confocal leva em conta que: uma fonte de luz, geralmente um laser, emite um feixe que passa através de uma lente convergente e incide em um espelho dicróico, a luz então é refletida em direção a uma lente objetiva que a converge sobre a superfície da amostra; a luz refletida da amostra é então captada novamente pela lente objetiva, e sem que haja reflexão, atravessa o espelho dicróico; ela então é direcionada sobre um orifício, *pinhole*, que, devido a suas pequenas dimensões, permite que somente a luz advinda do plano focal da objetiva consiga atravessá-lo. Isso faz com que o microscópio seja capaz de formar a imagem somente da região da amostra que estiver no plano focal da objetiva. O sinal do detector é então gravado no computador e o microscópio começa a realizar a leitura em outros planos focais. A imagem é então construída plano a plano por um software do microscópio (PAWLEY, 2006; PADDOCK, 2000; ROBINSON, 2001). Na figura 50 está representado um esquema básico de funcionamento do microscópio confocal.

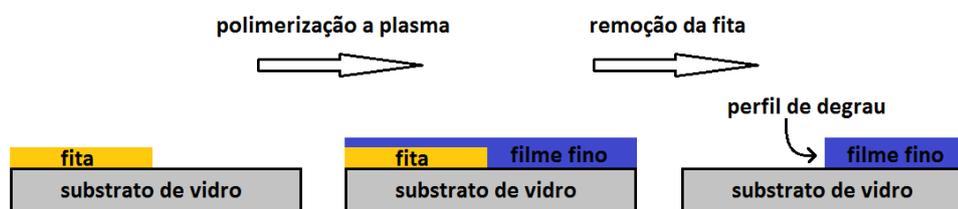
Figura 50 – Esquema de funcionamento de um microscópio confocal.



Fonte: Autor.

A microscopia confocal foi utilizada nesse trabalho para que se pudesse obter as espessuras dos filmes finos produzidos a plasma da seguinte maneira: cobria-se metade da superfície dos substratos (geralmente lamínulas de vidro cortadas em 2 x 1cm) com uma fita capaz de resistir a baixas pressões sem que seu material fosse vaporizado. O filme fino foi então polimerizado a plasma sobre a superfície dos substratos com a fita e depois de retiradas do reator, removia-se a fita criando assim um perfil de degrau nas amostras, como representado na figura 51. Com a obtenção das imagens bidimensionais (planos focais) muito bem definidas, foi possível obter secções virtuais de todo o filme e assim criar imagens tridimensionais do degrau, permitindo que as espessuras dos filmes fossem mensuradas.

Figura 51 – Perfil de degrau criado nas amostras para a obtenção da espessura dos filmes através da microscopia confocal.



Fonte: Autor.

Para análise da espessura dos filmes finos foi utilizado um microscópio confocal Leica modelo DCM 3D, com uma resolução de 0,1 nm. As lentes utilizadas neste trabalho possuem ampliação de 20x e 100x. Pode ser observada a fotografia do microscópio utilizado na figura 52.

Figura 52 – Microscópio confocal Leica DCM 3D e seus componentes.



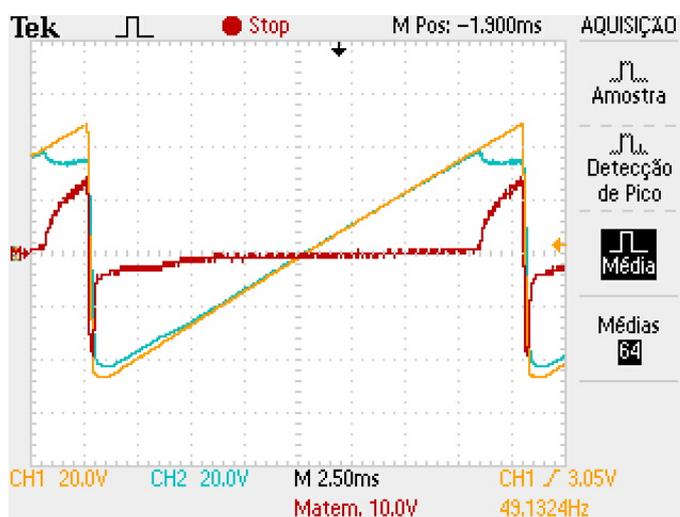
Fonte: Autor.

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE AS MEDIDAS COM SONDA DE LANGMUIR

Está descrito nessa seção, o passo a passo para as análises dos dados obtidos através da sonda de Langmuir. Primeiramente, na figura 53, pode-se observar a leitura dos sinais tomados sobre a resistência do circuito da sonda, que neste caso foi de $44,23 \text{ k}\Omega$, onde *CH1* é o sinal do lado aterrado da resistência e *CH2* o do lado voltado para a ponta da sonda. O sinal *Matem.* é referente à operação *CH1 – CH2*, realizada pelo próprio osciloscópio. Estes dados foram tomados para plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, em pressões parciais, operando em uma pressão total de 200 mTorr e 20 W de potência aplicada.

Figura 53 – Leitura do osciloscópio sobre a resistência do circuito da sonda de Langmuir. Realizada para descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.



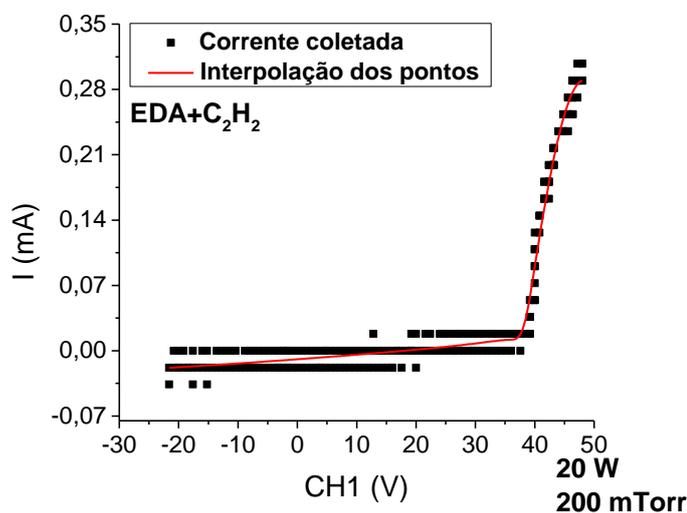
Fonte: Autor.

A primeira observação a se fazer é quanto à região onde a sonda começa a coletar a corrente eletrônica. Como se pode observar da figura 53, a região da queda de potencial, lida pelo osciloscópio no sinal *CH2*, referente ao momento em que a sonda começa a coletar os elétrons do plasma, acontece quando a tensão de rampa (*CH1*) atinge, aproximadamente, 40 V. Uma vez que a fonte utilizada nesse trabalho era capaz de fornecer um valor de tensão, pico a pico, de aproximadamente 100 V, em alguns casos, onde esse comportamento se dava para tensões mais altas, podia se obter apenas parcialmente a curva característica, impedindo

que o potencial de plasma fosse determinado. A segunda observação é que, para as condições utilizadas neste trabalho, a relação sinal/ruído se tornava muito baixa em algumas descargas, o que limitava as medidas da sonda de Langmuir. Isso ocorria, geralmente, para plasmas gerados em pressões abaixo de 120 mTorr e algumas vezes para potências abaixo de 5 W. As condições exemplificadas nessa seção, 200 mTorr de pressão total e 20 W de potência aplicada, geraram uma boa relação sinal/ruído e por motivos de clareza foram usadas para demonstrar o método empregado.

Na figura 54 pode-se observar a corrente coletada pela sonda (considerando-se a corrente eletrônica como positiva) em função do potencial aplicado, ou seja, a curva característica da sonda. A corrente foi obtida como sendo a diferença de potencial sobre o resistor ($CH1-CH2$), dividida pelo valor da resistência. O potencial da sonda (V_p) foi obtido a partir de $CH1$. Para a análise das diferentes regiões da curva e posteriores operações matemáticas, foi feita a interpolação dos pontos, também mostrada na figura 54.

Figura 54 – Corrente coletada pela sonda de Langmuir em função do potencial aplicado à sonda e interpolação dos pontos experimentais. Realizada para descargas da mistura EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.

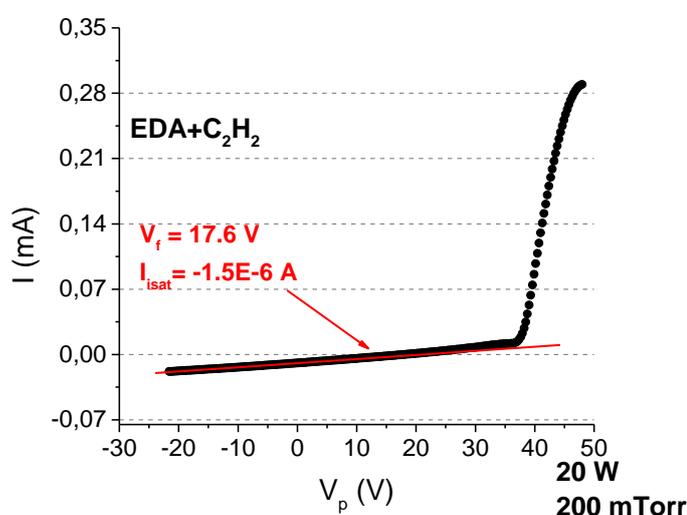


Fonte: Autor.

Já na figura 55, podem-se observar os pontos resultantes da interpolação da curva característica. Como descrito na seção 3, é necessário que se trabalhe apenas com a componente eletrônica da curva característica, isto é I_e , devendo assim, subtrair a corrente iônica da corrente total coletada pela sonda. Para isso, foi traçada uma reta tangente à região

de saturação iônica e no ponto onde esta reta cruza com o potencial flutuante, V_f ($I = 0$), é atribuído o valor para a corrente de saturação iônica, I_{isat} ou I_{is} . Este valor é então subtraído da corrente total da curva característica, sobrando somente a corrente eletrônica coletada pela sonda.

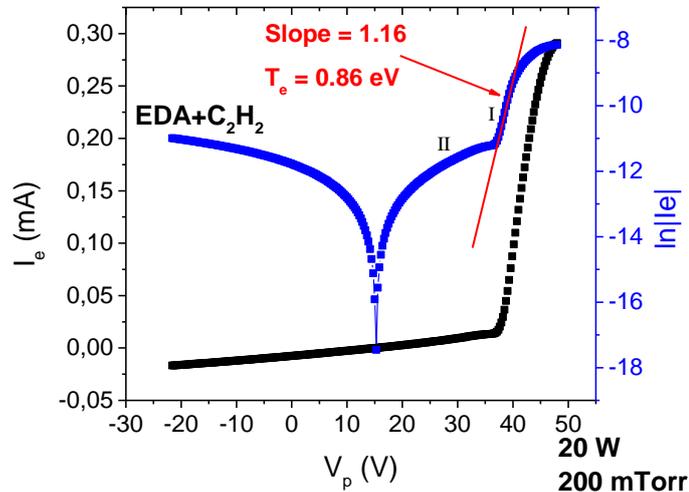
Figura 55 – Curva característica da sonda de Langmuir I vs. V_p e reta tangente à corrente de saturação iônica para encontrar o valor do potencial flutuante (V_f) e da corrente de saturação iônica (I_{isat}). Realizada para descargas da mistura EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.



Fonte: Autor.

Uma vez obtido I_e , foi calculado o seu módulo e aplicado o logaritmo natural. Como a região de transição da curva característica apresenta um crescimento exponencial, devido à distribuição maxwelliana de energia dos elétrons, o logaritmo natural desta região fornece uma reta que, segundo a equação (28) da seção 3, contém a informação da temperatura eletrônica, T_e . Na figura 56 podem ser observadas as duas curvas, I_e vs. V_p e $\ln|I_e|$ vs. V_p . O inverso da inclinação (indicada como “Slope” na imagem) da parte linear de $\ln|I_e|$ fornece a temperatura eletrônica destes plasmas, que no caso é de 0,86 eV para descargas da mistura EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão total de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.

Figura 56 – Curvas I_e vs. V_p (escala vertical esquerda) e $\ln|I_e|$ vs V_p (escala vertical direita) e obtenção de T_e . Realizada para descargas da mistura EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.

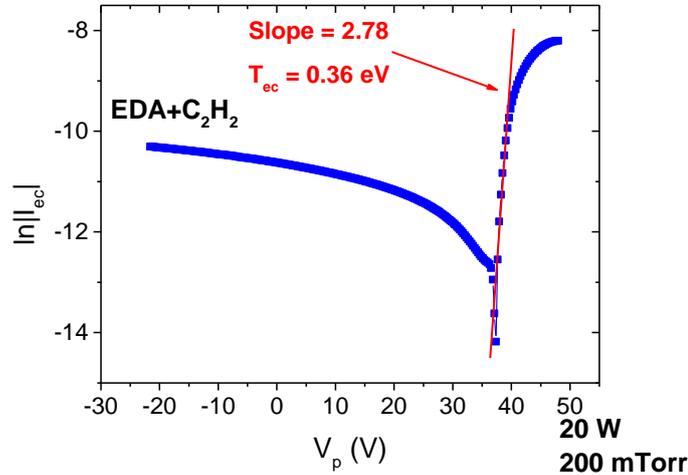


Fonte: Autor.

Uma observação que deve ser realizada é que, após V_f , a curva $\ln|I_e|$ vs V_p apresenta duas regiões lineares, I e II. A presença das regiões I e II é característica de plasmas bi-Maxwellianos, como descrito na seção 3.6. Desta forma, o valor de temperatura obtido é referente à temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios, $T_{ec,ap}$.

Com o procedimento descrito por Pessoa (PESSOA, 2009), para se obter T_{ec} , primeiramente deve-se subtrair a corrente de elétrons quentes (referente à região II) para assim se obter a curva $\ln|I_{ec}|$ vs V_p , apresentada na figura 57.

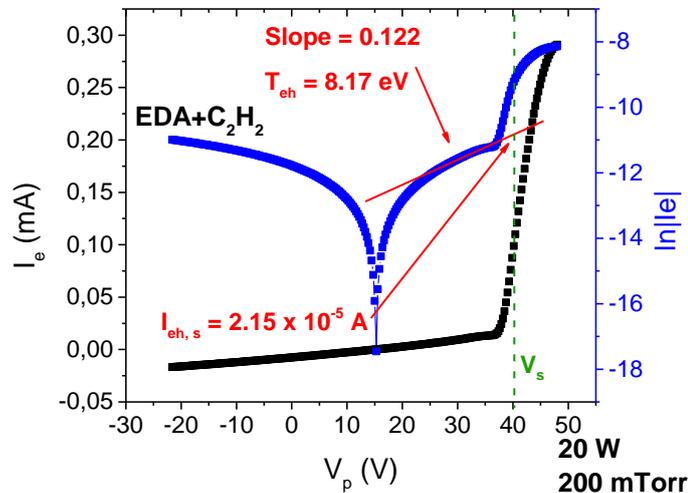
Figura 57 – Curva $\ln|I_{ec}|$ vs V_p e obtenção de T_{ec} . Realizada para descargas da mistura EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.



Fonte: Autor.

Desta forma, obteve-se $T_{ec} = 0,36 \text{ eV}$ e $I_{ec,s} = 1,67 \times 10^{-5} \text{ A}$ (a corrente de saturação de elétrons frios). $T_{eh} = 8,17 \text{ eV}$ e $I_{eh,s} = 2,15 \times 10^{-5} \text{ A}$ (a corrente de saturação de elétrons quentes) puderam ser obtidos diretamente da inclinação da curva $\ln|I_e|$ vs V_p apresentada na figura 56 e do ponto onde a reta tangente cruza com o potencial de plasma, como mostrado em detalhe na figura 58.

Figura 58 – Curvas I_e vs. V_p (escala vertical esquerda) e $\ln|I_e|$ vs V_p (escala vertical direita) e obtenção de T_{eh} e $I_{eh,s}$. Realizada para descargas da mistura EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.



Fonte: Autor.

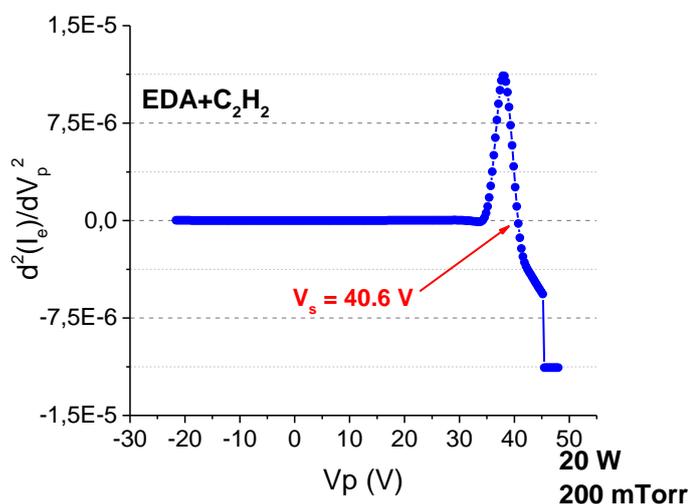
A forma como o potencial de plasma foi obtido será demonstrada mais à frente.

Assim, uma vez obtidos T_{ec} , $I_{ec,s}$, T_{eh} e $I_{eh,s}$, pode-se determinar n_{ec} e n_{eh} por meio da equação da corrente de saturação eletrônica (equação 27). Foram obtidos então $n_{ec} = 1,33 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ e $n_{eh} = 0,36 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, de forma que $n_e = 1,69 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$. Com isso, obtém-se, por meio da equação (37), que $T_{e,ef} = 0,45 \text{ eV}$.

Como pôde ser visto nas figuras 54 e 55, a curva característica da sonda de Langmuir não apresenta a região do *joelho* (“*knee*”) bem definida assim como em plasmas excitados por fontes DC, e, como dito anteriormente, muitas vezes, obtinha-se somente uma parte da curva característica, de forma que não era possível observar ou distinguir o ponto onde o crescimento da corrente deixava de ser exponencial. Isso impedia que o potencial de plasma fosse identificado e conseqüentemente, não era possível se obter $I_{eh,s}$ e nem calcular a densidade de plasma por meio da equação 34, descrita na seção 3. Assim, os parâmetros dos plasmas, obtidos pela técnica de sonda de Langmuir, que serão apresentados nas seções seguintes serão $T_{ec,ap}$ e T_{eh} , pois a obtenção destes não tem como pré-requisito o conhecimento de V_s . Entretanto, para alguns casos, como o que está sendo utilizado como exemplo nessa seção, foi possível identificar tais parâmetros, mostrando assim que a sonda projetada e construída neste trabalho pode ser utilizada para tais fins, dependendo, entre outros fatores, de uma fonte de tensão de rampa com um range maior de operação. Os próximos passos mostram como são extraídos da curva característica o potencial de plasma e o valor da densidade de plasma na região não perturbada do plasma, V_s e n_0 , respectivamente.

Uma vez que a região do *joelho* não é muito bem definida, pode-se determinar o potencial de plasma através da segunda derivada da corrente eletrônica em função do potencial da sonda. Como, próximo ao potencial de plasma, a curva característica deixa de ser uma exponencial e passa a ter um crescimento menos acentuado, V_s pode ser encontrado no ponto onde a segunda derivada fornecer um valor nulo, como pode ser observado na figura 59, onde encontrou-se um valor de 40,6 V para o potencial de plasma.

Figura 59 – Método para a obtenção do potencial de plasma através da segunda derivada da corrente eletrônica em função do potencial. Realizada para descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.

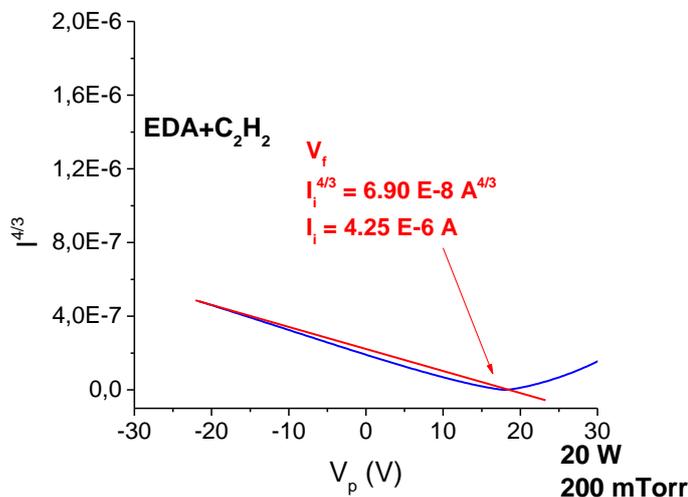


Fonte: Autor.

Ainda referente à figura 59, têm-se que a função distribuição de energia dos elétrons pode ser obtida a partir do gráfico nela mostrado, uma vez que ela é proporcional à segunda derivada da corrente eletrônica.

Para encontrar a densidade de elétron no plasma como descrito na seção 3, é necessário que se determine o valor da corrente iônica no potencial flutuante. O processo para a obtenção da corrente iônica, como descrito por CHEN *et al.* (CHEN, 2003), pode ser observado na figura 60. Após plotado o gráfico de $I^{4/3}$ vs. V_p traça-se uma reta tangente à região linear da curva para valores menores que V_f , o ponto onde essa reta cruza com o potencial flutuante contém a informação da corrente iônica, que no caso é de $4,25 \times 10^{-6}$ A.

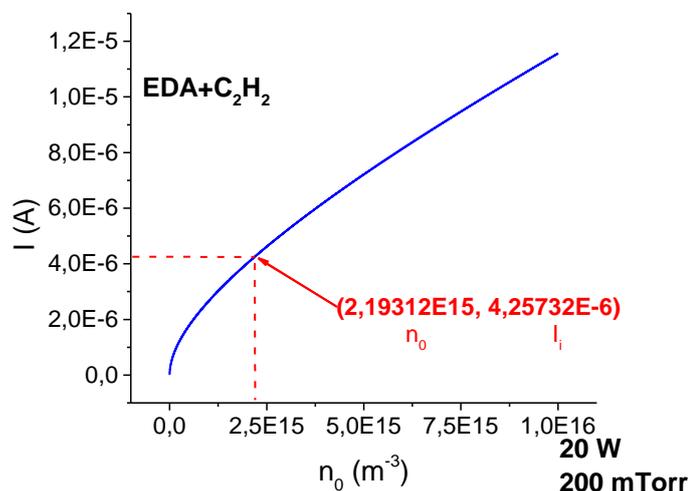
Figura 60 – Curva $I^{4/3}$ vs. V_p para a obtenção da corrente iônica (I_i) quando $V_p = V_f$. Realizada para descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.



Fonte: Autor.

Uma vez obtida a corrente iônica no potencial flutuante (I_i), o potencial de plasma (V_s), a temperatura eletrônica (neste caso, foi utilizado o valor de $T_{ec,ap}$) e o potencial flutuante V_f , pode-se calcular a densidade de plasma resolvendo a equação (34) da seção 3 ou realizando o processo de iteração para a equação. A solução da equação pode ser complexa, caso não se possa fazer a aproximação $R_p \ll h$ (raio da sonda muito menor que a espessura da bainha). Uma vez considerado que a sonda de Langmuir esteve operando em regime *não colisional de bainha fina convencional*, não é razoável que se considere esta aproximação. Desta forma, utilizou-se o método de iteração para a obtenção de n_0 , onde os parâmetros anteriormente obtidos foram substituídos na equação, gerando assim um gráfico I vs. n_0 onde a densidade eletrônica foi obtida no ponto em que $I = I_i$, neste caso $4,25 \times 10^{-6}$ A. O gráfico pode ser observado na figura 61.

Figura 61 – Curva obtida através da equação (34) descrita na seção 3, para a obtenção de n_0 utilizando os valores de V_s , $T_{ec,ap}$ e V_f obtidos anteriormente. Realizada para descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada.



Fonte: Autor.

A densidade de plasma obtida para plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7, operando na pressão total de 200 mTorr a 20 W de potência aplicada, foi de $2,2 \times 10^{15} m^{-3}$.

O fato de ter sido utilizado $T_{ec,ap}$ para a obtenção de n_0 é que este foi o que forneceu valores mais condizentes com n_e encontrado por meio de $n_{ec} + n_{eh}$. A utilização de $T_{e,ef}$ gerou um resultado absurdo para a densidade de plasma ($4,9 \times 10^{26} m^{-3}$). A isso se atribui o fato de que a equação 34 possui um termo exponencial em função de T_e , de forma que esta se torna muito sensível a variações do valor da temperatura eletrônica. Chen (CHEN, 2003) enfatiza que, embora o método utilizado seja o que fornece melhores resultados para plasmas operados acima de 2 mTorr, não há, ao certo, uma justificativa de por que o método funciona, uma vez que para a obtenção da equação 34, faz-se o uso da expressão de Child-Langmuir (equação 24), que é definida para sondas planas, e não cilíndricas, e também que efeitos de expansão da bainha, bem como movimentos orbitais e colisões são negligenciados. A hipótese levantada por Chen é que o método funciona simplesmente pelo fato e que os efeitos negligenciados acabam por cancelarem uns aos outros (CHEN, 2003). Ainda há o fato de que o autor não deixa claro se o método é aplicável para plasmas bi-Maxwellianos, como é o caso dos resultados apresentados nessa seção. Entretanto, a utilização de $T_{ec,ap}$, para o caso

estudado, apresentou resultados condizentes para a densidade de plasma obtido por meio do método descrito por Chen.

Embora esta análise não tenha sido feita para outras condições realizadas neste trabalho (por questões de qualidade do sinal obtido pelo osciloscópio e até mesmo pelo fato de as condições não permitirem que se obtivesse a curva característica por completo), espera-se que os plasmas produzidos neste trabalho possuam densidades da mesma ordem de grandeza que a obtida neste exemplo. Isso por que as faixas de variação de pressão e potência utilizadas neste trabalho são relativamente baixas (80~200 mTorr e 5~30 W).

Outro ponto importante a se destacar é que, embora a relação sinal/ruído tenha sido baixa para algumas condições, a parte exponencial da curva característica, por se dar numa faixa de valores muito pequena, possui um formato acentuado e bem definido (que pode ser observado na figura 54), o que favorecia que as temperaturas eletrônicas fossem obtidas sem muitas dificuldades.

Em todas as medidas de sonda de Langmuir, era adicionado um percentual de 5% de argônio (em pressões parciais), de forma que as características dos plasmas fossem as mesmas tanto para esta técnica quanto para a espectroscopia ótica de emissão.

8.2 RESULTADOS OBTIDOS PARA O MONÔMERO DIETILENOGLICOL DIMETIL-ETER (DIGLIME)

Serão descritos nesta seção, os diagnósticos de plasmas obtidos a partir de descargas de diglime e os polímeros produzidos a partir delas.

Os plasmas de diglime foram realizados sob pressões de operação de: 80 a 200 mTorr. As análises das deposições poliméricas foram realizadas para 80 e 200 mTorr.

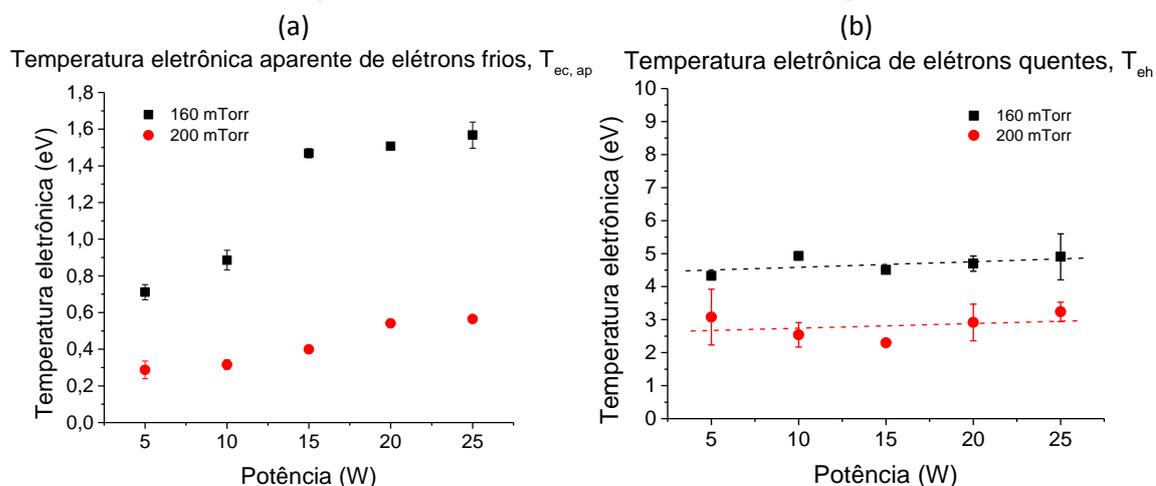
Para cada condição de pressão de operação, foram utilizados os valores de potência aplicada ao plasma de: 5, 10, 15, 20 e 25 W.

8.2.1 Diagnósticos de plasma: Diglime

8.2.1.1 Medidas de temperatura eletrônica com sonda de Langmuir

As evoluções da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios, $T_{ec,ap}$ (a) e a temperatura de elétrons quentes T_{eh} (b) para plasmas de diglime (com 5% de argônio adicionado à descarga, em pressão parcial), em função da potência aplicada ao plasma, podem ser observadas na figura 62.

Figura 62 – Evolução da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios, $T_{ec,ap}$ (a) e temperatura de elétrons quentes T_{eh} (b) em função da potência aplicada ao plasma para as condições de 160 e 200 mTorr. Monômero: Diglime.



Fonte: Autor.

Embora os diagnósticos de plasmas tenham sido realizados para todas as condições de pressão de operação, as medidas de temperatura eletrônica, através da utilização da sonda de Langmuir, não puderam ser realizadas para pressões abaixo de 160 mTorr. Nessas condições (abaixo de 160 mTorr), o sinal da queda de potencial sobre o resistor, adquirido pelo osciloscópio, se tornava muito fraco, a ponto de não ser possível observar a região de transição da curva característica. É importante citar que a resistência projetada para a sonda de Langmuir podia ser ajustada entre valores de 50 a 100000 Ω , de forma que esta podia ser convenientemente regulada para que se obtivesse o melhor sinal possível.

Pode se observar que a $T_{ec,ap}$ é sensível tanto a variações na potência aplicada ao plasma quanto na pressão de operação. Ao passo que T_{eh} apresenta variações mais significantes quando a pressão de operação é alterada

Em relação ao parâmetro, potência aplicada ao plasma, observa-se que a temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios aumenta de $0,71 \pm 0,04$ a $1,57 \pm 0,07$ eV para a pressão de operação de 160 mTorr e de $0,29 \pm 0,05$ a $0,56 \pm 0,01$ eV para a pressão de 200 mTorr, quando a potência aplicada ao plasma aumenta de 5 a 25 W. Esse comportamento se dá devido ao fato que em potências mais altas, os elétrons, durante colisões consecutivas, experimentam um campo elétrico mais intenso entre a região dos eletrodos, fazendo com que a energia cinética média da população eletrônica consiga atingir valores mais altos, aumentando assim a temperatura eletrônica. Com relação aos elétrons quentes, observa-se que T_{eh} se mantém quase que constante em função da potência (dentro da faixa de valores estudada), apresentando um valor médio de $4,67 \pm 0,26$ eV para 160 mTorr e $2,81 \pm 0,39$ eV para 200 mTorr. Um ajuste linear dos pontos mostra que há uma leve tendência de T_{eh} aumentar em função da potência aplicada.

Em relação à pressão de operação percebe-se que foram obtidos valores mais altos tanto de $T_{ec,ap}$ quanto de T_{eh} para as condições em que a pressão no interior da câmara do reator era de 160 mTorr. Esse comportamento pode ser associado ao livre caminho médio dos elétrons. Considerando-se que em plasmas frios, grande parte das moléculas não passa pelos processos de plasma, pode-se dizer que, quando a pressão no interior do reator é diminuída, o número de espécies no meio também decresce. Assim, haverá um aumento do livre caminho médio dos elétrons e conseqüentemente, o tempo em que eles ganham energia no campo elétrico, entre duas colisões inelásticas consecutivas, será maior, aumentando assim a energia cinética média da população eletrônica.

O livre caminho médio dos elétrons também está associado à velocidade com que eles atravessam o meio plasma. Uma vez que a potência aplicada ao plasma tem seu valor acrescido, os elétrons serão acelerados através de um campo elétrico mais intenso. Dependendo do tipo de colisão, pode ser que a probabilidade de ocorrência diminua ou aumente com a energia dos elétrons. Comumente, colisões eletrônicas inelásticas que resultam em ionizações, aumentam a probabilidade de ocorrência quando os elétrons adquirem energias mais elevadas, ao passo que outros tipos de colisões, como as que resultam em dissociações e excitações, irão aumentar ou diminuir a probabilidade de ocorrência dependendo da natureza das partículas envolvidas (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). A diminuição da probabilidade de ocorrência de uma colisão resulta diretamente no aumento do livre caminho médio. Isso pode ser um dos fatores que contribuem para a maior sensibilidade de $T_{ec,ap}$ em função da potência aplicada do que a de T_{eh} . Uma vez que os elétrons quentes são os principais responsáveis por governar os processos de ionização nos plasmas (GODYAK; MEYTLIS; STRAUSS, 1995), um aumento da velocidade térmica destes elétrons, acarretaria em uma maior probabilidade de ocorrência de colisões que resultam em ionizações. Mantendo assim, ou até mesmo diminuindo, o livre caminho médio desses elétrons, impedindo que T_{eh} aumente demasiadamente. Em (MOREIRA JÚNIOR, 2015) o estudo utilizando a técnica de espectrometria de massa, mostrou que, na mesma faixa de pressões e potências utilizadas nesse trabalho, a taxa de ionização dos plasmas de diglimese torna maior para plasmas operados em potências mais altas para qualquer que seja a pressão de operação utilizada.

8.2.1.2 Espectroscopia ótica de emissão

As principais emissões observadas e acompanhadas através da espectroscopia ótica de emissão foram as de CO, onde as bandas se encontram próximas de 519,71 nm, CH, que apresenta a *bandhead* próxima de 431,19 nm e a emissão atômica de H, mais precisamente H_{α} , onde a linha espectral se encontra em 656,52 nm. A tabela 3 resume as espécies observadas, a posição onde se encontram as linhas ou bandas de emissão no espectro e o sistema ao qual a transição energética, responsável pela emissão, é pertencente.

Tabela 3 – Principias emissões observadas em plasmas de diglime.

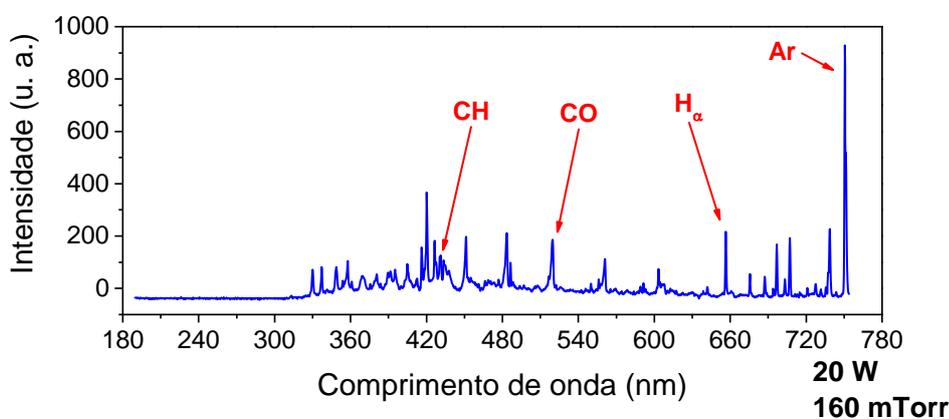
Espécie emissiva	Comprimento de onda	Sistema
CH	431,19 nm	$A^2\Delta - X^2\Pi$
CO	519,71 nm	$B^1\Sigma - A^1\Pi$
H_{α}	656,52 nm	$2p^2P^{\circ} - 3d^2D$

Fonte: Produção do próprio autor.

O gás argônio foi utilizado como actinômetro em uma proporção de 5% em pressões parciais e a linha de emissão encontrada em 750,39 nm, referente à transição $3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s - 3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$, foi escolhida para a realização do método actinométrico.

Um espectro típico de descargas de diglime pode ser observado na figura 63 onde estão indicadas também as principais emissões acompanhadas.

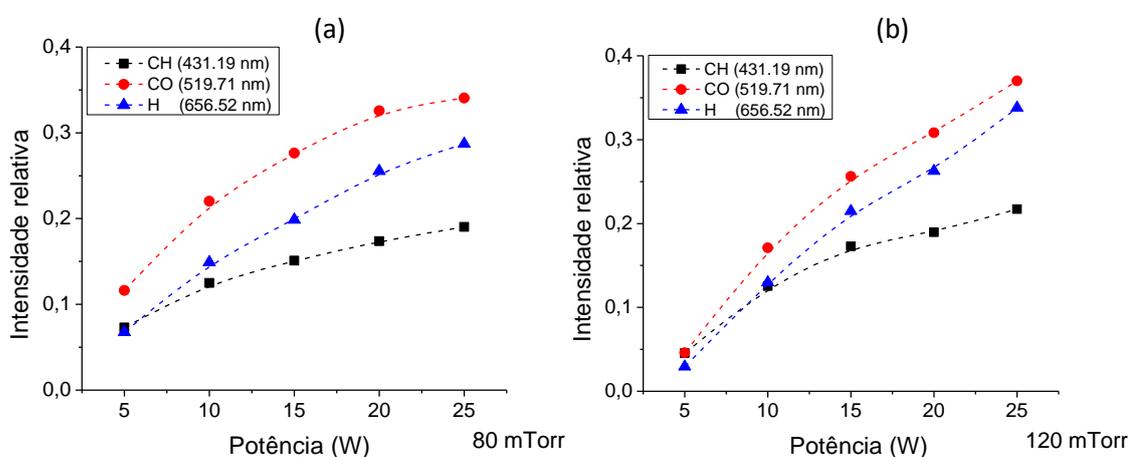
Figura 63 – Espectro ótico típico de descargas de diglime obtido a 160 mTorr de pressão de operação e 20 W de potência aplicada.



Fonte: Autor.

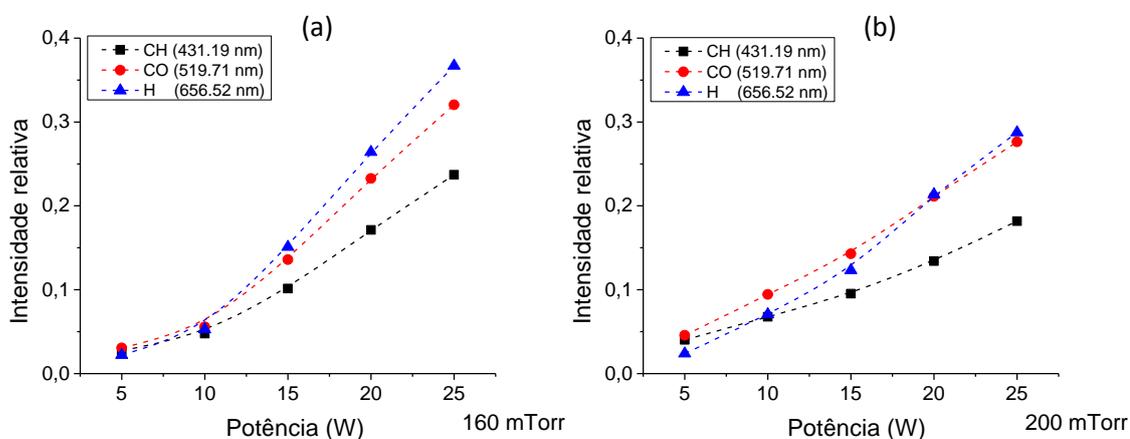
As intensidades relativas (intensidade de emissão espectral da espécie em questão dividida pela intensidade da linha de argônio) das principais espécies foram estudadas em função da potência aplicada ao plasma e da pressão de operação. Pode observar nas figuras 64 e 65, a evolução das intensidades relativas das principais emissões observadas em função da potência aplicada ao plasma para os casos onde as pressões eram de 80, e 120 mTorr (figura 64) e 160 e 200 mTorr (figura 65).

Figura 64 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Pressão de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b). Monômero: Diglime.



Fonte: Autor.

Figura 65 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Pressão de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b). Monômero: Diglime.



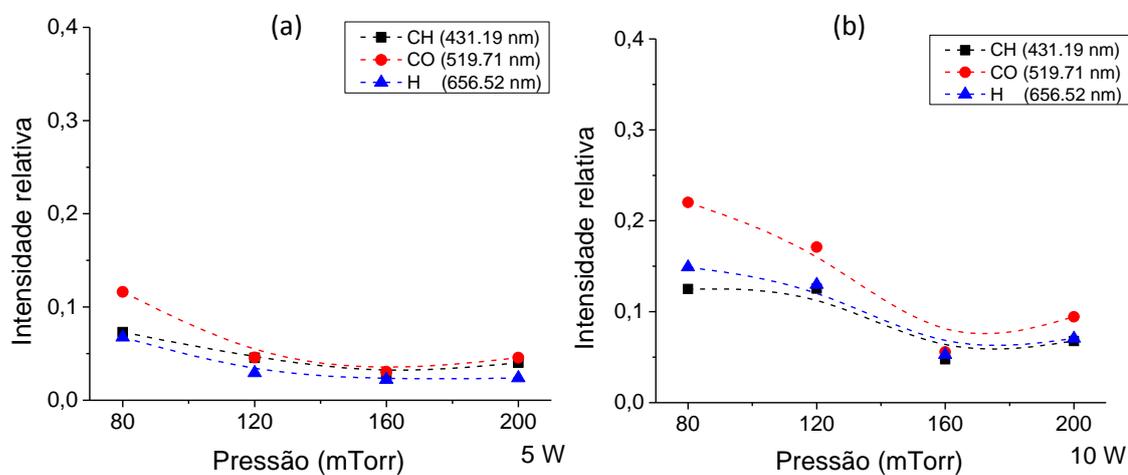
Fonte: o autor.

Primeiramente, observa-se, tanto na figura 64 quanto na figura 65 que as intensidades relativas de todas as espécies apresentam um aumento quanto a potência varia de 5 para 25 W. Uma vez que a intensidade relativa das espécies é diretamente proporcional a suas densidades no plasma, pode-se dizer que a densidade de todas essas espécies está aumentando a medida que a potência aplicada ao plasma é acrescida. Este comportamento pode ser esperado de plasma com baixa densidade de energia, uma vez que somente uma pequena parte do monômero passou por processos de fragmentação e excitação, necessários para que essas emissões ocorressem, um acréscimo na energia fornecida ao plasma irá fazer com que mais moléculas do monômero passem pelos processos de plasma, o que faz com que não seja observado um decréscimo ou patamar na evolução da concentração das espécies (d'AGOSTINO, 2005). Isso concorda diretamente com os dados obtidos pela sonda de Langmuir. Considerando que a temperatura eletrônica possui valores mais elevados para potências mais altas, a quantidade de elétrons, contidos na cauda energética de uma distribuição de energias, com energia suficiente para realizar fragmentações, ionizações e excitações, também aumenta, fazendo com que esses processos se intensifiquem.

Outro fator importante que se pode observar dos gráficos, apresentados nas figuras 64 e 65, é que a intensidade relativa de espécies CO tem um crescimento mais acentuado que espécies CH. Essas espécies desempenham um papel importante no processo de deposição, uma vez que podem não somente se depositar sobre as paredes do reator como também podem gerar espécies voláteis que acabam por serem capturadas pelo sistema de vácuo. Essas espécies podem ser formadas tanto em suspensão, através de recombinações, quanto na própria superfície dos filmes, onde as moléculas de CO se combinam com átomos da superfície e através do processo de *etching* (d'AGOSTINO, 2005), acabam por promover a ablação dos polímeros.

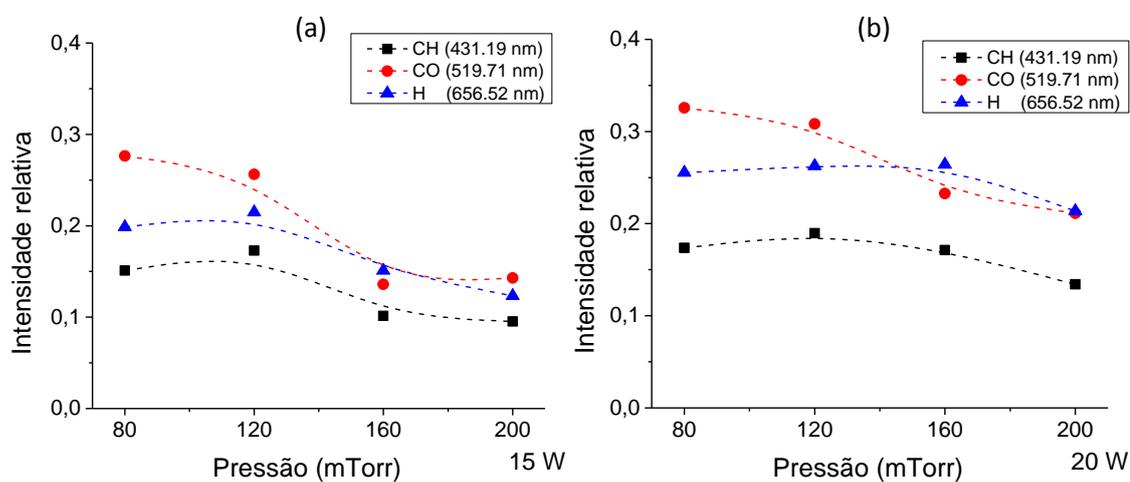
Nas figuras 66, 67 e 68, o comportamento das intensidades relativas das espécies é dado agora em função da pressão de operação dos plasmas para as condições onde as potências aplicadas ao plasma eram 5 e 10 W (figura 66), 15 e 20 W (figura 67) e 25 W (figura 68).

Figura 66 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 5 W (a) e 10 W (b). Monômero: Diglime.



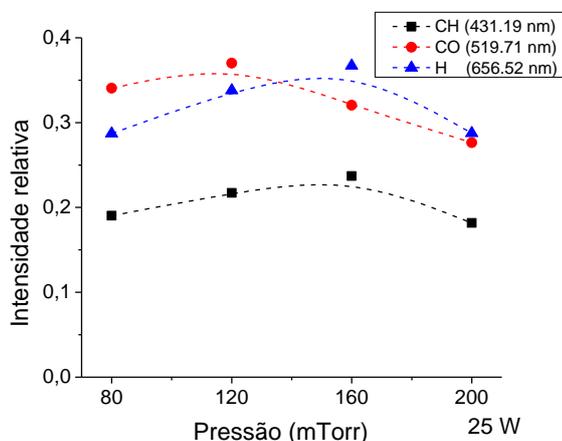
Fonte: Autor.

Figura 67 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 15 W (a) e 20 W (b). Monômero: Diglime.



Fonte: Autor.

Figura 68 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 25 W. Monômero: Diglime.



Fonte: Autor.

Observa-se a partir das figuras 66, 67 e 68 que, com o aumento da pressão de operação, as intensidades relativas das espécies tendem a diminuir. Esse comportamento só não é observado para as condições onde a potência aplicada ao plasma foi de 25 W (figura 68), onde se observa um patamar entre 120 e 160 mTorr e, após esse, elas tendem a diminuir. Embora não tenha sido possível realizar um estudo mais detalhado quanto ao comportamento da temperatura eletrônica para todos os casos de pressão, os argumentos utilizados para os dados obtidos por sonda de Langmuir podem ser aplicados aqui. Uma vez que as descargas são realizadas em pressões mais elevadas, o livre caminho médio dos elétrons diminui, acarretando em uma energia cinética média menor. Isso acaba por desfavorecer os processos de fragmentação e excitação, como observado pelos dados de espectroscopia ótica de emissão.

Quanto à emissão de espécies CO em relação às CH, observa-se um decréscimo mais acentuado da intensidade relativa de CO em função da pressão de operação. Essas características dos plasmas de diglime terão papel fundamental na interpretação da composição de ligações químicas que serão apresentadas na seção 8.2.2.4.

8.2.2 Caracterização de filmes finos e superfícies: Diglime

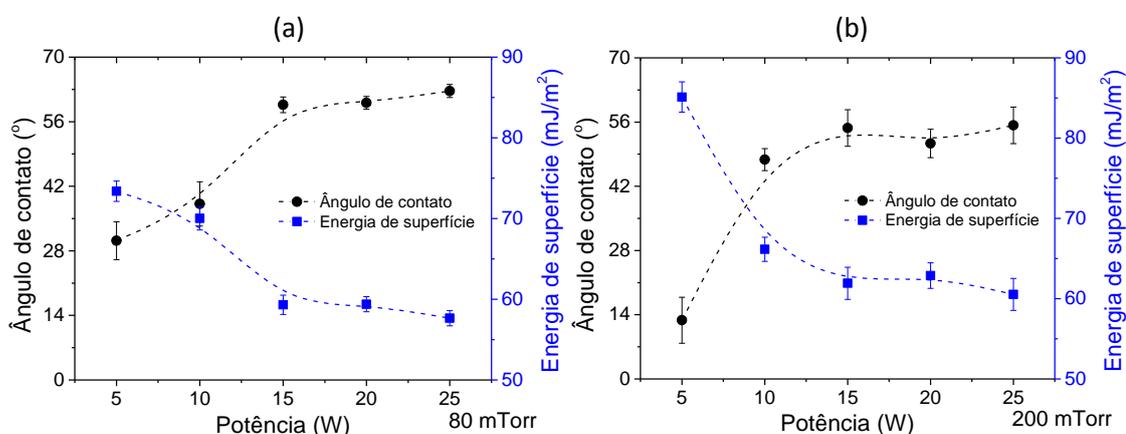
8.2.2.1 Ângulo de contato e energia de superfície

Logo após os filmes serem retirados do reator e considerando que os mesmos apresentam ligações pendentes e grupos quimicamente ativos, moléculas de oxigênio e de água podem ser incorporadas quando os polímeros entram em contato com o ar ambiente. Esse fenômeno ocorre instantaneamente, logo após o primeiro contato com o ar atmosférico e pode perdurar durante semanas, dependendo da natureza dos filmes finos (GRIESSER, 1994). Isso pode gerar interpretações errôneas quanto a medidas de ângulo de contato e energia de superfície, uma vez que a incorporação de moléculas de água pode aumentar a quantidade de grupos polares na superfície dos filmes, alterando assim os valores obtidos pela técnica. Dessa forma, para que esse efeito fosse minimizado, as mediadas de ângulo de contato eram feitas logo após a polimerização e retirada dos filmes finos do reator.

O volume das gotas utilizadas para as medidas foi de 2 μl , tanto para a água destilada e deionizada quanto para o diiodometano.

Na figura 69, pode-se observar a variação do ângulo de contato com a água (escala vertical esquerda) e da energia de superfície (escala vertical direita) em função da potencia aplicada aos plasmas em que os filmes foram gerados. Os filmes foram gerados em plasmas operando em pressões de 80 mTorr (a) e 200 mTorr (b).

Figura 69 – Ângulo de contato com a água (escala vertical esquerda) e energia de superfície (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas de diglime em função da potência aplicada. Pressão de operação de 80 mTorr (a) e 200 mTorr (b).



Fonte: Autor.

Com o aumento da potência aplicada ao plasma, para quaisquer das pressões de operação, observa-se um aumento nos valores do ângulo de contato (com a água) dos filmes finos e concomitante decréscimo de suas energias de superfície. Pode-se notar também que, em média, valores mais elevados de ângulo de contato foram obtidos quando os polímeros eram produzidos em pressões mais baixas, 80 mTorr. Nestas condições a energia de superfície dos filmes apresentaram valores mais baixos. Embora haja uma dependência do ângulo de contato com os parâmetros aplicados aos plasmas em que filmes finos foram produzidos, as mudanças nas características das descargas não foram suficientes para mudar o caráter hidrofílico das amostras. Isto é: permanecendo menor que 90 graus.

Em parte, pode-se entender o comportamento em função da potência RF da seguinte maneira: a energia de superfície dos polímeros tem relação com o grau de mobilidade (polarização) de terminações nas cadeias poliméricas, rotação de grupos polares e tensão superficial entre o líquido e a superfície do polímero. Quanto mais entrelaçada é a estrutura polimérica (característica comum em polímeros a plasma (d'AGOSTINO, 2005)) menor o grau de mobilidade nas cadeias dos filmes, fazendo com que a energia de superfície seja menor. Como observado pelas medidas realizadas com a sonda de Langmuir e a espectroscopia ótica de emissão, o aumento da potência aplicada ao plasma faz com que maior parte dos elétrons presentes na descarga atinja energia necessária para iniciar os processos de plasma envolvendo colisões inelásticas, aumentando assim os níveis de fragmentação, excitação e ionização, sendo o último governado principalmente por elétrons quentes. Desta forma, o polímero passa a ser formado a partir de espécies mais fragmentadas e quimicamente ativas, o que gera um material com alto nível de entrelaçamento. A obtenção de valores mais baixos de energia de superfície para os polímeros gerados a 80 mTorr também está de acordo com essas hipóteses, pois, como observado pelos diagnósticos de plasma, a diminuição da pressão de operação faz com que a temperatura eletrônica aumente, intensificando os processos de plasma, o que resulta, provavelmente, em polímeros com maior nível de entrelaçamento em suas cadeias.

Pela teoria de molhabilidade espera-se que o ângulo de contato deva ser inversamente proporcional à energia de superfície, o que é observado a partir dos resultados obtidos.

O comportamento do ângulo de contato ainda pode ser relacionado com a morfologia da superfície dos filmes finos e a composição de suas ligações químicas, que serão abordados nas seções 8.2.2.2 e 8.2.2.4.

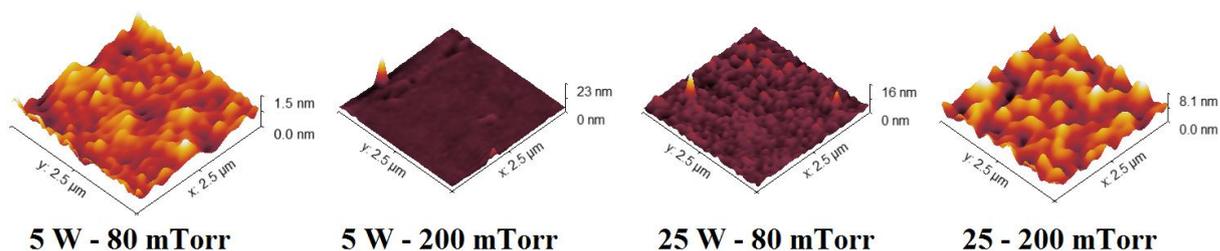
8.2.2.2 Microscopia de força atômica

A morfologia da superfície dos filmes finos, embora não traga informações diretas sobre os processos de polimerização, auxilia na compreensão de algumas características dos polímeros, como, por exemplo, a molhabilidade.

A interação de uma gota de água com a superfície de um material pode depender também de sua rugosidade. Em muitos casos, para certos tipos de materiais, a troca de caráter hidrofílico para hidrofóbico (ou o contrário), mostra uma dependência com o aumento ou diminuição da rugosidade da superfície. Já em outros casos, o caráter hidrofóbico ou hidrofílico do material pode se intensificar conforme a rugosidade da superfície aumenta, ou seja, caso o material seja hidrofílico, o ângulo de contato diminuirá se a superfície se tornar mais rugosa, caso seja hidrofóbico, o ângulo de contato aumentará. Desta forma, informações sobre a rugosidade da superfície dos filmes finos também são relevantes para a compreensão do comportamento do ângulo de contato. Geralmente, polímeros a plasma tendem a intensificar o caráter de molhabilidade quando há um aumento da rugosidade média da superfície (KOSTOV, 2010; PANDIYARAJ, 2009).

O nível de rugosidade das superfícies dos filmes finos produzidos neste trabalho (não somente os de diglme) foi extremamente baixo, chegando próximo aos limites de resolução do microscópio AFM. Dessa forma, para que se obtivessem sinais de qualidade, eram necessárias diversas tentativas de medidas. Outro fator limitante era a disponibilidade do microscópio e o tempo levado pelo mesmo para cada medida. Desta forma, de todos os polímeros produzidos neste trabalho, somente os casos de menor e maior potência aplicada e pressão de operação foram medidos pela técnica de microscopia AFM. Podem ser observadas na figura 70 algumas imagens AFM utilizadas para o cálculo da rugosidade média dos filmes.

Figura 70 – Imagens AFM de filmes finos produzidos a partir de descargas de diglime para as condições de pressão de operação de 80 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 25 W.

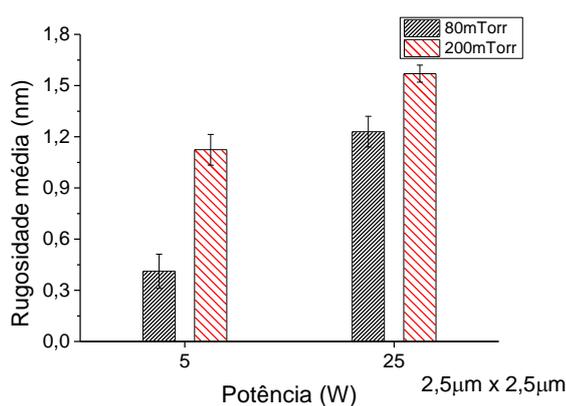


Fonte: Autor.

Picos esporádicos nas imagens podem ser causados por impurezas na superfície dos filmes (grãos de poeira) que se depositam durante os momentos em que as amostras ficam em contato com o ar ambiente. Dessa forma, durante a realização do cálculo da rugosidade média, as regiões que apresentavam tais picos eram excluídas da imagem para que não gerassem desvios muito grandes nos resultados.

Na figura 71 pode ser observado os valores de rugosidade média para os filmes de diglime depositados a 5 e 25 W de potência nas pressões de 80 e 200 mTorr. As imagens AFM foram tomadas em uma janela de 2,5 x 2,5 μm.

Figura 71 – Rugosidade média de filmes finos produzidos a partir de descargas de diglime para as condições de pressão de operação de 80 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 25 W.



Fonte: Autor.

Em ambas as pressões de operação observa-se um aumento da rugosidade média decorrente do processo de deposição e da interação plasma superfície. O aumento da rugosidade dos filmes com a potência aplicada pode estar relacionado ao processo onde espécies ativas no plasma recombina-se na superfície dos polímeros e formam grupos

voláteis, realizando o processo de ablação do filme, como já discutido anteriormente como *etching*.

Outro processo que pode influenciar na rugosidade média dos filmes finos é o processo de formação de oligômeros em suspensão, que posteriormente acabam por ser incorporados aos filmes. A ocorrência da polimerização em suspensão se dá muitas vezes quando a pressão de operação é suficientemente grande e conseqüentemente a densidade de espécies no meio também, permitindo que recombinações consecutivas formem cadeias poliméricas que posteriormente se depositam, por ação da gravidade, nas paredes do reator. O aumento da rugosidade média dos filmes com a pressão de operação pode estar relacionado a este processo.

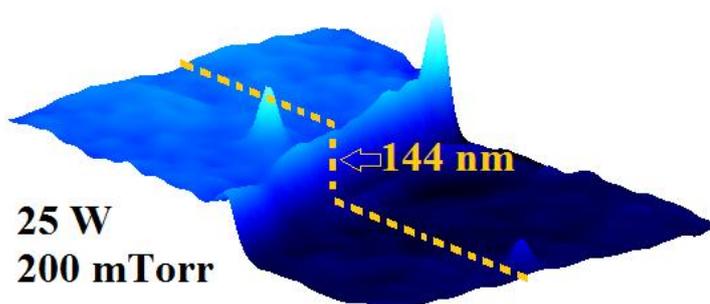
Uma vez que os filmes são hidrofílicos e o ângulo de contato com a água aumentou em função da potência aplicada ao plasma, o fato da rugosidade dos filmes ter aumentado, em função do mesmo parâmetro, não influenciou de forma a intensificar o caráter de molhabilidade dos mesmos, indicando que outros processos, como os citados nas discussões sobre o ângulo de contato sejam mais relevantes para o comportamento da interação das superfícies com a água.

Já para o caso onde os filmes foram produzidos em pressões mais altas (200 mTorr), obteve-se, como discutido anteriormente, valores menores para o ângulo de contato, o que está de acordo com a hipótese de intensificação do caráter hidrofílico com o aumento da rugosidade.

8.2.2.3 Microscopia confocal

Embora a microscopia confocal tenha sido utilizada para medir a espessura dos filmes por meio de perfis tipo degrau, como explicado na seção 7.6, serão apresentadas nessa seção as taxas de deposição dos filmes finos, que basicamente foram calculadas dividindo-se a espessura pelo tempo de deposição. Os filmes finos, produzidos através da polimerização a plasmas de diglime, foram crescidos durante um tempo de deposição de 60 minutos, portanto, a taxa de deposição foi calculada dividindo-se a espessura dos filmes por esse tempo, sendo fornecida em nm/min. Na figura 72 pode-se observar uma imagem 3D obtida do perfil degrau criado em uma amostra de lâmina de vidro recoberta com filme a plasma de diglime depositado a 200 mTorr de pressão de operação e 25 W de potência aplicada ao plasma.

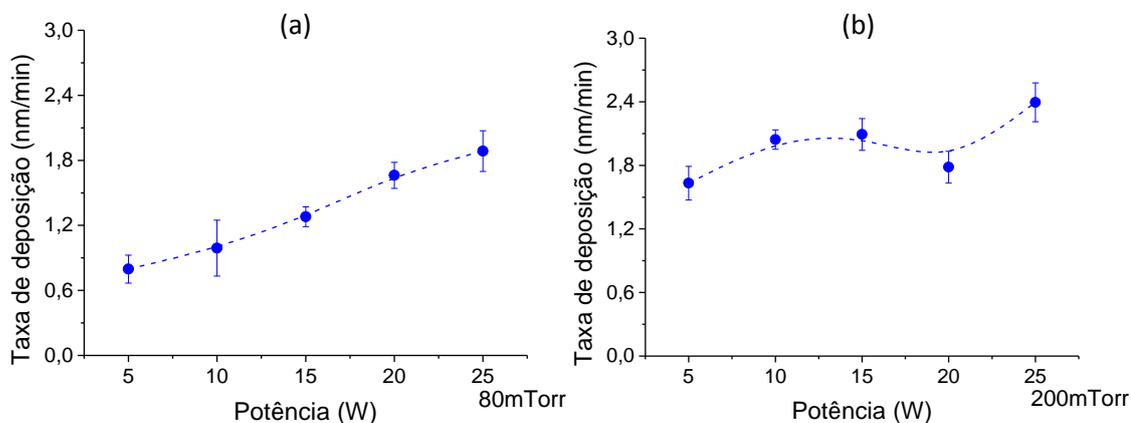
Figura 72 – Imagem 3D do perfil degrau criado em amostra de vidro recoberta com filme a plasma de diglime depositado a 200 mTorr de pressão e 25 W de potência.



Fonte: Autor

Pode-se observar na figura 73 a evolução da taxa de deposição dos filmes finos em função da potência aplicada aos plasmas para as condições de 80 mTorr (gráfico da esquerda) e 200 mTorr (gráfico da direita).

Figura 73 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a partir de plasmas de diglime, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma. Pressões de operação de 80 mTorr (a) e 200 mTorr (b).



Fonte: Autor.

O aumento da taxa de deposição em função da potência decorre do aumento das espécies químicas que servem como base para a formação dos filmes. O aumento dessas espécies, observado por espectroscopia ótica de emissão, é decorrente do aumento da temperatura eletrônica e favorece o aumento da taxa de deposição dos filmes. É importante observar que, embora tenha sido dito que as espécies CO nos plasmas podem se recombinar de forma a produzir grupos voláteis, a competição entre os processos de deposição e ablação do filme ainda resulta em uma taxa de deposição crescente dentro do range de potências utilizadas, ou seja, o processo de deposição ainda é predominante.

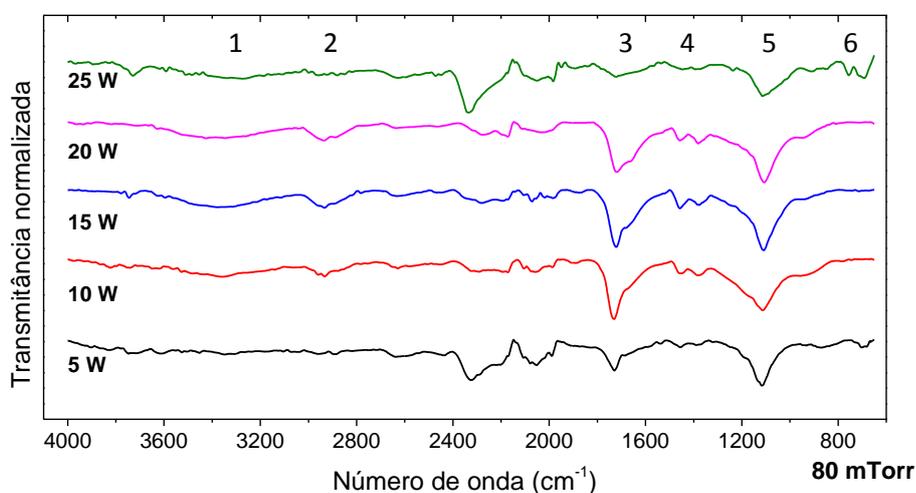
É importante ressaltar que, pela teoria actinométrica, a densidade das espécies no plasma depende não somente da razão entre a intensidade de emissão da espécie pela intensidade de emissão do actinômetro como também da densidade do actinômetro, equação (44) da seção 4.1. Uma vez que o actinômetro é adicionado às descargas em pressões parciais, a densidade do actinômetro (segundo a lei dos gases ideais) será maior para pressões de operação mais elevadas. Assim, mesmo que se tenha observado um comportamento de diminuição da intensidade relativa das espécies em função da pressão de operação, pode ser que a densidade de espécies (emitindo ou não) aumente com a pressão. Justificando assim, a observação de taxas de deposição mais altas para os casos onde as pressões de operação eram de 200 mTorr.

8.2.2.4 Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier

Podem ser observados nas figuras 74 e 75 os espectros infravermelhos de filmes poliméricos depositados nas potências de 5 a 25 W obtidos nas pressões de operação de 80 mTorr (figura 74) e 200 mTorr (figura 75). Os espectros foram todos normalizados e plotados em escala *offset*. Em todos os espectros, as vibrações moleculares observadas foram as mesmas, tanto para diferentes condições de potências como de pressões de deposição. Isto implica que nestes intervalos de potência aplicada e de pressão de operação, o material polimérico se mostra muito semelhante. Apesar dos grupos funcionais observados nos espectros serem os mesmos, os filmes poliméricos não são idênticos em suas estruturas, pois a relação entre as intensidades das absorções dentro de cada filme é alterada conforme se alteram os parâmetros aplicados aos plasmas onde os filmes são produzidos.

Figura 74 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de diglime, operando a pressões de 80 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma.

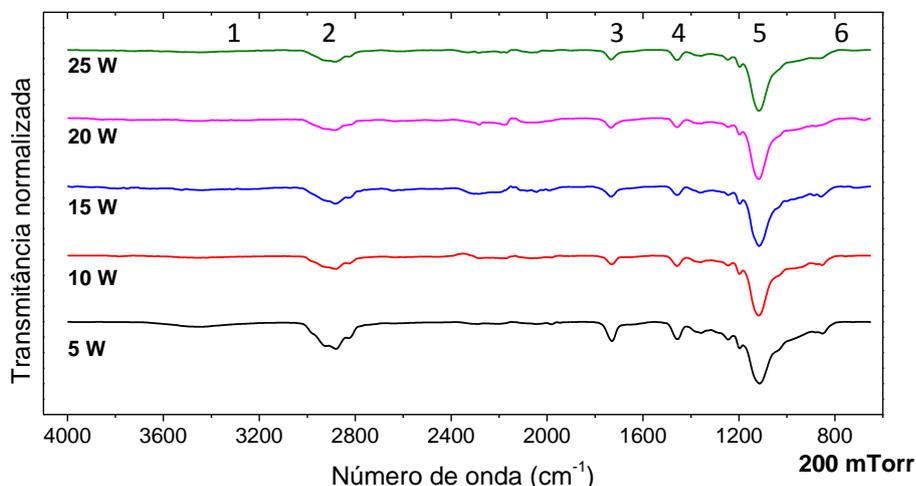
Os espectros foram normalizados e posicionados com escala *offset*.



Fonte: Autor.

Figura 75 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de diglime, operando a pressões de 200 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma.

Os espectros foram normalizados e posicionados com escala *offset*.



Fonte: Autor.

As absorções em torno de 3000 e 2800 cm^{-1} estão associadas a modos de estiramento (*stretching*) C-H em grupos CH_3 e CH_2 respectivamente. A banda de absorção entre 1750 e 1650 cm^{-1} é devido a estiramento C=O. Absorções muito fracas são observadas entre 1420 e 1350 cm^{-1} devido a modos de vibrações (tipo *bending*) C-H em grupos CH_2 e CH_3 respectivamente. Há uma banda na região entre 1200 e 1000 cm^{-1} associada a modos de vibrações C-O e C-O-C. Uma banda mais larga entre 3600 e 3200 cm^{-1} também se encontra presente nas estruturas moleculares dos polímeros, associada a grupo hidroxila OH. Estão resumidas na tabela 4, as ligações observadas nos espectros FTIR dos filmes produzidos a plasmas de diglime.

Tabela 4 – Principais ligações observadas por FTIR nos filmes produzidos a partir de descargas diglime.

Tipo de ligação	Número de onda
1 OH	entre 3600-3200 cm^{-1}
2 C-H <i>stretching</i> em CH_2 e CH_3	entre 3000-2800 cm^{-1}
3 C=O <i>stretching</i>	entre 1750-1650 cm^{-1}
4 C-H <i>bending</i> em CH_2 e CH_3	entre 1420-1350 cm^{-1}
5 C-O e C-O-C	entre 1200-1000 cm^{-1}
6 Substrato (alumínio)	abaixo de 800 cm^{-1}

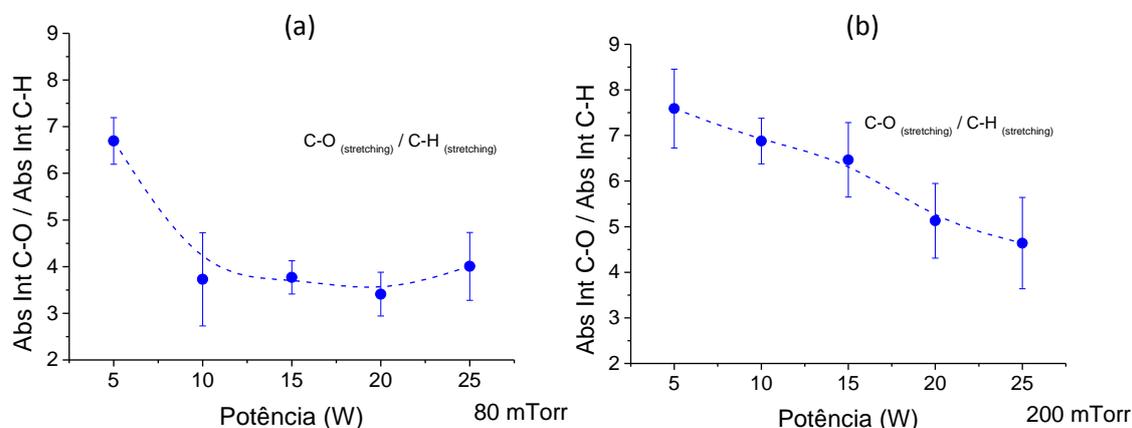
Fonte: Produção do próprio autor.

O monômero diglime é formado unicamente por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio e suas ligações químicas são todas ligações simples, não existindo átomos de hidrogênio ligados a átomos de oxigênio e átomos de carbono formando ligações duplas com átomos de oxigênio. Logo, a existência de grupos hidroxila OH e carbono duplamente ligado a oxigênio nos filmes poliméricos está associada ao fato do polímero feito a plasma ser crescido principalmente por reações entre radicais livres (BIEDERMAN, 2004). Desta forma estes tipos de ligações, presentes nos polímeros, podem ocorrer durante o processo de deposição entre recombinações de radicais livres e ligações pendentes na superfície dos polímeros em crescimento. Também pode ocorrer, como dito anteriormente na seção de ângulo de contato e energia de superfície, que ao entrar em contato com o meio ambiente, os filmes recém polimerizados, podem capturar oxigênio e moléculas de água do meio ambiente através de ligações pendentes em suas estruturas.

A presença de grupos polares OH nos filmes pode influenciar diretamente nos valores obtidos para o ângulo de contato com a água. Desta forma, as medidas de FTIR também foram tomadas logo após os filmes serem retirados do reator, assim como no caso das medidas realizadas para ângulo de contato e energia de superfície. Pode-se observar nos espectros das figuras 74 e 75 que as bandas de absorção referentes a estes grupos possuem intensidades muito baixas e nenhum padrão de crescimento ou diminuição da intensidade é observado conforme se alteram os parâmetros aplicados aos plasmas. O que contribui com as discussões realizadas na seção onde foram apresentados os resultados de ângulo de contato e energia de superfície.

Foram realizados os cálculos de absorção integrada para as ligações C-H (entre 3000-2800 cm^{-1}) e C-O (entre 1200-1000 cm^{-1}). Para cada condição então foram tomadas as razões entre elas, de forma que fatores como espessura dos filmes e constantes de proporcionalidade das ligações fossem compensadas. Dessa forma, podem-se comparar as relações entre estas ligações para filmes criados em diferentes condições. Estão apresentadas na figura 76 as evoluções da razão entre as absorções integradas de C-O e C-H em função da potência aplicada aos plasmas para as condições de 80 mTorr (a) e 200 mTorr (b).

Figura 76 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, da razão entre as absorções integradas das ligações C-O e C-H, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de diglime, para pressões de operação de 80 mTorr (a) e 200 mTorr (b).



Fonte: Autor.

Como se pode observar, a razão C-O/C-H tende a diminuir quando a potência de operação dos plasmas aumenta, ou seja, a quantidade de ligações C-O diminui em relação a ligações C-H em filmes produzidos em potências mais elevadas. Quando discutidos os dados obtidos por espectroscopia ótica de emissão, observaram-se crescimentos mais acentuados das emissões de CO em relação ao aumento da potência aplicada aos plasmas. Isso sugere que as espécies observadas pela técnica actinométrica realmente formem grupos voláteis no meio plasma e acabem sendo capturadas pelo sistema de vácuo, gerando assim, filmes mais pobres em ligações do tipo C-O. Foi discutido que o comportamento das emissões de CO quanto ao aumento da pressão de operação era de um decaimento mais acentuado que o das outras espécies observadas. Considerando a formação de grupos voláteis, espera-se então que a quantidade de ligações C-O nos filmes finos seja maior quando produzidos em pressões de operação mais elevadas. Esse é exatamente o comportamento observado quando comparadas as relações das absorções integradas entre os filmes produzidos a 80 mTorr e 200 mTorr, onde maiores concentrações relativas C-O/C-H são observadas para 200 mTorr.

8.3 RESULTADOS OBTIDOS PARA O MONÔMERO 2-METIL-2-OXAZOLINA (OXAZOLINA)

Serão descritos nesta seção, os diagnósticos de plasmas obtidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina e os polímeros produzidos a partir delas.

Os plasmas de 2-metil-2-oxazolina foram realizados sob pressões de operação de: 80, 120, 160 e 200 mTorr. As análises das deposições poliméricas foram realizadas para todas as condições de pressão.

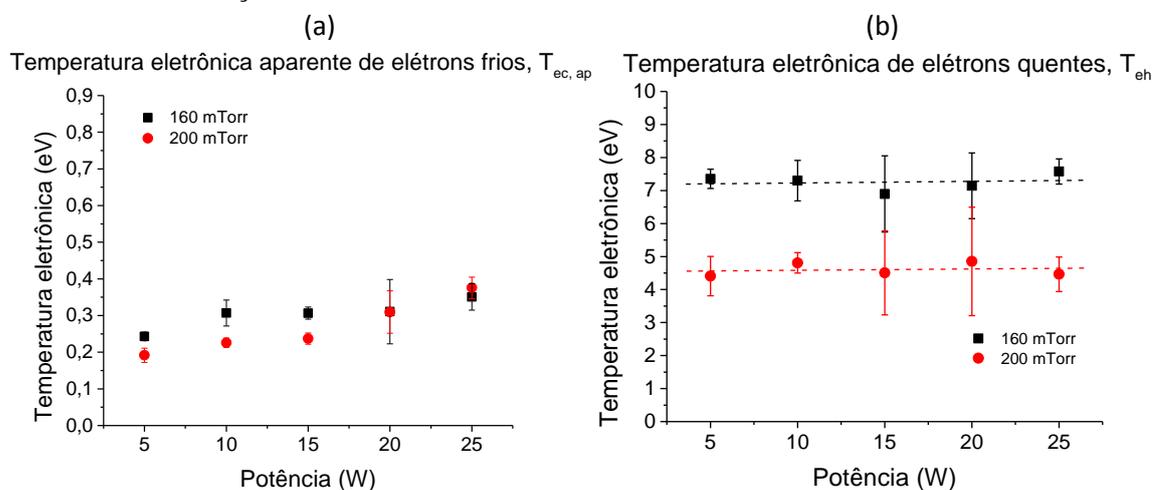
Para cada condição de pressão de operação, foram utilizados os valores de potência aplicada ao plasma de: 5, 10, 15, 20 e 25 W.

8.3.1 Diagnósticos de plasma: Oxazolina

8.3.1.1 Medidas de temperatura eletrônica com sonda de Langmuir

Podem-se observar na figura 77 a temperatura eletrônica aparente de elétrons frios (a) e a temperatura eletrônica de elétrons quentes (b) obtidas para os plasmas de 2-metil-2-oxazolina em função da potência aplicada para as condições de 160 e 200 mTorr. Aqui, também foi adicionado um percentual de 5%, em pressões parciais, de gás argônio para que as condições dos plasmas fossem as mesmas que as utilizadas para a técnica de espectroscopia ótica de emissão.

Figura 77 – Evolução da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios, $T_{ec,ap}$ (a) e temperatura de elétrons quentes T_{eh} (b) em função da potência aplicada ao plasma para as condições de 160 e 200 mTorr. Monômero: 2-metil-2-oxazolina.



Fonte: Autor.

Novamente, assim como no caso de plasmas de diglime, não foi possível obter medidas com a sonda de Langmuir para os casos de pressões abaixo de 160 mTorr, onde a relação sinal/ruído se tornava muito baixa.

Dos plasmas realizados neste trabalho, os produzidos através de descargas de 2-metil-2-oxazolina foram os que apresentaram menores $T_{ec,ap}$. Os valores observados para $T_{ec,ap}$ estiveram entre 0,2 e 0,4 eV. O fato de se observar tais valores de temperatura eletrônica pode estar relacionado a processos nos plasmas que acabam por consumir a energia dos elétrons frios. O monômero em questão possui um anel em sua estrutura de cadeia cíclica e uma ligação dupla interna, mostrado na figura 39 da seção 7.2. Dessa forma, além de promover os processos de fragmentação, excitação e ionização, o impacto eletrônico com as moléculas do monômero ainda pode fazer com que quebras de ligações resultem somente na abertura do anel ou mesmo no rearranjo da estrutura da molécula. Ou seja, novos processos estão presentes nos plasmas, de forma que agora os elétrons possuem mais canais pelos quais podem perder energia. Isso pode fazer com que os valores da $T_{ec,ap}$ sejam menores do que para o caso de outros monômeros, como por exemplo, o diglime, que possui apenas ligações simples em sua estrutura e que a quebra de qualquer ligação resulta necessariamente no processo de fragmentação. Entretanto, plasmas que possuem mais canais pelos quais os elétrons perdem energia requerem uma energia cinética média dos elétrons mais elevada (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). De fato, os valores de T_{eh} observados nos plasmas

de 2-metil-2-oxazolina apresentam valores mais elevados que os observados para as descargas de diglime. Embora não tenha sido possível calcular $T_{e,ef}$ para a maioria dos casos estudados nesse trabalho, uma possível explicação é que a proporção de elétrons quentes (densidade) seja maior em plasmas de 2-metil-2-oxazolina, de forma que a temperatura eletrônica efetiva dos plasmas seja mais elevada em comparação com as descargas dos outros monômeros.

A evolução da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios com a potência aplicada aos plasmas se dá de forma crescente para as duas pressões de operação, indo de $0,24 \pm 0,01$ a $0,35 \pm 0,04$ eV para 160 mTorr e de $0,19 \pm 0,02$ a $0,38 \pm 0,03$ para 200 mTorr. A este comportamento pode ser atribuído, assim como para plasmas de diglime, ao fato de que a potências mais altas, o campo elétrico entre os eletrodos se torna mais intenso, acelerando os elétrons de forma que a energia cinética média ($T_{ec,ap}$) seja mais elevada. Já para o caso da temperatura eletrônica de elétrons quentes, observa-se um comportamento quase que constante em função da potência aplicada, apresentando um valor médio de $7,25 \pm 0,25$ eV para 160 mTorr e $4,61 \pm 0,21$ eV para 200 mTorr. Semelhante ao caso dos plasmas de diglime, a $T_{ec,ap}$ para plasmas de 2-metil-2-oxazolina operados em pressões mais elevadas (200 mTorr) apresenta valores, embora muito próximos, mais baixos até a potência de 20 W, onde as temperaturas quase se equiparam e depois disso, em 25 W, a temperatura dos plasmas a baixas pressões se torna menor. Contudo, levando-se em consideração os desvios padrões das duas últimas condições (20 e 25 W), não se pode afirmar ao certo em qual das pressões de operação a temperatura eletrônica era maior. Já para os elétrons quentes, fica evidente que T_{eh} apresenta valores mais elevados para plasmas operados em pressões mais baixas, justificado pelo aumento do livre caminho médio nestas condições.

8.3.1.2 Espectroscopia ótica de emissão

As principais emissões acompanhadas pela espectroscopia ótica de emissão para os plasmas de 2-metil-2-oxazolina foram as de CO, onde as bandas foram encontradas próximas de 519,82 nm, CH, que apresentaram a *bandhead* próxima de 431,42 nm, CN, identificada com a *bandhead* em 388,34 nm e NH que apresenta uma banda muito fina, assemelhando-se a uma linha espectral, e identificada em 337,13 nm. Estão resumidas na tabela 5 as principais emissões acompanhadas e o sistema a que pertencem.

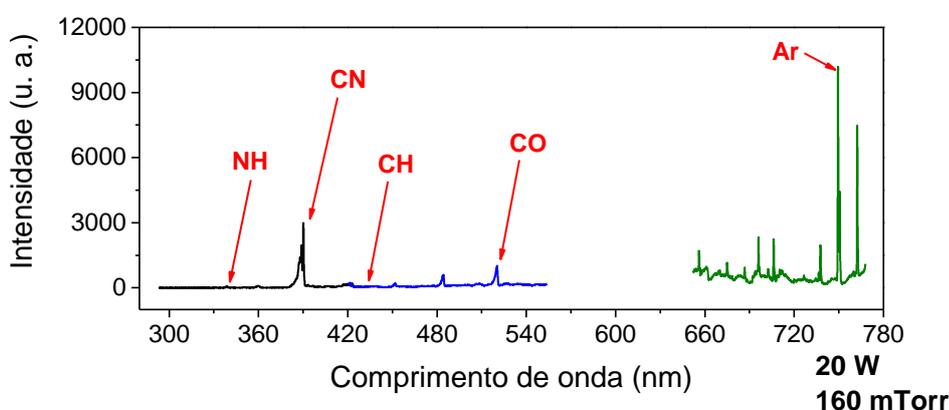
Tabela 5 – Principias emissões observadas em plasmas de 2-metil-2-oxazolina.

Espécie emissiva	Comprimento de onda	Sistema
CH	431,19 nm	$A^2\Delta - X^2\Pi$
CO	519,71 nm	$B^1\Sigma - A^1\Pi$
CN	388,34 nm	$B^2\Sigma - A^2\Pi$
NH	337,13 nm	$A^3\Pi - X^3\Sigma$

Fonte: Produção do próprio autor.

Um espectro típico de descargas de 2-metil-2-oxazolina pode ser observado na figura 78 onde estão indicadas também as principais emissões acompanhadas. Pode ser observado que o espectro se encontra seccionado em 3 parte, pois o espectrômetro Horiba MicroHR opera em uma faixa 140 nm por espectro. Portanto, 3 espectros foram plotados no mesmo gráfico de forma a apresentar uma visão mais geral das emissões observadas nas descargas.

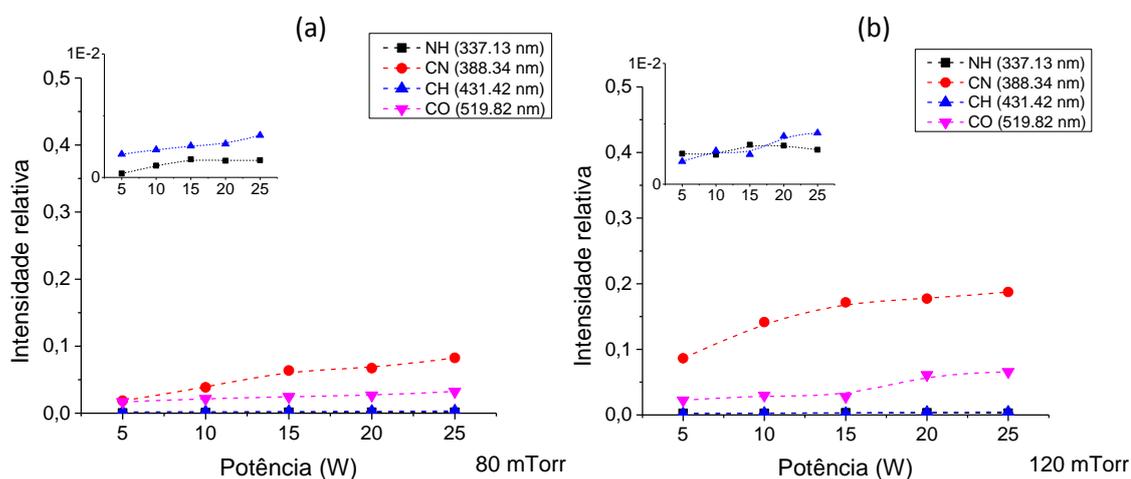
Figura 78 – Espectro ótico típico de descargas de 2-metil-2-oxazolina obtido a 160 mTorr de pressão de operação e 20 W de potência aplicada.



Fonte: Autor.

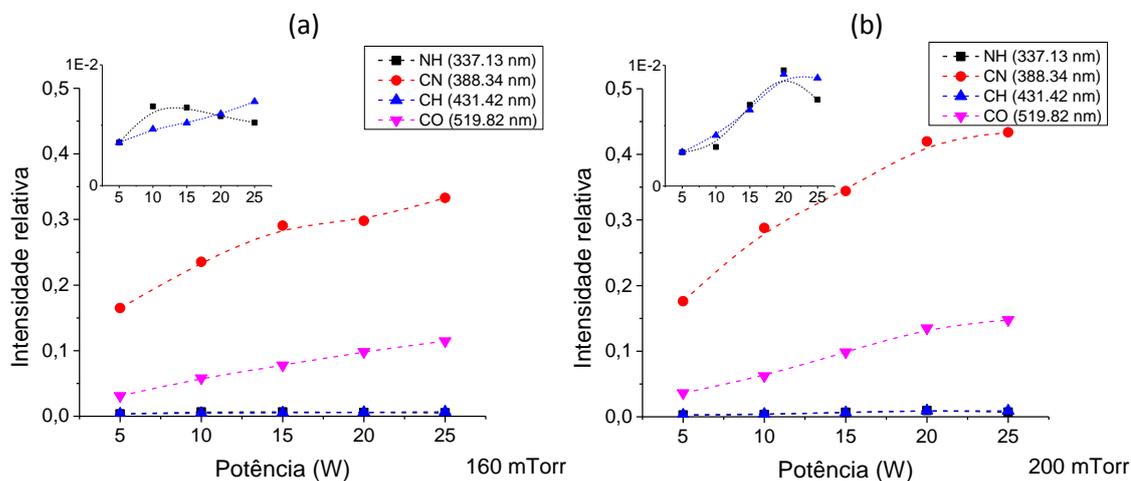
A intensidade relativa das principais emissões podem ser observadas nas figuras 79 e 80 em função da potência aplicada ao plasma para as condições de 80 e 120 mTorr (figura 79) e 160 e 200 mTorr (figura 80). O gás argônio foi utilizado como actinômetro, em uma proporção de 5% em pressões parciais, e a emissão atômica encontrada em 750,39 nm foi utilizada para o cálculo da intensidade relativa. Pelo fato de apresentarem emissões de baixa intensidade, a intensidade relativa das espécies NH e CH foram plotadas em detalhe nos gráficos.

Figura 79 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Pressão de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b). Monômero: 2-metil-2-oxazolina.



Fonte: Autor.

Figura 80 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Pressão de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b). Monômero: 2-metil-2-oxazolina.



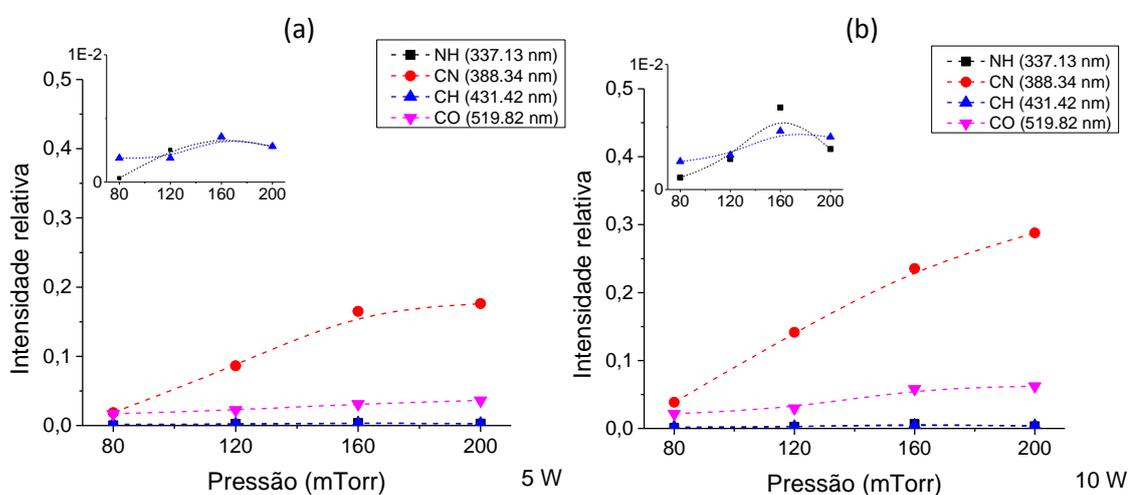
Fonte: Autor.

Como podem ser observadas nas figuras, com o aumento da potência, todas as espécies apresentam um comportamento crescente exceto a espécie NH que sempre apresenta um patamar ou um decréscimo em plasmas operados em potências mais elevadas. Mais uma vez, esse padrão pode ser associado ao aumento da temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios para potências mais elevadas, já que tanto as emissões quanto $T_{ec,ap}$ apresentam comportamentos sensíveis a variações da potência aplicada aos plasmas. A espécie NH não pode ser formada simplesmente a partir de fragmentações do monômero uma vez que o átomo de nitrogênio está ligado a dois carbonos, sendo uma das ligações, dupla, não possuindo assim, átomos de hidrogênio ligados a ele. Dessa forma, é necessário que haja recombinações no meio plasma para que essa espécie seja formada. Uma vez que os plasmas possuem densidades de energia mais alta, como nos casos onde a pressão é mantida e a potência é acrescida, processos de recombinações podem ser desfavorecidos devido a colisões eletrônicas e a própria energia das espécies. As emissões predominantes de CN e CO evidenciam o processo de abertura dos anéis de 2-metil-2-oxazolina por impacto eletrônico. Essa é uma das grandes vantagens de se obter polímeros deste monômero a partir da polimerização a plasma, pois não são necessários aditivos que promovam a sintetização do polímero através da abertura do anel da molécula, como no caso da polimerização por processos químicos convencionais (SPIRIDON, 2012; XIANG, 2013; GUIMARÃES;

MONTEIRO; MAZZEI, 1995; ZANINI, 2016; CAVALLARO; MACGREGOR; VASILEV, 2016).

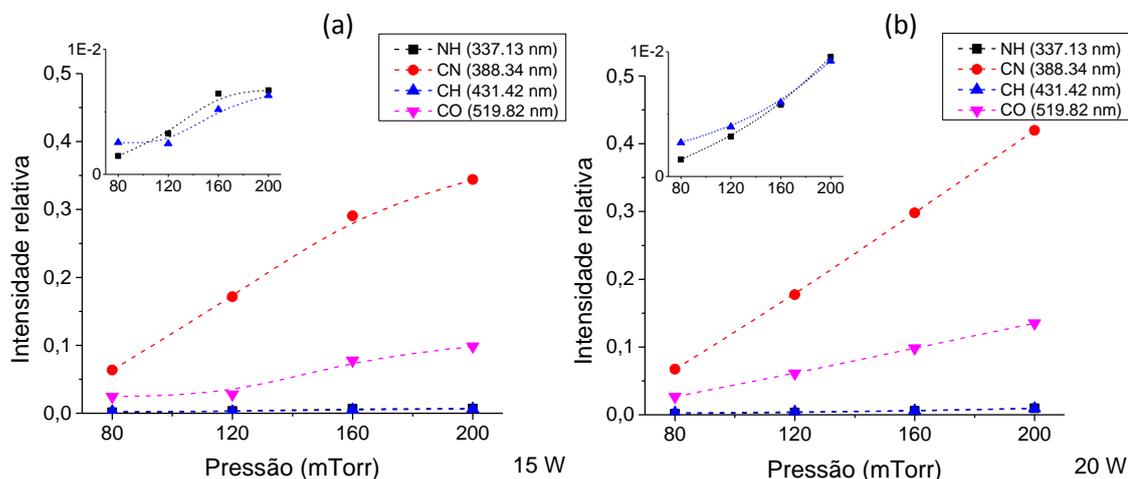
Nas figuras 81, 82 e 83 pode se observar o comportamento das intensidades relativas em função da pressão de operação dos plasmas de 2-metil-2-oxazolina para as potências de 5 e 10 W (figura 81), 15 e 20 W (figura 82) e 25 W (figura 83).

Figura 81 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Potência aplicada de 5 W (a) e 10 W (b). Monômero: 2-metil-2-oxazolina.



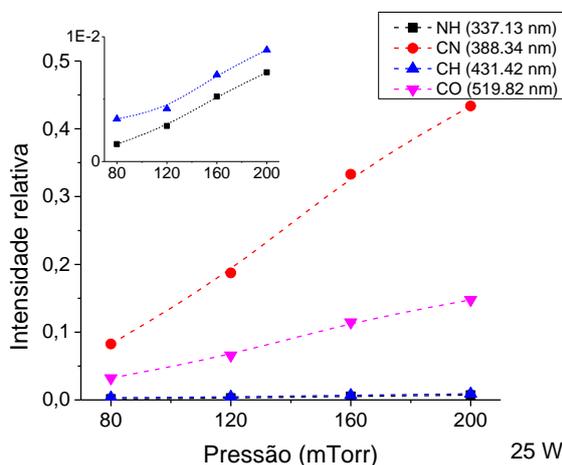
Fonte: Autor.

Figura 82 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Potência aplicada de 15 W (a) e 20 W (b). Monômero: 2-metil-2-oxazolina.



Fonte: Autor.

Figura 83 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Espécies NH e CH em detalhe. Potência aplicada de 25 W. Monômero: 2-metil-2-oxazolina.



Fonte: Autor.

Observa-se que, dentro das faixas de valores estudadas neste trabalho, independente da potência aplicada aos plasmas, as intensidades relativas das emissões das espécies apresentam um padrão de aumento em relação à pressão de operação dos plasmas. Geralmente, espera-se que as intensidades relativas das emissões diminuam com o aumento da pressão de operação, uma vez que nestas condições o livre caminho médio se torna menor, diminuindo assim a

temperatura eletrônica e conseqüentemente a frequência com que os processos no plasma ocorrem. Mesmo que não tenha sido possível realizar um estudo completo da temperatura eletrônica para todas as condições de pressão de operação, observou-se que:

- em relação a $T_{ec,ap}$, uma pequena diferença entre as $T_{ec,ap}$ obtidas para 160 e 200 mTorr indica que variações na pressão de operação não foram suficientes para alterar a energia cinética média dos elétrons de baixa energia. Dessa forma, uma vez que em pressões mais altas a densidade de moléculas de monômero na câmara do reator é maior, e os elétrons possuem uma energia cinética média semelhante ao caso de pressões baixas, a probabilidade de que ocorram os processos de plasma envolvendo colisões inelásticas de dissociação e excitação irá aumentar. Justificando assim, o comportamento observado na faixa de pressões estudadas neste trabalho.
- em relação a T_{eh} , uma diminuição significativa de T_{eh} em função da pressão de operação pode fazer com que esses elétrons diminuam sua participação em processos ionização (que possuem um limiar de energia maior) e comecem a participar, de forma mais significativa, em processos de dissociação direta. O que também justifica o crescimento das intensidades relativas das emissões nos plasmas em função da pressão de operação.

Pode-se observar também que, exceto para o caso onde a potência aplicada ao plasma era de 20 W, as taxas de variações das intensidades relativas das emissões de CN e CO tendem a diminuir entre 160 e 200 mTorr.

8.3.2 Caracterização de filmes finos e superfícies: Oxazolina

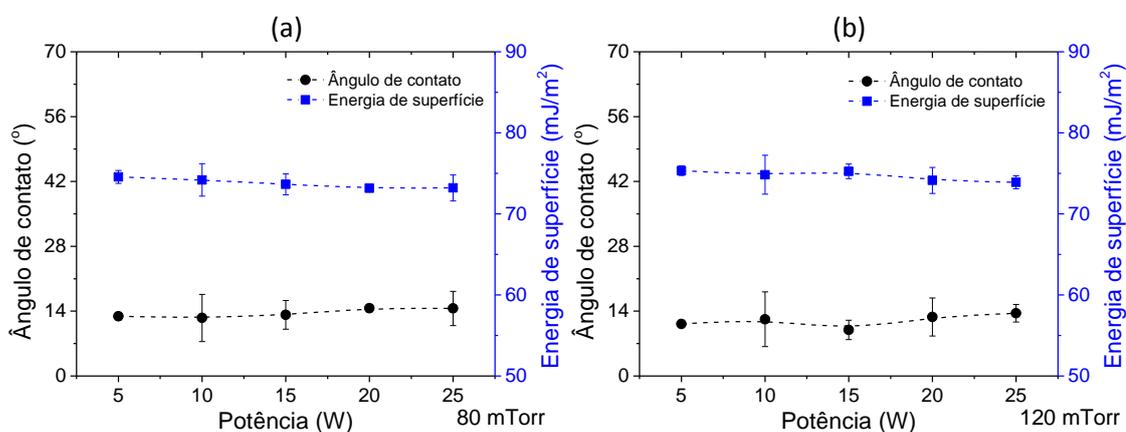
8.3.2.1 Ângulo de contato e energia de superfície

Como explicado anteriormente no caso dos polímeros de diglime, para que os resultados obtidos pela técnica não fossem alterados em função da incorporação de moléculas de oxigênio e água presentes no ar ambiente do laboratório, as medidas de ângulo de contato foram feitas logo após os filmes terem sido polimerizados.

O volume das gotas utilizadas para as medidas foi de 2 μl , tanto para a água destilada e deionizada quanto para o diiodometano.

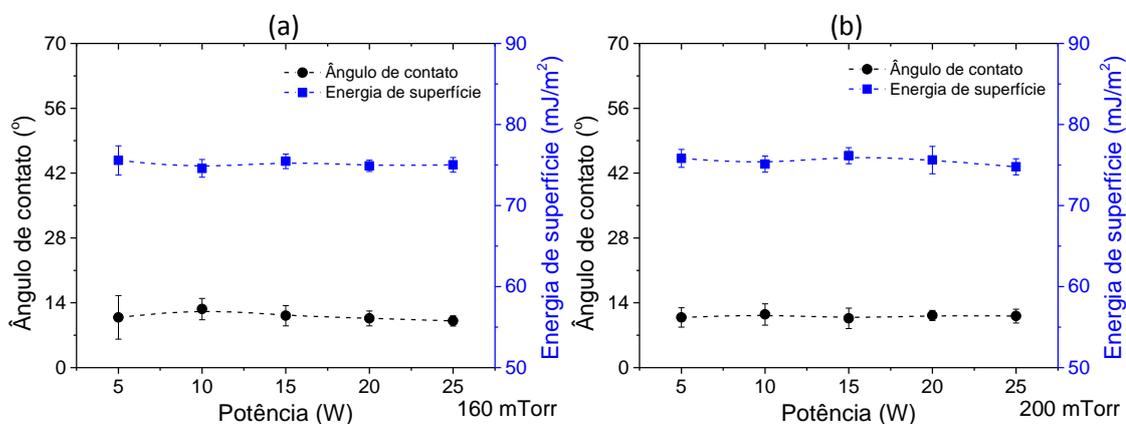
Pode observar nas figuras 84 e 85 o comportamento do ângulo de contato com a água e da energia de superfície dos filmes finos em função da potência aplicada aos plasmas em que foram produzidos. Na figura 84 são apresentados os casos onde as pressões de operação eram de 80 e 120 mTorr e na figura 85, 160 e 200 mTorr.

Figura 84 – Ângulo de contato (escala vertical esquerda) e energia de superfície (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina em função da potência aplicada. Pressão de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b).



Fonte: Autor.

Figura 85 – Ângulo de contato (escala vertical esquerda) e energia de superfície (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina em função da potência aplicada. Pressão de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b).



Fonte: Autor.

Observa-se que o ângulo de contato dos filmes produzidos a plasmas de 2-metil-2-oxazolina permanece quase que constante em relação à potência aplicada ao plasma (dentro da faixa de valores estudados). Estes valores concordam com os encontrados na literatura para condições de baixas potências aplicadas aos plasmas de 2-metil-2-oxazolina (RAMIASA, 2015) e são os que apresentam menores valores entre as condições estudadas por outros autores (BHATT, 2015; ZANINI, 2018; ZANINI, 2016). Entretanto, o estudo realizado neste trabalho foi feito sobre uma faixa de potências menor, no entanto mais detalhada.

A obtenção de valores tão baixos para os filmes produzidos está intimamente relacionada a grupos polares presentes na estrutura polimérica e serão abordados mais à frente na seção de espectroscopia infravermelha. A presença de tais grupos nos filmes é tão significativa para a interação da água com eles, que variações estruturais nos polímeros, como ramificações de cadeias poliméricas e ligações *cross-link* não são suficientes para que o ângulo de contato seja alterado. Entretanto, observa-se, em média, um pequeno aumento da energia de superfície quando os polímeros são produzidos em pressões mais altas. Este comportamento pode estar relacionado à estrutura polimérica dos filmes. Como observado pelos dados de espectroscopia óptica de emissão, a taxa de variação de processos que evidenciam a abertura dos anéis de 2-metil-2-oxazolina diminui quando se atingem pressões mais altas de operação. Isso sugere que o nível de fragmentação do monômero possa estar diminuindo em potências mais altas, priorizando processos de abertura do anel sem que ocorra a fragmentação. Desta forma, a estrutura polimérica se torna menos entrelaçada devido

ao tamanho das espécies que participam do processo de polimerização, fazendo com que o grau de mobilidade nas cadeias poliméricas aumente, e conseqüentemente a energia de superfície dos filmes será maior.

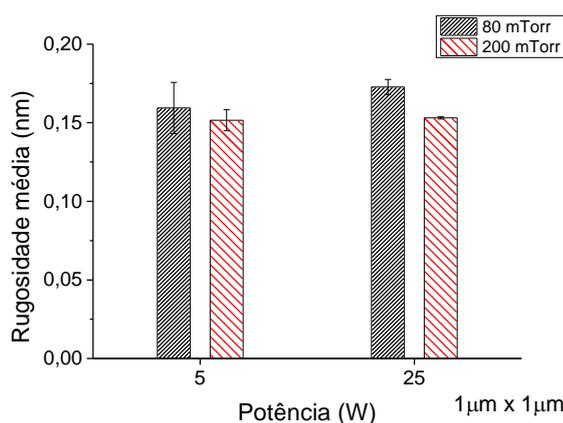
Para as possíveis aplicações destes polímeros nas áreas biomédicas, o caráter hidrofílico é uma característica desejada (RAMIASA, 2015; RAMIASA; CAVALLARO; VASILEV, 2015, KONRADI, 2007) e como podem ser observados, os polímeros produzidos apresentam, em média, valores de ângulo de contato próximos de 10° .

8.3.2.2 Microscopia de força atômica

As rugosidades médias dos filmes finos produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, apresentadas no gráfico da figura 86, foram medidas a partir das imagens AFM tomadas para as condições de 5 e 25 W de potência nas pressões de 80 e 200 mTorr. As imagens AFM foram tomadas em uma janela de 1,0 x 1,0 μm .

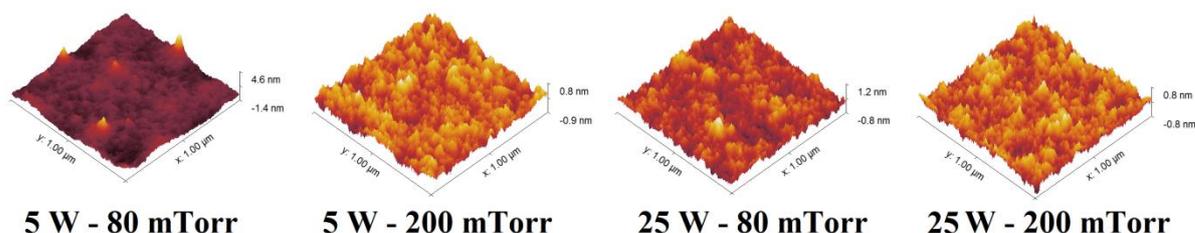
As imagens foram obtidas para estas condições pelos mesmos motivos já apresentados nas discussões sobre filmes finos produzidos a plasmas de diglime. Podem ser observadas na figura 87 algumas imagens AFM utilizadas para o cálculo da rugosidade média dos filmes.

Figura 86 – Rugosidade média de filmes finos produzidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina para as condições de pressão de operação de 80 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 25 W.



Fonte: Autor.

Figura 87 – Imagens AFM de filmes finos produzidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina para as condições de pressão de operação de 80 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 25 W.



Fonte: Autor.

Para as condições observadas, a rugosidade média dos filmes aparenta não sofrer alterações conforme se varia os parâmetros externos aplicados aos plasmas e que o processo de polimerização promove o recobrimento da superfície dos substratos de maneira que a rugosidade dos filmes é menor que a rugosidade das laminas de vidro utilizadas ($0,46 \pm 0,13$ nm).

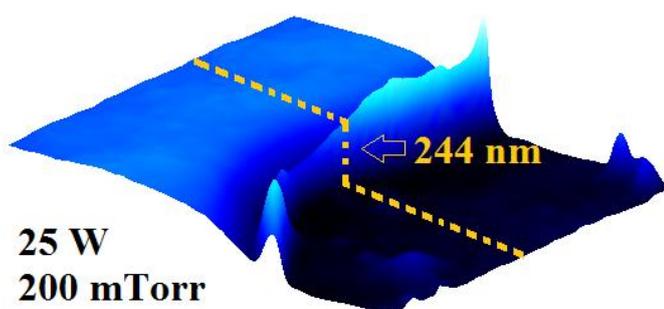
Uma vez que o principal objetivo de se medir a rugosidade média dos filmes é o de correlacioná-la com as características de molhabilidade dos mesmos, os dados aqui obtidos se apresentam de acordo com o observado para o ângulo de contato com a água. Visto que os valores de rugosidade média são praticamente os mesmos para diferentes condições de deposição, espera-se que, devido a esse fator, o ângulo de contato não seja alterado, como foi observado anteriormente.

É importante ressaltar que até o momento, os resultados obtidos indicam que os filmes produzidos a partir do monômero 2-metil-2-oxazolina aparentam ser muito semelhante independente das condições de deposição dentro da faixa de valores de pressão e potência estudados neste trabalho.

8.3.2.3 Microscopia confocal

Os filmes provenientes de plasmas de 2-metil-2-oxazolina foram produzidos com um tempo de deposição de 20 minutos. A espessura dos filmes, medidas pelo microscópio confocal através do perfil de degrau produzido nas amostras, foram então divididas pelo tempo de deposição para que se obtivessem as taxas de deposições dos polímeros. Na figura 88 pode-se observar uma imagem 3D obtida do perfil degrau criado em uma amostra de lâmina de vidro recoberta com filme a plasma de 2-metil-2-oxazolina depositado a 200 mTorr de pressão de operação e 25 W de potência aplicada ao plasma.

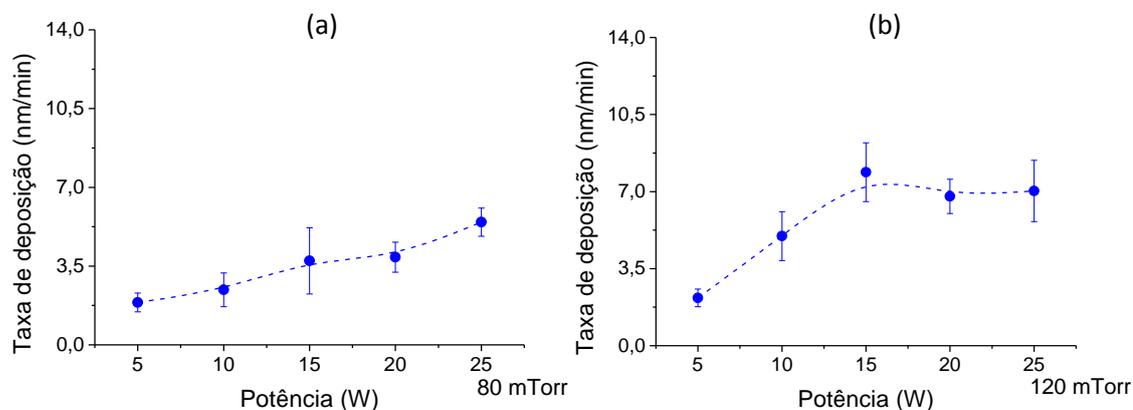
Figura 88 – Imagem 3D do perfil degrau criado em amostra de vidro recoberta com filme a plasma de 2-metil-2-oxazolina depositado a 200 mTorr de pressão e 25 W de potência.



Fonte: Autor

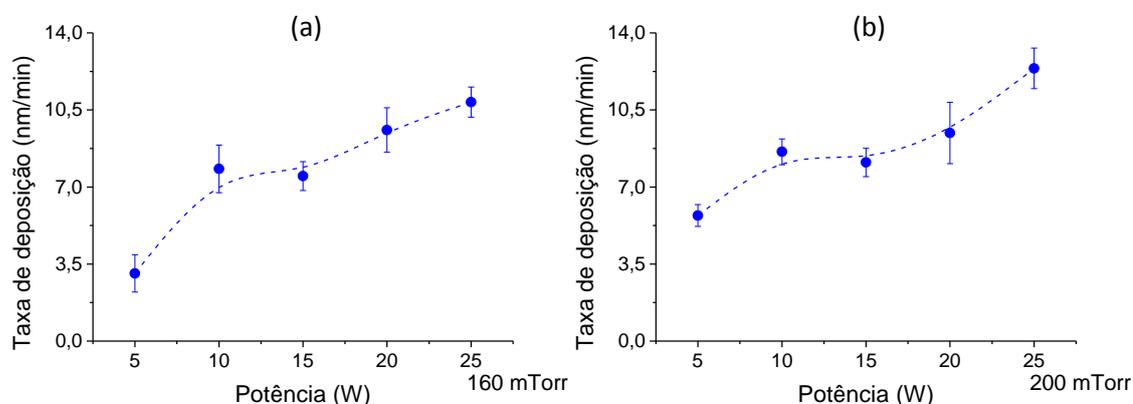
Podem ser observadas, nas figuras 89 e 90, as taxas de deposições dos filmes produzidos por plasmas de 2-metil-2-oxazolina em função da potência aplicada aos plasmas para os casos onde as pressões de operação eram 80 e 120 mTorr (figura 89) e 160 e 200 mTorr (figura 90).

Figura 89 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a plasmas de 2-metil-2-oxazolina, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma. Pressões de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b).



Fonte: Autor.

Figura 90 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a plasmas de 2-metil-2-oxazolina, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma. Pressões de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b).



Fonte: Autor.

O comportamento da taxa de deposição dos filmes, em função da potência aplicada aos plasmas, pode ser relacionado aos dados obtidos por espectroscopia ótica de emissão, uma vez que as intensidades relativas das espécies observadas quase sempre apresentam um comportamento crescente com a potência, a densidade das espécies nos plasmas também aumenta. Isso sugere que em condições de potências mais elevadas, os processos de abertura dos anéis de 2-metil-2-oxazolina e fragmentações ocorrem com maior frequência, fornecendo então, um maior número de espécies quimicamente ativas a serem depositadas nas paredes do reator. Dessa forma, espera-se nestas condições, os processos de polimerização se

intensifiquem, aumentando a taxa de deposição dos filmes finos. Essa discussão possui vínculo direto com o comportamento observado, através da utilização da sonda de Langmuir, da temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios.

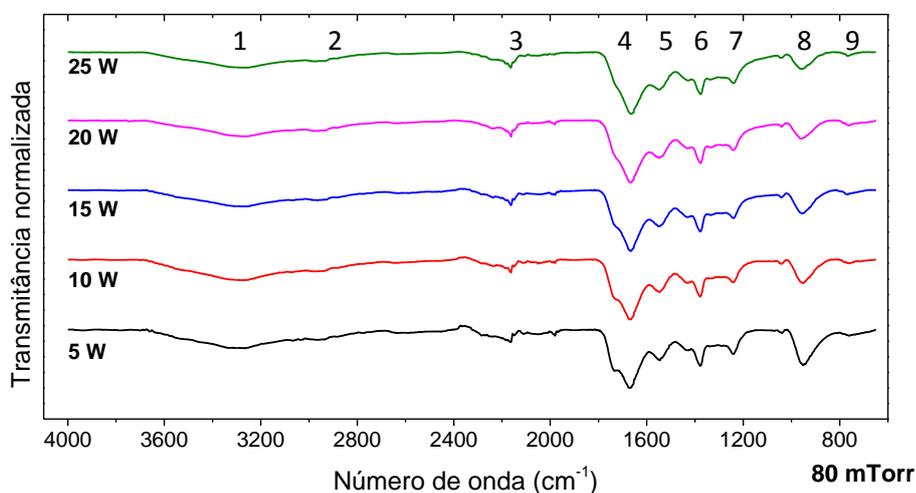
Uma comparação pode ser realizada entre as taxas de deposição destes filmes com os produzidos a partir de plasmas de diglime. Observa-se aqui, que os valores das taxas de deposição são mais elevados que os obtidos para plasmas do monômero hidrocarboneto. Foi discutido naquele caso que as espécies CO, observadas por espectroscopia ótica de emissão, eram responsáveis pela formação de grupos voláteis, que poderia ocorrer tanto em suspensão quanto por *etching* na superfície do polímero em crescimento. Isso sugere que, no caso dos plasmas de 2-metil-2-oxazolina, as espécies CO participem de outros processos onde ocorra a deposição ou que a formação de grupos voláteis não desempenha um papel muito significativo nas descargas. Os resultados também concordam com o observado na literatura, onde o mesmo comportamento crescente em função da potência aplicada ao plasma é relatado (ZANINI, 2016)

O comportamento observado com a pressão de operação também concorda com os dados obtidos pela técnica actinométrica. Observa-se que, nos casos em que os plasmas de 2-metil-2-oxazolina foram operados em pressões mais altas, os valores das taxas de deposição se tornaram mais elevados. A técnica actinométrica revelou que, na faixa de pressões utilizadas neste trabalho, as intensidades relativas das espécies no meio plasma também aumentam ao passo que a pressão no interior do reator é acrescida, assim como no caso da variação da potência aplicada aos plasmas. Portanto, neste caso, tanto a intensidade relativa das espécies quanto a densidade do actinômetro aumentam, o que, pela teoria actinométrica, indica que a densidade das espécies nos plasmas é maior do que para os casos de baixa pressão de operação. Desta forma, é de se esperar que se obtenham taxas de deposições mais elevadas, pois o número de espécies quimicamente ativas, provenientes de processos de fragmentação e abertura dos anéis do monômero, é maior nos casos onde os polímeros são depositados em pressões mais altas. Neste caso, o comportamento da taxa de deposição em função da pressão de operação apresenta vínculo tanto com a $T_{ec,ap}$ quanto com T_{eh} .

8.3.2.4 Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier

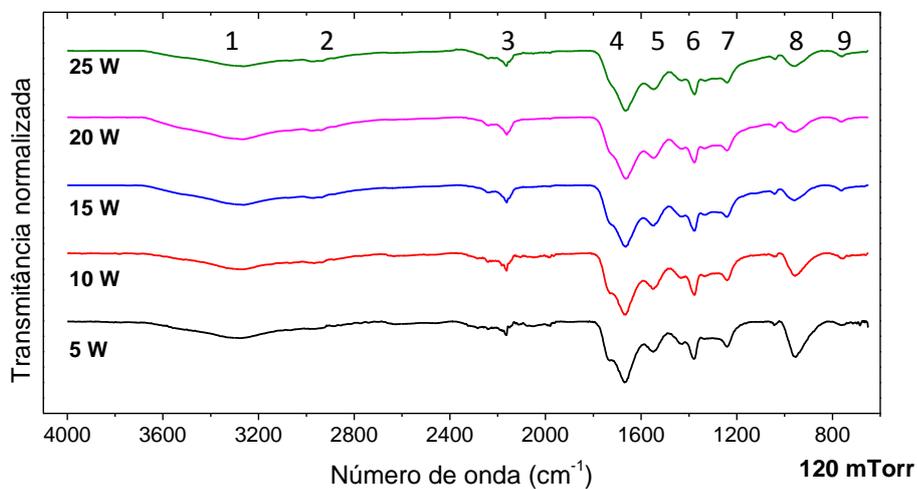
Os espectros infravermelhos dos filmes produzidos a partir de descargas de 2-metil-2-oxazolina podem ser observados nas figuras 91 a 94 para as pressões de operação de 80 mTorr (figura 91), 120 mTorr (figura 92), 160 mTorr (figura 93) e 200 mTorr (figura 94). Para cada pressão de operação estão plotados os espectros referentes aos filmes produzidos nas 5 condições de potência aplicada ao plasma. Todos os espectros foram normalizados e dispostos em escala *offset*. Pode-se observar que os espectros são muito semelhantes entre si e que os mesmos tipos de ligações estão presentes em todos os filmes. Entretanto, o processo de polimerização a plasma permite que a proporção entre a quantidade de ligações em cada filme seja alterada conforme se alteram os parâmetros dos plasmas em que os polímeros são produzidos. Isso que é evidenciado quando se observa diferentes bandas crescendo ou diminuindo em proporção nos espectros infravermelhos.

Figura 91 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, operando a pressões de 80 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionados com escala *offset*.



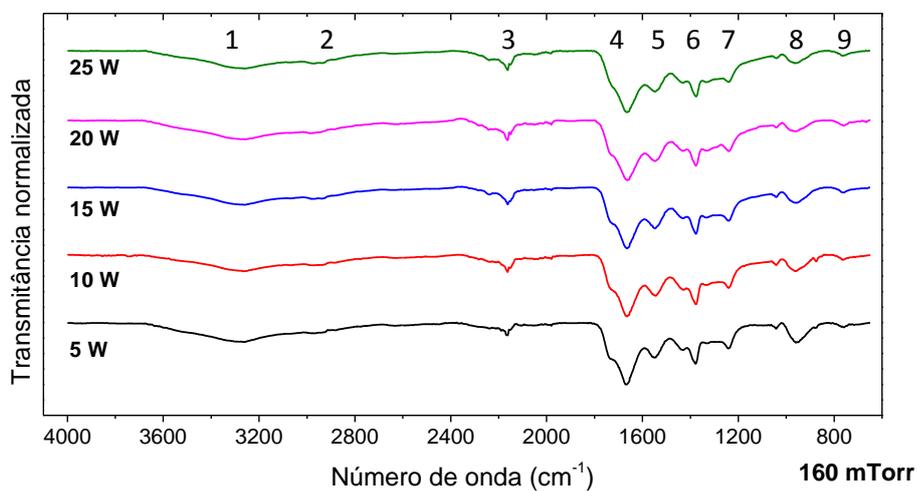
Fonte: Autor.

Figura 92 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, operando a pressões de 120 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionados com escala *offset*.



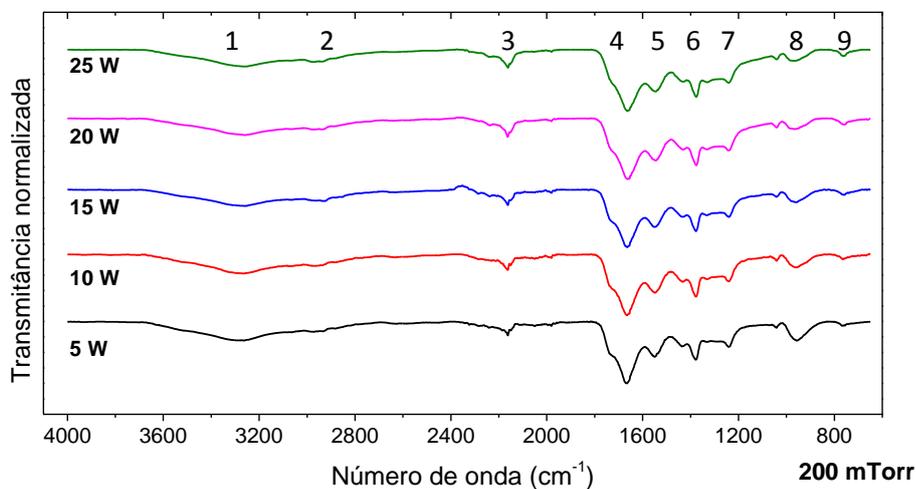
Fonte: Autor.

Figura 93 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, operando a pressões de 160 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionados com escala *offset*.



Fonte: Autor.

Figura 94 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, operando a pressões de 200 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionados com escala *offset*.



Fonte: Autor.

A análise das ligações químicas destes polímeros pode não ser trivial devido à sobreposição de diferentes bandas em uma mesma região do espectro e a análise completa dos espectros raramente é encontrada na literatura, onde muitas vezes, encontram-se informações de somente algumas bandas de absorção. Além disso, a polimerização a plasma de 2-metil-2-oxazolina é um trabalho muito recente, existindo poucos autores contribuindo para a literatura neste momento. Desta forma, as informações das bandas de absorção aqui identificadas foram extraídas de trabalhos envolvendo polímeros não somente de 2-metil-2-oxazolina como também de 2-etil-2-oxazolina e 2-fenil-2-oxazolina, polimerizados a plasmas ou via processos químicos convencionais (GUIMARÃES; MONTEIRO; MAZZEI, 1995; SPIRIDON, 2013; RAMIASA, 2015; RAMIASA; CAVALLARO; VASILEV, 2015; LEE; KANG, 2016; NIRANJANMURTHI; PARK; LIM, 2012; ZANINI, 2016; ZANINI, 2018; BHATT, 2015). Estão sumarizadas na tabela 6 as principais ligações observadas e identificadas nos polímeros produzidos neste trabalho a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina.

Tabela 6 – Principais ligações observadas por FTIR nos filmes produzidos a partir de descargas 2-metil-2-oxazolína.

Tipo de ligação	Número de onda
1 O-H e/ou N-H (aminas) <i>stretching</i>	entre 3400-3200 cm^{-1}
2 C-H <i>stretching</i>	próximo de 3000 cm^{-1}
3 C≡C ou C≡N ou O=C=N	próximo de 2200 cm^{-1}
4 C=O ligados a amidas e carboxilas ou C=N <i>stretching</i>	entre 1800-1600 cm^{-1}
5 N-H <i>bending</i>	entre 1600-1500 cm^{-1}
6 C-H <i>bending</i> em CH ₃ ou CH ₂	entre 1450-1350 cm^{-1}
7 C-O ligados a acilas (R-C=O ligados no C)	entre 1300-1200 cm^{-1}
8 Vibrações na estrutura do ANEL de 2-metil-2-oxazolína	próximo de 950 cm^{-1}
9 CH <i>bending</i> (grupos que evidenciam presença de anel de 2-metil-2-oxazolína fechado) ou substrato (alumínio)	próximo de 800 cm^{-1}

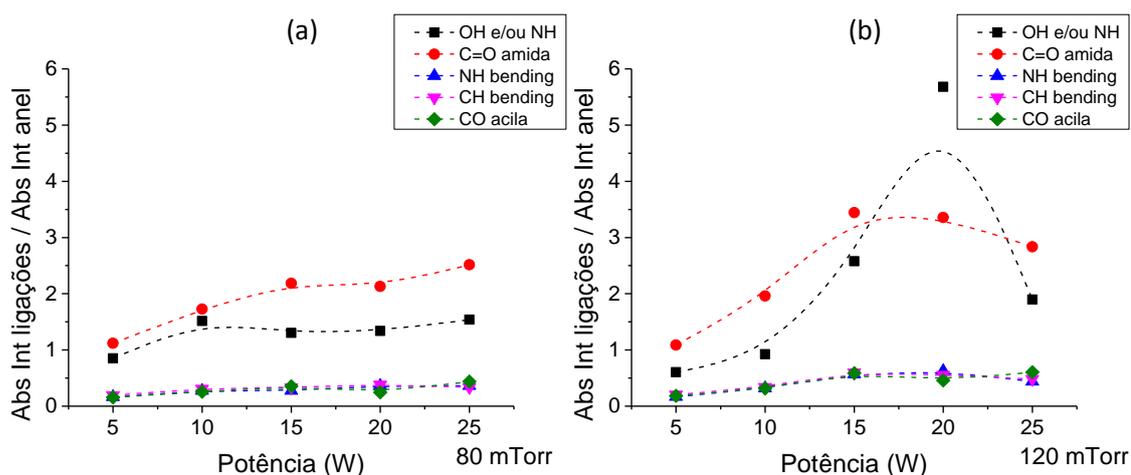
Fonte: Produção do próprio autor.

Algumas dessas absorções podem possuir diferentes interpretações e devem ser avaliadas com base no processo utilizado para a polimerização e no monômero utilizado. A banda encontrada entre 3400 e 3200 cm^{-1} pode ser atribuída tanto a estiramentos (*stretching*) OH quanto NH. Uma vez que a fragmentação e abertura dos anéis de 2-metil-2-oxazolína podem gerar estas duas ligações, não é possível dizer qual dessas ligações é responsável pelas absorções ou está em maior número nos polímeros. Entretanto, ambas podem contribuir como grupos polares na superfície dos filmes finos de forma a intensificar o caráter hidrofílico dos mesmos. Uma banda muito intensa encontrada entre 1800 e 1600 cm^{-1} pode ser atribuída tanto a C=O ligados a amidas (O=C–NH_x) e/ou carboxilas (O=C–OH) (também carbonilas e ésteres) ou a ligações C=N. As ligações C=O, nesta região, evidenciam grupos amida quando as absorções são encontradas próximas de 1670 cm^{-1} e grupos carbonilas e carboxilas próximas de 1720 cm^{-1} (GRIESSER, 1993). Já as ligações C=N são geralmente identificadas próximas de 1650 cm^{-1} juntamente com absorções C–O próximas de 1110 cm^{-1} , decorrentes da abertura dos anéis de oxazolína (NIRANJANMURTHI; PARK; LIM, 2012; RAMIASA; CAVALLARO; VASILEV, 2015; RAMIASA, 2015; SPIRIDON, 2013; ZANINI, 2016; ZANINI, 2018; BHATT, 2015). Uma vez que, nos polímeros produzidos neste trabalho não foram identificadas as bandas de C–O próximas de 1110 cm^{-1} e os picos de absorção se encontravam próximos de 1670 cm^{-1} com um “ombro” próximo de 1720 cm^{-1} , associa-se a essa região, uma maior contribuição de ligações C=O ligadas principalmente a grupos amida. Pode-se observar também que, com o aumento da potência aplicada, o “ombro” tende a desaparecer, diminuindo então a contribuição de ligações referentes a grupos carbonilas e carboxilas. Outra banda de absorção que deve ser enfatizada é encontrada próxima de

950 cm^{-1} . A ela associam-se vibrações na estrutura dos anéis de oxazolina ainda fechados (encontrado na literatura como *ring skeletal vibrations*). Dessa forma, pela análise destas bandas, podem-se extrair informações sobre a eficiência dos processos a plasma na abertura dos anéis de 2-metil-2-oxazolina. Pode ser observado, através dos espectros infravermelhos, que essa banda tende a diminuir (relativamente) ao passo em que a potência, aplicada aos plasmas em que os polímeros foram produzidos, é acrescida.

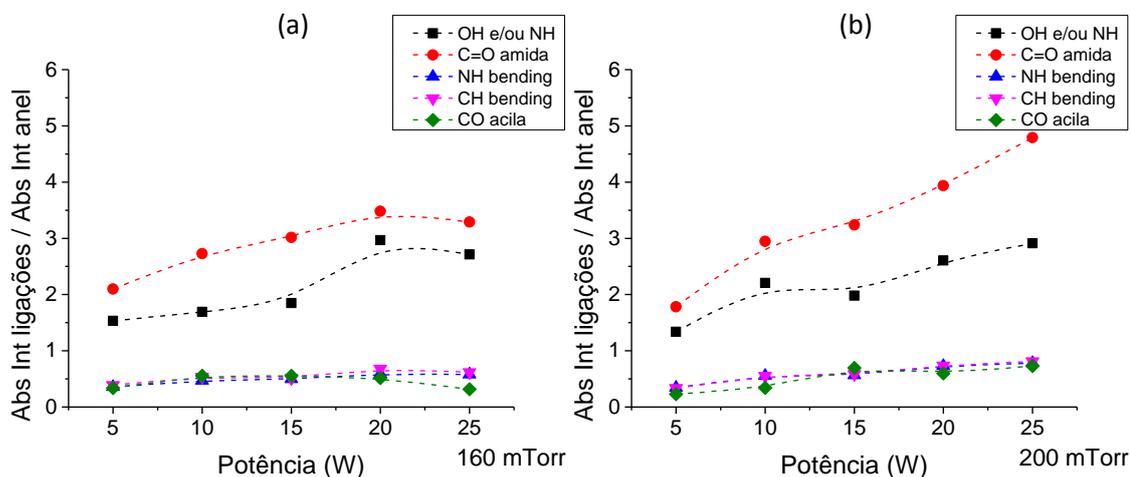
As absorções integradas das bandas referentes a OH e/ou NH (3400-3200 cm^{-1}), C=O ligadas principalmente a amidas (1800-1600 cm^{-1}), NH *bending* (1600-1500 cm^{-1}), CH *bending* (1450-1350 cm^{-1}), CO ligados a acilas (1300-1200 cm^{-1}) e vibrações nos anéis de oxazolina (próximas de 950 cm^{-1}) foram calculadas. Para que os filmes pudessem ser comparados, para cada condição de deposição realizou-se o cálculo da razão entre a absorção integrada das ligações e a absorção integrada referente a vibrações nos anéis de oxazolina. Pode-se observar nas figuras 95 e 96 a evolução relativa das absorções integradas das ligações presentes nos filmes em função da potência aplicada aos plasmas para as condições de 80 e 120 mTorr (figura 95) e 160 e 200 mTorr (figura 96).

Figura 95 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, para pressões de operação de 80 mTorr (a) e 120 mTorr (b).



Fonte: Autor.

Figura 96 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, para pressões de operação de 160 mTorr (a) e 200 mTorr (b) .



Fonte: Autor.

Primeiramente, observa-se que há uma tendência de que as absorções integradas, diretamente relacionadas com as densidades de ligações, aumentem proporcionalmente em relação à absorção integrada referente a vibrações nos anéis de oxazolina quando a potência aplicada aos plasmas é acrescida. Isto sugere que, na fase plasma, os processos referentes à abertura de anéis das moléculas de 2-metil-2-oxazolina e consecutivas fragmentações estejam sendo intensificados, diminuindo, em relação às outras espécies no plasma, a quantidade de espécies que possuam o anel de oxazolina em sua estrutura e que participam do processo de polimerização. Isso está de acordo com o discutido na seção de espectroscopia ótica de emissão uma vez que foi observado que as intensidades relativas de espécies CN e CO, provenientes da abertura e fragmentação dos anéis do monômero, aumentam em função da potência aplicada aos plasmas devido ao acréscimo da temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios.

Excluindo-se o caso de 20 W e 120 mTorr, onde se observa um crescimento relativo muito acentuado dos grupos polares OH e/ou NH e uma pequena queda de grupos CO ligados a acilas acima de 20 W para o caso onde a pressão de operação era de 160 mTorr, o comportamento de crescimento relativo de todas as espécies, em função da potência aplicada aos plasmas, parece se dar de forma linear, sugerindo, assim como foi dito antes na seção de

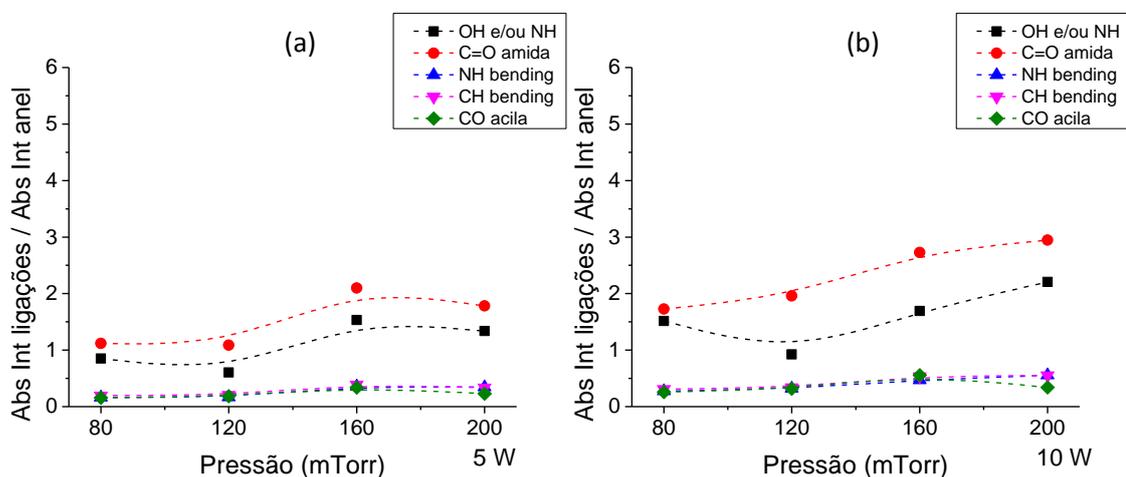
análise das superfícies por AFM, que os filmes produzidos nas faixas de potências aplicadas neste trabalho são muito semelhantes.

A alta concentração de grupos C=O ligados a amidas, que também possuem alta polaridade, contribui para o caráter hidrofílico dos filmes, assim como grupos NH observados entre 1600 e 1500 cm^{-1} .

Foram observados ao menos 3 bandas de absorção que possuíam átomos de carbono ligados a átomo de oxigênio, sendo um deles, predominante dos filmes finos (C=O ligados a amidas), além de que estes últimos pouco ou quase nunca apresentaram decréscimos em suas concentrações relativas nos filmes em função da potência aplicada aos plasmas. Foi sugerido, a partir dos dados obtidos pela microscopia confocal e espectroscopia ótica de emissão, que talvez as espécies CO nos plasmas de 2-metil-2-oxazolina contribuíssem mais significativamente para processos de deposição do que a formação de grupos voláteis tanto em suspensão quanto por *etching*. A absorção integrada relativa de bandas referentes a ligações de carbono com oxigênio corrobora a hipótese levantada.

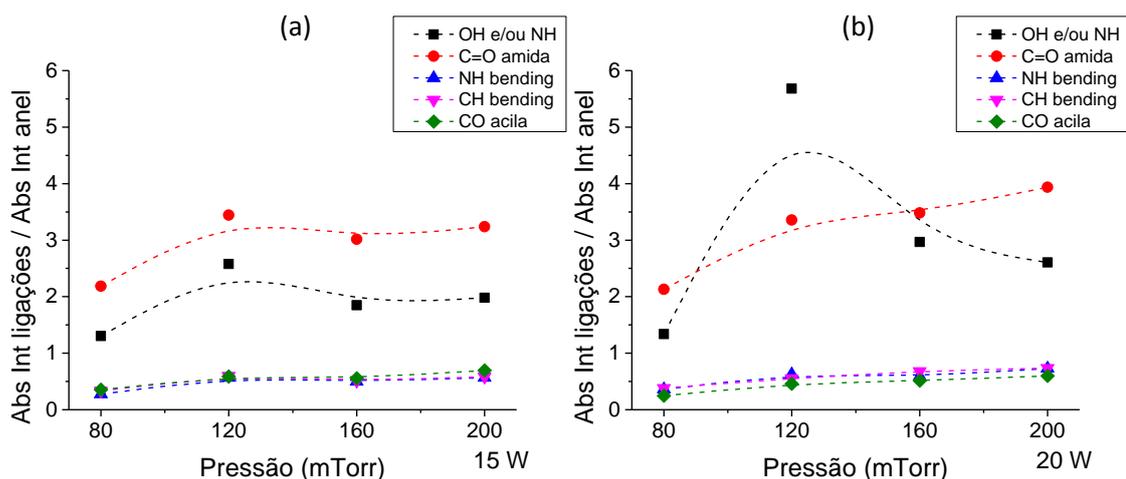
O comportamento das absorções integradas relativas em função da pressão de operação pode ser observado através das figuras 97 a 99, onde as condições de potência aplicada aos plasmas de 2-metil-2-oxazolina em que os polímeros foram produzidos são 5 e 10 W (figura 97), 15 e 20 W (figura 98) e 25 W (figura 99).

Figura 97 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2oxazolina, para potências aplicadas de 5 W (a) e 10 W (b).



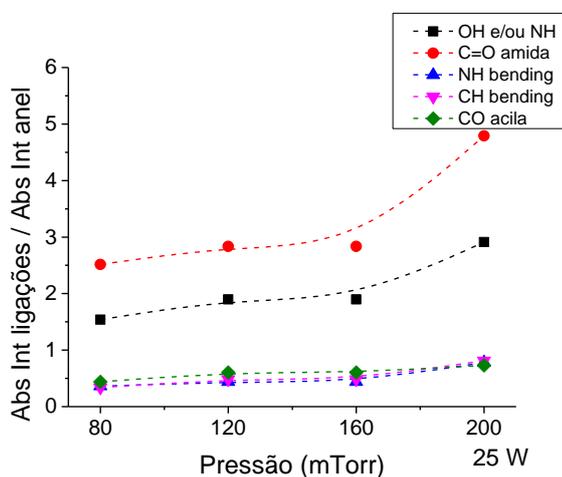
Fonte: Autor.

Figura 98 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2oxazolina, para potências aplicadas de 15 W (a) e 20 W (b).



Fonte: Autor.

Figura 99 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de vibrações no anel, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas de 2-metil-2-oxazolina, para potência aplicada de 25 W.



Fonte: Autor.

Novamente, um padrão de crescimento relativo linear é observado para as bandas de absorção das espécies acompanhadas. O que sugere que mesmo com o aumento da pressão de operação, os processos de abertura e fragmentação das moléculas de 2-metil-2-oxazolina são predominantes nos plasmas e que os polímeros, mesmo depositados em diferentes pressões de operação, possuem uma estrutura química muito semelhante.

A análise das absorções integradas das bandas presentes nos filmes finos em função da pressão de operação dos plasmas, assim como em função da potência aplicada, concorda com os resultados obtidos e analisados, em função do mesmo parâmetro, pelas técnicas de espectroscopia ótica de emissão, análise de ângulo de contato e microscopia confocal, sendo todos eles, influenciados diretamente pelo comportamento da temperatura eletrônica analisada pela sonda de Langmuir. A espectroscopia ótica de emissão revelou que com o aumento da pressão, as emissões provenientes de abertura e fragmentação de anéis de oxazolina se intensificavam, o que é diretamente proporcional à densidade das espécies nos plasmas. A intensificação destes processos foi acompanhada de um crescimento na taxa de deposição dos polímeros, sugerindo que espécies CO nos plasmas participassem dos processos de polimerização ao invés de gerarem produtos voláteis. Uma diminuição relativa da presença de vibrações nos anéis de oxazolina foi observada, por FTIR, em função da pressão e a quantidade de grupos contendo átomos de carbono ligados a oxigênio é relativamente alta nos

polímeros, apresentando um padrão de crescimento, assim como as emissões de CO nos plasmas, em função da pressão de operação. O crescimento relativo uniforme de todas as bandas em função da pressão e conseqüentemente dos grupos polares nas superfícies dos filmes é acompanhado de um ângulo de contato com a água uniforme para todas as condições de deposição.

É importante ressaltar que os grupos amida e amina, assim como os anéis de oxazolina presentes nos filme desempenham papéis fundamentais na interação com proteínas e células humanas, sendo muitas vezes desejáveis em aplicações biomédicas (GRIESSER, 1993; NIRANJANMURTHI; PARK; LIM, 2012; RAMIASA; CAVALLARO; VASILEV, 2015; RAMIASA, 2015; SPIRIDON, 2013; XIANG, 2013; KONRADI, 2008; MARTINS, 2015).

8.4 RESULTADOS OBTIDOS PARA A MISTURA DE ETILENODIAMINA E ACETILENO (EDA E C₂H₂)

8.4.1 Considerações sobre a mistura do monômero etilenodiamina (EDA) e o gás acetileno (C₂H₂)

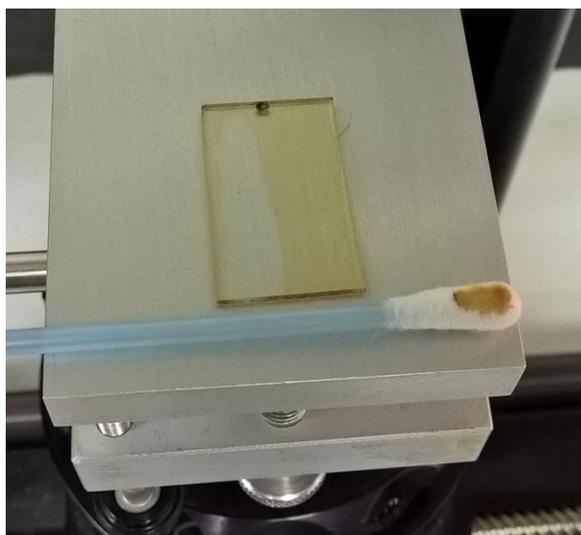
Com o crescente avanço da pesquisa para produção de polímeros ricos em grupos nitrogenados (amidas e aminas), que possuam superfícies funcionalizadas e que desempenham papel fundamental na interação de proteínas e células humanas com materiais utilizados na área da biomedicina, foram pesquisados monômeros que possuíssem em suas estruturas tais grupos funcionais e que pudessem gerar tais superfícies através da polimerização a plasma. Foram encontrados na literatura diversos trabalhos que evidenciavam a eficiência das aplicações de polímeros gerados a partir de plasmas de etilenodiamina (EDA) (KIM, 2003; JARVIS; MAJEWSKI, 2013; GABLER, 2014; BIEDERMAN, 2000; TESTRICH, 2013; NAKANISHI; MUGURUMA; KARUBE, 1996). Além disso, o monômero EDA foi escolhido para este trabalho, pois era um dos que apresentavam menores riscos à saúde e ao sistema experimental, como discutido na seção 7.2.

Durante os primeiros experimentos realizados com o monômero etilenodiamina foram testadas diversas condições de deposição dentro das faixas de pressões e operação e potências aplicadas aos plasmas utilizadas para os monômeros diglime e 2-metil-2-oxazolina. Em todas as condições, os filmes produzidos se mostravam muito solúveis em água, se dissolvendo logo após o contato com o líquido. Foram então testadas condições de potência e pressão elevadas, onde valores de até 400 mTorr e 150 W foram aplicados aos plasmas. Mesmo assim, os resultados para solubilidade em água foram os mesmos. É importante ressaltar que as condições de deposição foram muito semelhantes às utilizadas em trabalhos realizados por outros autores e que muito pouco era discutido ou analisado quanto à estabilidade e solubilidade destes polímeros quando em contato com a água (RYSSY, 2016; GENGENBACH; CHATELIER; GRIESSER, 1996; CHOUKOUROV, 2003; KIM, 2007; KIM, 2003; JARVIS; MAJEWSKI, 2013; GABLER, 2014; BIEDERMAN, 2000; TESTRICH, 2013; NAKANISHI; MUGURUMA; KARUBE, 1996).

Os testes de solubilidade foram realizados de forma qualitativa, onde basicamente era observado se o filme se dissolvia ou não em contato com a água. Dessa forma, gotas de 2 µl eram depositadas sobre as amostras e após isso, passava-se um cotonete na região das gotas

para que pudesse ser verificado, visualmente, se o filme era removido (dissolvido) junto com a água. Uma foto do procedimento pode ser observada na figura 100:

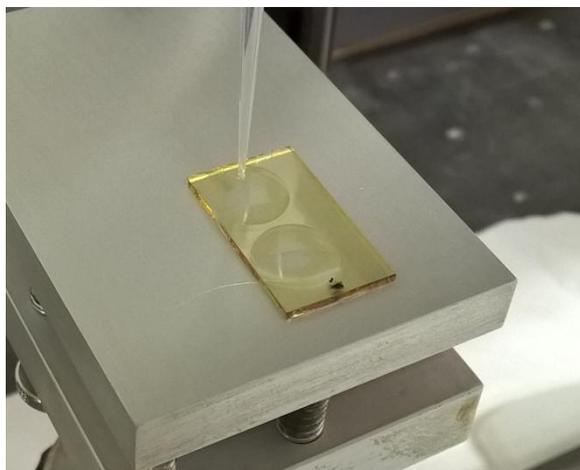
Figura 100 – Fotografia de uma amostra contendo filme fino produzido a plasmas de etilenodiamina, parcialmente removido por um cotonete na região onde foram depositadas gotas de 2 μl .



Fonte: Autor.

Para constatar se a remoção dos filmes não era influenciada pela pressão exercida pelo pela haste sobre as amostras, um segundo procedimento foi realizado, onde gotas de 18 μl eram depositadas sobre as amostras e após isso eram armazenadas por 4 dias para que a água sobre a superfície das amostras secasse. Uma imagem das gotas de 18 μl sobre uma das amostras é mostrada na figura 101:

Figura 101 – Gotas de 18 μ l depositadas sobre amostras de filmes finos depositados a partir de plasmas de etilenodiamina.



Fonte: Autor.

Logo após a deposição das gotas já se observava que os filmes começavam a se dissolver na região central da superfície entre o filme e as gotas. 4 dias após esse procedimento, padrões de anéis circulares eram observados na região das bordas onde estavam as gotas e dentro destes não era possível observar a olho nu se ainda havia uma porção do filme fino na região.

Até mesmo medidas de FTIR foram tomadas nestas regiões e as bandas observadas nos espectros eram pouco intensas em relação à região que não entrou em contato com a água, evidenciando assim, que os filmes realmente se dissolviam quando em contato com a água.

Outro fato interessante é que embora os filmes se dissolvessem muito rapidamente em contato com a água, isso não era observado para outros líquidos como álcool isopropílico, acetona (o filmes eram menos solúveis em contato com acetona do que com a água) e até mesmo benzeno.

Desta forma, levantou-se a hipótese que uma alta concentração de grupos nitrogenados nos filmes fosse responsáveis por esse efeito, uma vez que possuem alta polaridade, gerando assim a degradação do polímero através da formação de pontes de hidrogênio com a água. Filmes ricos em grupos nitrogenados geralmente apresentam uma determinada solubilidade em água devido a estes fatores (GRIESSER, 1993), entretanto, é necessário que estes consigam resistir à degradação durante certo tempo de maneira que seja viável sua aplicação como revestimentos de materiais a serem aplicados em biomedicina. Outra hipótese levantada

era a de que, a alta relação entre nitrogênio e carbono (N:C) na estrutura do monômero impedia que cadeias poliméricas extensas fossem produzidas e que ligações *cross-link*, características de polímeros a plasmas, não estivessem presentes em alta concentração nos polímeros.

Em vista disso, foi proposta a adição do gás acetileno (C_2H_2) nas descargas de EDA de forma que ele pudesse fornecer um maior número de espécies quimicamente ativas contendo átomos de carbono e que participassem dos processos de polimerização. Podendo então gerar filmes que possuíssem cadeias poliméricas mais extensas e com maior número de ligações *cross-link*.

Foram testados filmes produzidos em plasmas sobre diversas proporções, em pressões parciais, de EDA junto com C_2H_2 . Iniciou-se produzindo filmes em descargas com uma proporção de 2:1 (EDA: C_2H_2). Após isso, os filmes eram produzidos em relações menores (menor concentração de EDA), chegando a 1:9. Foi observado que para relações abaixo de 3:7 (30% de EDA e 70% de C_2H_2 , em pressões parciais), os filmes se mostravam estáveis em contato com a água (realizando o procedimento de deposição de gotas de 18 μ l sobre sua superfície e estocando os filmes até que a água secasse ou passando um cotonete sobre a superfície molhada). Os filmes foram testados para várias condições de pressão total de operação e potência aplicada aos plasmas dentro das faixas de valores utilizadas para os outros monômeros. Filmes produzidos em relações mais baixas também apresentavam resistência à degradação, porém, observava-se através da técnica de FTIR que as bandas referentes a grupos nitrogenados se tornavam muito fracas e em alguns casos, os filmes craquelavam quando em contato com a água. Desta forma, a proporção de 3:7 foi escolhida para o estudo dos processos de polimerização de filmes produzidos a partir da mistura de EDA e C_2H_2 com a finalidade de se produzir polímeros ricos em grupos nitrogenados que fossem pouco solúveis em contato com a água.

Mesmo que nessas condições os filmes talvez possuam uma menor concentração de grupos nitrogenados em relação aos filmes depositados a plasmas de EDA somente, estudos já mostraram que para que a funcionalidade destes polímeros seja efetiva, não é necessário que haja uma alta concentração de grupos nitrogenados nos filmes (TESTRICH, 2013).

Serão descritos nesta seção, os diagnósticos de plasmas obtidos a partir de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 e os polímeros produzidos a partir delas.

Os plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 foram realizados sob pressões de operação de: 100, 150 e 200 mTorr. As análises das deposições poliméricas foram realizadas para todas as condições de pressão.

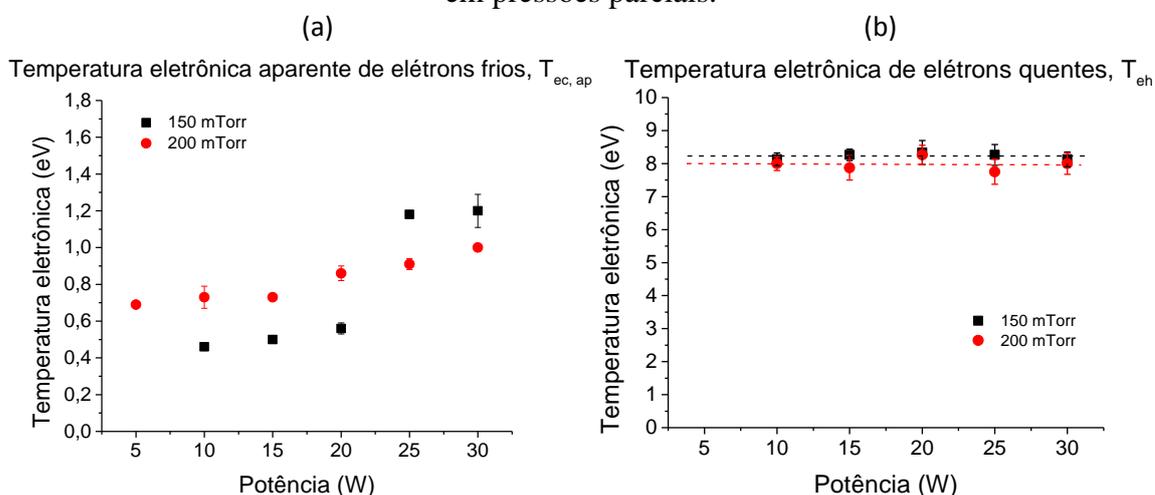
Para cada condição de pressão de operação, foram utilizados os valores de potência aplicada ao plasma de: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 W.

8.4.2 Diagnósticos de plasma: mistura de EDA e C_2H_2

8.4.2.1 Medidas de temperatura eletrônica com sonda de Langmuir

As temperaturas eletrônicas obtidas com a sonda de Langmuir para plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 foram realizadas para as pressões de operação de 150 e 200 mTorr. Pelos mesmos motivos apresentados nos diagnósticos dos monômeros anteriores, não foi possível obter informações dos plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 para pressões abaixo de 150 mTorr. Até mesmo nessa condição, no caso de 5 W de potência aplicada ao plasma, não foi possível obter uma curva característica com uma relação sinal/ruído que permitisse a extração das características eletrônicas do plasma. Pode-se observar na figura 102 o comportamento da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios (a) e da temperatura eletrônica dos elétrons quentes (b) dos plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 em função da potência aplicada aos plasmas.

Figura 102 – Evolução da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios, $T_{ec,ap}$ (a) e temperatura de elétrons quentes T_{eh} (b) em função da potência aplicada ao plasma para as condições de 150 e 200 mTorr. Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressões parciais.



Fonte: Autor.

O comportamento crescente da $T_{ec,ap}$ em função da potência aplicada, para ambas as pressões de operação, é novamente observado para os plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 . As mesmas hipóteses levantadas para plasmas de diglime e 2-metil-2-oxazolina quanto a este comportamento podem ser aplicadas aqui. Já para o caso dos elétrons de alta energia, a T_{eh} se apresenta praticamente constante independente da potência aplicada ao plasma e mesmo para as duas pressões de operação, as temperaturas eletrônicas de elétrons quentes são muito próximas, apresentando uma média de $8,22 \pm 0,09$ eV para o caso de 160 mTorr e $7,98 \pm 0,19$ eV para 200 mTorr.

É esperado que as temperaturas eletrônicas para plasmas operando em pressões totais de 150 mTorr fossem maiores que para os casos de 200 mTorr devido ao fato de que, a maiores pressões, o livre caminho médio no interior da câmara diminui, fazendo com que os elétrons passem por processos colisionais com maior frequência, impedindo que estes atinjam uma energia cinética média mais elevada. Entretanto esse comportamento somente é observado para potências acima 20 W para $T_{ec,ap}$. De fato, observa-se que há um aumento significativo da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios quando a potência aplicada aos plasmas operando a 150 mTorr é alterada de 20 para 25 W. A interpretação desse comportamento não se dá de forma trivial, podendo envolver diversos fenômenos para que isso ocorra, como por exemplo, a saturação de algum processo colisional entre os elétrons e as

moléculas de EDA ou C_2H_2 que resulte em fragmentações ou excitações. As moléculas de C_2H_2 ainda apresentam uma ligação tripla entre os carbonos, de forma que, por processos colisionais, as ligações podem ser quebradas resultando em espécies que possuam os mesmos átomos que a molécula do monômero possui. Dessa forma, é necessário que informações obtidas pela técnica de espectroscopia ótica de emissão e caracterizações dos filmes finos sejam correlacionadas a fim de se encontrar possíveis evidências que esclareçam este comportamento. O fato de que nestas descargas, estarem presentes dois monômeros, e sendo que um deles possui uma ligação tripla (C_2H_2), que exige que os elétrons possuam energias mais elevadas para que ocorram ionizações, justifica os valores relativamente altos observados para T_{eh} .

Os resultados obtidos pela sonda de Langmuir podem ser relacionados aos da espectroscopia ótica de emissão, pois também foi utilizada uma mistura de 5% de argônio nas descargas (relação utilizada para realizar o método actinométrico).

8.4.2.2 Espectroscopia ótica de emissão

As emissões observadas nos espectros de emissão ótica dos plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 foram as relacionadas às espécies NH, onde as bandas foram encontradas próximas de 337,20 nm, CN, onde a *bandhead* foi encontrada em 388,48 nm com a segunda emissão mais forte do sistema em 358,48 nm e CH, que foi identificada com a *bandhead* em 431,19 nm. A emissão atômica do gás argônio (com uma concentração de 5%, em pressões parciais, nas descargas), encontrada próxima de 750,40 nm, foi tomada para a realização da técnica actinométrica. Estão resumidas na tabela 7 as principais emissões observadas e o sistema a que pertencem.

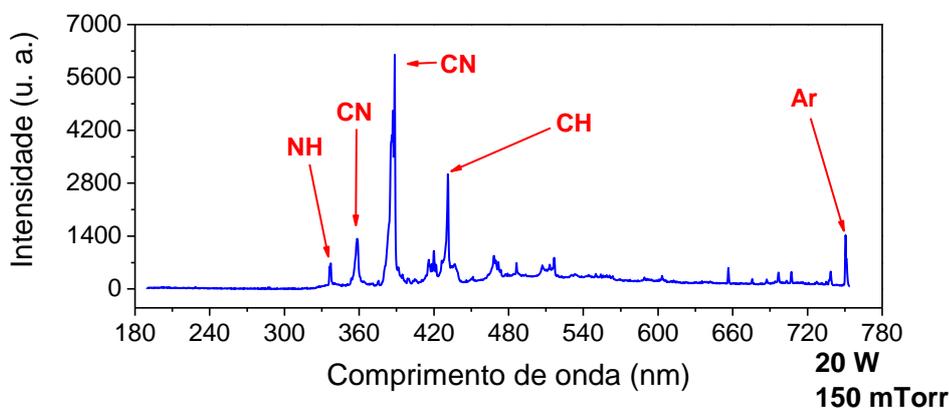
Tabela 7 – Principias emissões observadas em plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 .

Espécie emissiva	Comprimento de onda	Sistema
NH	337,20 nm	$A^3\Pi - X^3\Sigma$
CN	358,48 nm	$B^2\Sigma - A^2\Pi$
CN	388,48 nm	$B^2\Sigma - A^2\Pi$
CH	431,19 nm	$A^2\Delta - X^2\Pi$

Fonte: Produção do próprio autor.

Um espectro típico de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , uma proporção de 3:7 em pressões parciais, pode ser observado na figura 103 onde estão indicadas também as principais emissões acompanhadas.

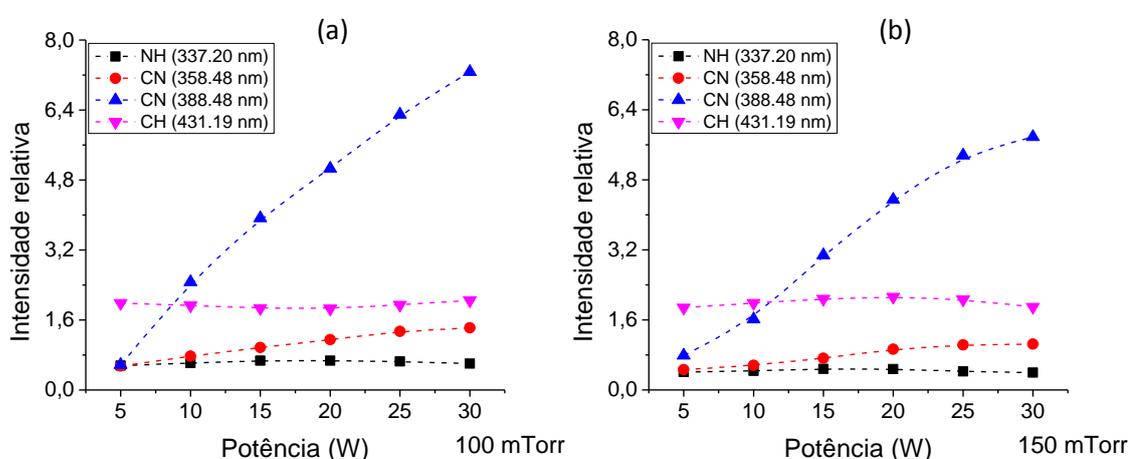
Figura 103 – Espectro ótico típico de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , uma proporção de 3:7 em pressões parciais, obtido a 150 mTorr de pressão de operação e 20 W de potência aplicada.



Fonte: Autor.

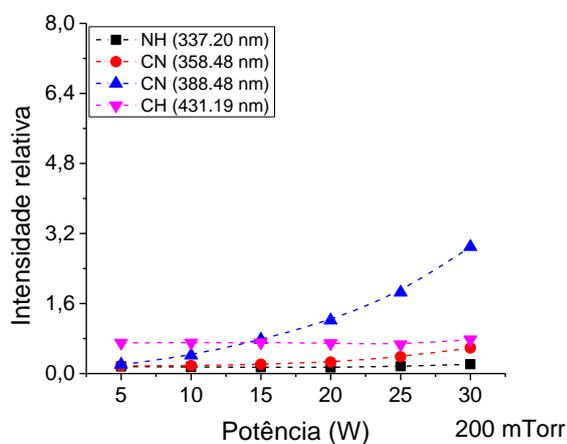
Nas figuras 104 e 105 podem ser observados os comportamentos das intensidades relativas das principais espécies observadas em função da potência aplicada aos plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 para as pressões de 100 e 150 mTorr (figura 104) e 200 mTorr (figura 105).

Figura 104 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Pressão de operação de 100 mTorr (a) e 150 mTorr (b). Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.



Fonte: Autor.

Figura 105 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da potência aplicada ao plasma. Pressão de operação de 200 mTorr. Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.



Fonte: Autor.

Em geral, pode-se observar que quase sempre há um pequeno crescimento das intensidades relativas das espécies em função da potência aplicada aos plasmas. Assim como explicado para os plasmas dos monômeros anteriores, esse comportamento é característico de descargas onde a densidade de energia é relativamente baixa e não há o equilíbrio termodinâmico entre os elétrons e as outras espécies envolvidas, ou seja, plasmas frios, e nessas condições, grande parte das moléculas dos monômeros ainda não passou pelos processos do plasma (d'AGOSTINO, 2005). Com o aumento da potência, há um acréscimo da população eletrônica com energia suficiente para gerar os processos de plasma, fazendo com que os processos que resultem em espécies excitadas se intensifiquem através de colisões eletrônicas inelásticas. Estes resultados se apresentam em concordância com a discussão dos resultados da $T_{ec,ap}$, obtidos por sonda de Langmuir.

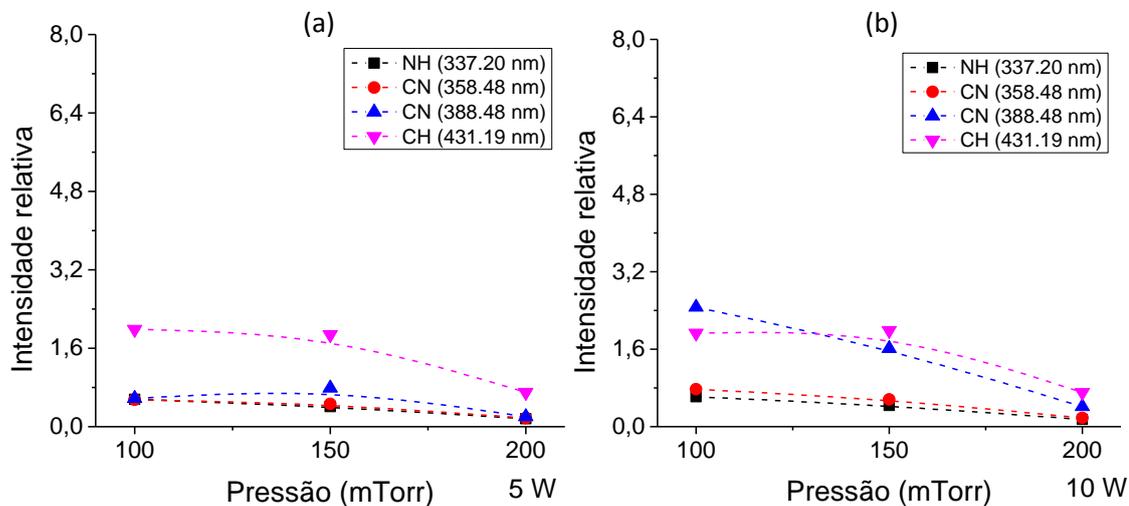
Outro fato que pode ser observado é em relação ao comportamento das intensidades relativas das espécies no caso onde a pressão de operação era de 150 mTorr. Embora ainda estejam aumentando em altas potências, parece haver uma tendência de saturação de algumas transições, como as de CN (358,48 nm e 388,48 nm) e até mesmo um decréscimo das outras espécies (único caso onde isso é observado). Isso sugere que talvez haja uma relação entre o comportamento da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios observada para pressões de 150 mTorr e os processos de fragmentação e excitação capazes de gerar estas espécies, ou seja, parece haver uma relação entre o aumento repentino da $T_{ec,ap}$ e a saturação ou decréscimo dos processos observados. Uma possível explicação para este fenômeno é que, nessas condições de pressão, quando a potência aplicada ao plasma aumenta, a função de distribuição energética dos elétrons frios é alterada, de forma que parte da população eletrônica responsável por estes processos diminua, diminuindo então a frequência com que eles ocorrem no meio plasma. Uma vez que os elétrons frios deixam de participar destes processos, a energia por eles adquirida devido ao campo elétrico gerado entre eletrodos não está mais sendo consumida por estes processos colisionais, permitindo que a energia média dos elétrons frios atinja valores mais elevados.

Uma terceira observação que fica muito clara é o aumento acentuado da intensidade relativa das emissões de CN em relação à potência aplicada aos plasmas, implicando que a densidade destas espécies nos plasmas esteja aumentando mais rapidamente que as outras. Isso sugere que a energia dos elétrons dos plasmas esteja atingindo valores que favoreçam a fragmentação do monômero EDA a partir de quebras nas ligações entre os átomos de carbono, ao passo que processos que gerem outras espécies, tanto provenientes de fragmentações de

moléculas de EDA como de C_2H_2 , não são tão sensíveis a variações da potência aplicada aos plasmas. Outra relação com a temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios, observada pela técnica de sonda de Langmuir, é que para o caso de 200 mTorr, a intensidade relativa das emissões de CN possuem uma taxa de variação menor que para os outros casos, da mesma forma que a taxa com que a $T_{ec,ap}$ varia em relação à potência aplicada aos plasmas, para a mesma condição de pressão de operação, se mostrou menor do que para o caso de 150 mTorr. Sugerindo assim uma relação de dependência muito significativa entre a temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios dos plasmas e a produção de espécies CN.

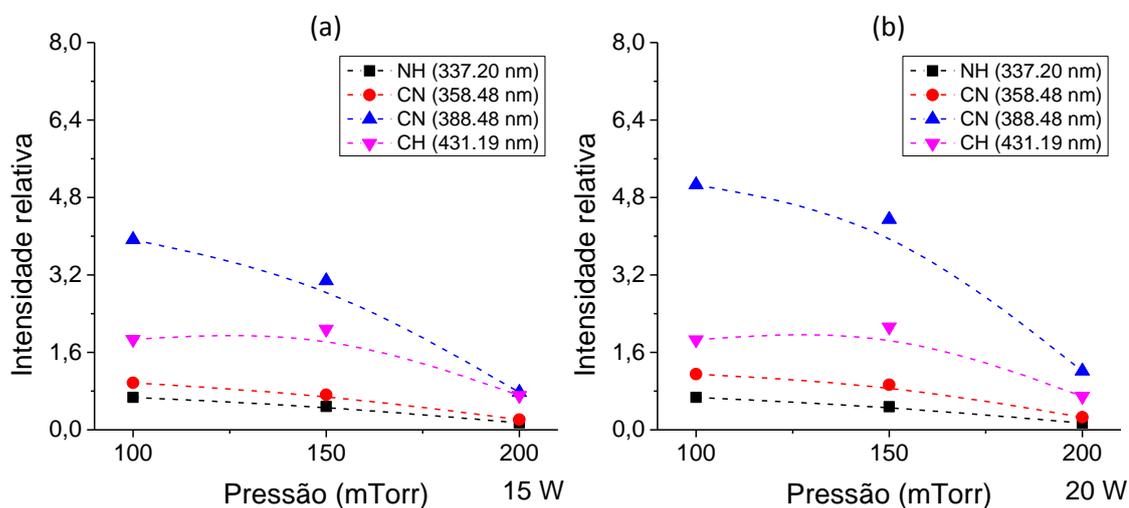
O comportamento das intensidades relativas das emissões em função da pressão total de operação dos plasmas pode ser observado nas figuras 106, 107 e 108 para as condições de 5 e 10 W (figura 106), 15 e 20 W (figura 107) e 25 e 30 W (figura 108).

Figura 106 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 5 W (a) e 10 W (b). Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.



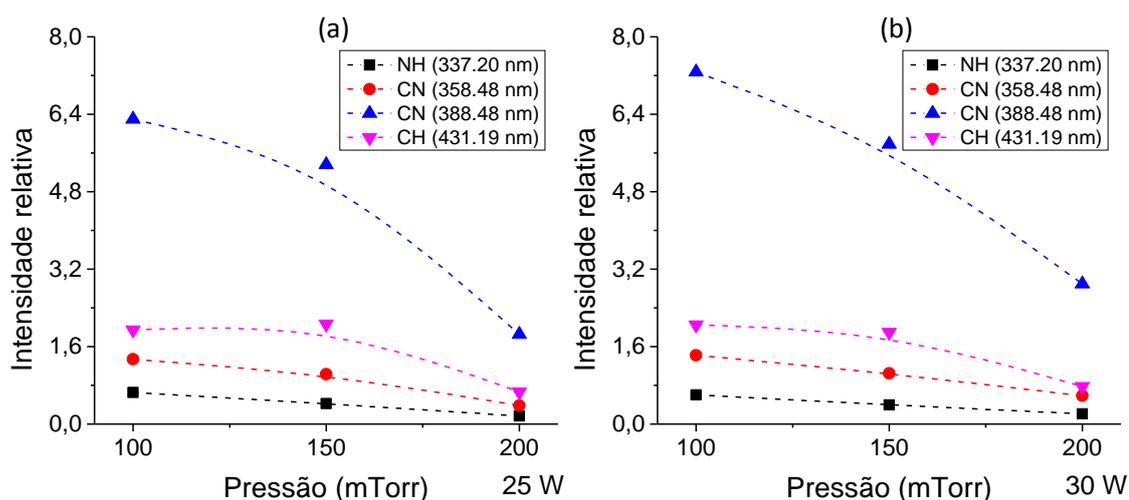
Fonte: Autor.

Figura 107 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 15 W (a) e 20 W (b). Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.



Fonte: Autor.

Figura 108 – Intensidade relativa das principais espécies observadas por espectroscopia ótica de emissão, no método actinométrico, em função da pressão de operação do plasma. Potência aplicada de 25 W (a) e 30 W (b). Monômero: mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressão parcial.



Fonte: Autor.

Nota-se que em todos os casos a intensidade relativa das emissões tende a decrescer com o aumento da pressão de operação. Esse comportamento está relacionado com o livre caminho médio dos elétrons. Como discutido anteriormente, com a diminuição do livre

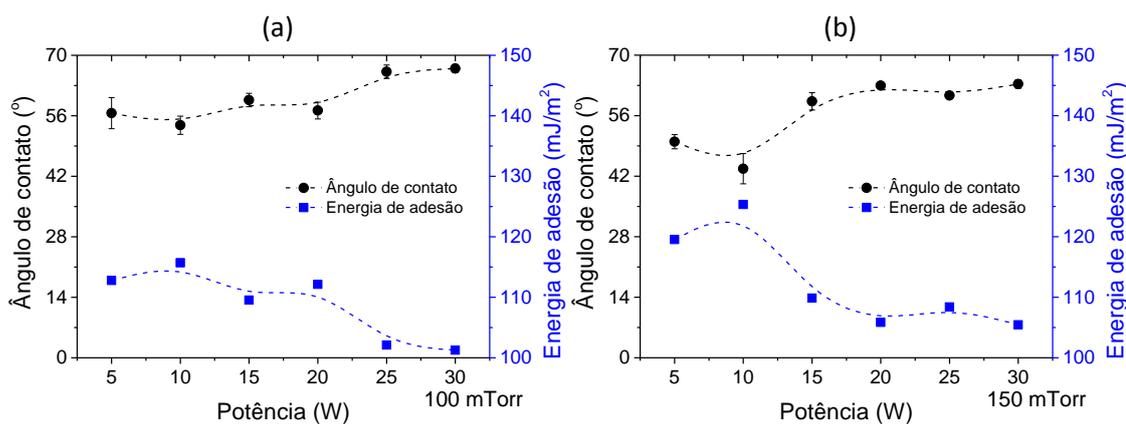
caminho médio (relacionado com o aumento da pressão), a temperatura eletrônica (tanto $T_{ac,ap}$ quanto T_{eh}) tende a diminuir, fazendo com que os elétrons com energia suficiente para realizar os processos de fragmentação e excitação estejam agora em menor quantidade nas descargas, diminuindo então a frequência com que esses processos ocorrem. Observa-se também que para as condições onde os plasmas eram produzidos com potências acima de 10 W (figuras 107 e 108), a intensidade relativa das emissões de CN (388,48 nm) passa a ser maior que a de CH (431,19 nm). Como já discutido anteriormente para os polímeros gerados a plasmas de 2-metil-2-oxazolina e também nas considerações iniciais sobre descargas da mistura de EDA e C₂H₂, o aumento de grupos nitrogenados nos filmes favorece o caráter hidrofílico dos mesmos. Também foi mencionado que filmes com concentrações elevadas de aminas (NH e NH₂) podem apresentar alta solubilidade em contato com meios aquosos. De fato, como serão apresentados na seção 8.4.3.1, os filmes gerados a baixas potências possuem menores ângulos de contato com a água, porém continuando sendo estáveis em contato com o líquido (não solúveis). Desta forma, parece haver uma relação direta entre a intensidade relativa destas duas emissões discutidas, que está intimamente relacionado à densidade de espécies nos plasmas, e a estabilidade dos filmes depositados, o que concorda com a hipótese inicial de se adicionar o gás acetileno nas descargas de etilenodiamina. É importante ressaltar que o aumento de certa espécie no meio plasma não acarreta diretamente no aumento de determinadas ligações nos polímeros a serem formados, uma vez que estas podem recombinar e formar produtos voláteis que posteriormente serão eliminados pelo sistema de vácuo. Estas recombinações podem ocorrer tanto no meio plasma como na superfície do substrato, onde pode ocorrer o processo de *etching*, já discutidos anteriormente.

8.4.3 Caracterização de filmes finos e superfícies: mistura de EDA e C₂H₂

8.4.3.1 Ângulo de contato e energia de adesão

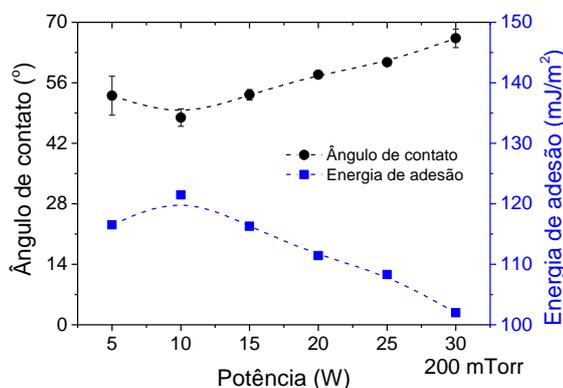
Os comportamentos do ângulo de contato e da energia de adesão dos filmes finos produzidos a partir de descargas de EDA + C₂H₂ em função da potência aplicada aos plasmas estão representados nos gráficos contidos nas figuras 109 e 110. As pressões totais de operação durante o processo de deposição eram 100 e 150 mTorr (figura 109) e 200 mTorr (figura 110). A energia de adesão foi calculada através da equação de Young-Dupré, descrita na seção 5.

Figura 109 – Ângulo de contato (escala vertical esquerda) e energia de adesão (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas da mistura de EDA e C₂H₂, em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, em função da potência aplicada. Pressão de operação de 100 mTorr (a) e 150 mTorr (b).



Fonte: Autor.

Figura 110 – Ângulo de contato (escala vertical esquerda) e energia de adesão (escala vertical direita) para filmes finos obtidos a partir de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, em função da potência aplicada. Pressão de operação de 200 mTorr.



Fonte: Autor.

Observa-se que, para todas as condições de pressão de operação, o ângulo de contato dos filmes finos tende a aumentar em função da potência aplicada aos plasmas. Assim como para os outros polímeros produzidos neste trabalho, pode-se relacionar este comportamento a, pelo menos, dois fatores, o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas e a grupos polares nas superfícies dos filmes finos.

Com o aumento da temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios em função da potência aplicada, os processos nos plasmas, responsáveis por gerar as espécies observadas por OES, se intensificaram. Como dito anteriormente, isso sugere que em condições de potências mais elevadas, os processos de fragmentação das moléculas do monômero são mais frequentes, proporcionando assim uma quantidade maior de espécies quimicamente ativas nos plasmas. Isso pode resultar em mecanismos de polimerização que gerem polímeros com cadeias mais entrelaçadas do que os produzidos em baixas potências. Uma vez que essa característica é capaz de atenuar o grau de mobilidade nas cadeias poliméricas, a energia de superfície dos filmes finos (diretamente relacionada à energia de adesão) é reduzida, o que promove um aumento no ângulo de contato.

Visto que a interação da água com as superfícies dos polímeros depende também de grupos polares na superfície dos mesmos, os resultados aqui apresentados sugerem que a quantidade desses grupos diminui quando os filmes são produzidos em potências mais

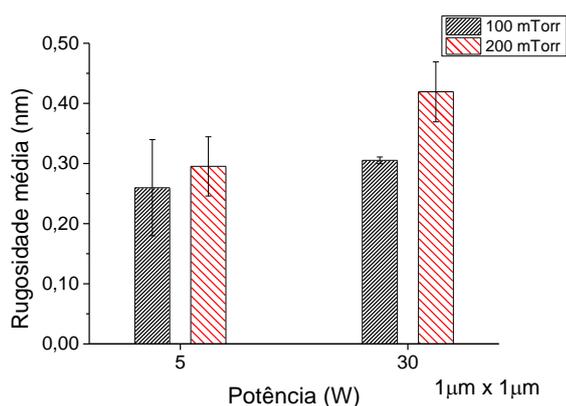
elevadas. Essa hipótese será retomada à frente quando forem apresentados os resultados obtidos por FTIR.

Por fim, todos os filmes produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 possuem caráter hidrofílico, apresentando ângulos de contato sempre abaixo de 70° . Neste momento é importante ressaltar que, mesmo que os filmes finos produzidos por essa mistura não possuam a mesma concentração de grupos nitrogenados que filmes produzidos a partir de plasmas do monômero EDA puro, estudos mostram que não é necessária uma concentração elevada destes grupos para que as funcionalidades dos polímeros sejam efetivas (TESTRICH, 2013) e que o ancoramento de células humanas sobre as superfícies poliméricas é mais sensível a variações no ângulo de contato com a água do que na concentração de tais grupos (GRIESSER, 1993). Desta forma, o caráter hidrofílico destes materiais é um fator positivo para aplicações na área biomédica.

8.4.3.2 Microscopia de força atômica

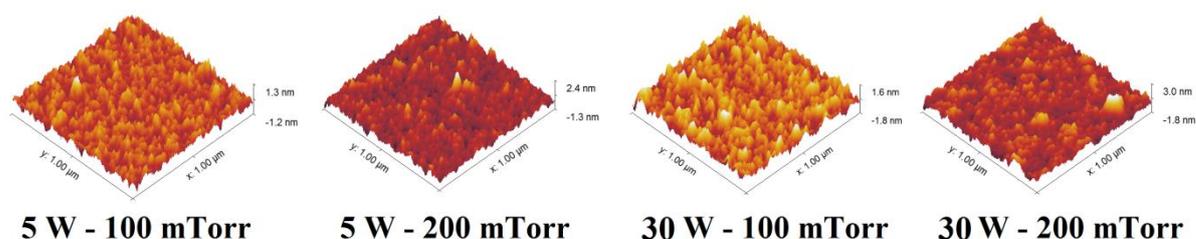
A rugosidade média dos filmes produzidos a plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 foram calculadas a partir de imagens AFM tomadas em áreas de $1,0 \times 1,0 \mu m$. Os resultados podem ser observados na figura 111. Pelos mesmos motivos mencionados nas análises anteriores, feitas através da microscopia de força atômica, as medidas foram realizadas apenas para os casos de 5 W e 100 mTorr, 5W e 200 mTorr, 30 W e 100 mTorr e finalmente 30 W e 200 mTorr. Também podem ser observadas na figura 112 algumas imagens AFM utilizadas para o cálculo da rugosidade média dos filmes.

Figura 111 – Rugosidade média de filmes finos produzidos a partir de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para as condições de pressão de operação de 100 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 30 W.



Fonte: Autor.

Figura 112 – Imagens AFM de filmes finos produzidos a partir de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 em uma proporção de 3:7 em pressões parciais, para as condições de pressão de operação de 100 e 200 mTorr e potência aplicada de 5 e 30 W.



Fonte: Autor.

Os resultados aqui obtidos assemelham-se ao caso dos polímeros gerados a partir de plasmas do monômero diglimes, ou seja, a rugosidade média dos polímeros analisados é maior para os casos onde são polimerizados a pressões e potências mais elevadas. O fato das rugosidades das superfícies serem mais elevadas para filmes produzidos a 30 W de potência pode estar relacionado a processos de ablação dos polímeros (*etching*), onde espécies quimicamente ativas, provenientes do meio plasma, se combinam com átomos na superfície dos polímeros em crescimento criando assim espécies voláteis que acabam voltando para o meio plasma. A obtenção de superfícies mais rugosas em polímeros gerados a 200 mTorr pode estar relacionada à formação de macromoléculas em suspensão que posteriormente são depositadas sobre os substratos. Foi observado, através da técnica de espectroscopia ótica de emissão que, com o aumento da pressão de operação, as intensidades relativas das principais espécies observadas tende a diminuir. Isso sugere não somente que os processos de fragmentação e excitação estejam diminuindo, em relação a outros processos no meio plasma, como também que talvez as espécies estejam se recombinando após a fragmentação. Uma vez que a maiores pressões, a quantidade de espécies no meio plasma aumenta (considerando a lei dos gases ideais), a probabilidade de recombinações entre as espécies devido a colisões será maior, podendo então serem precursoras de superfícies poliméricas mais rugosas.

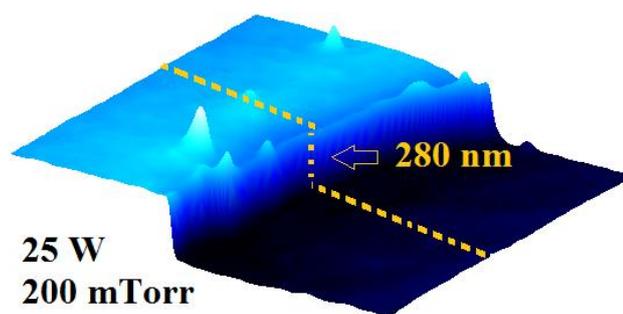
O fato das superfícies dos filmes finos produzidos a 30 W serem mais rugosas do que as produzidas a 5 W não foi suficiente para que o caráter hidrofílico dos filmes finos fosse intensificado, sugerindo assim que outras características dos filmes finos influenciem mais significativamente nas características de molhabilidade do que a rugosidade média das superfícies.

Os filmes foram depositados sobre lâminas de vidro que possuíam uma rugosidade média de $0,46 \pm 0,13$ nm, medida através da mesma técnica. Assim, nota-se que os filmes recobriram as superfícies dos substratos de forma a não reproduzir um relevo com a mesma rugosidade, pois a rugosidade média, em qualquer das condições de deposição, era sempre menor que este valor.

8.4.3.3 Microscopia confocal

A taxa de deposição do processo de polimerização a plasma de filmes finos gerados através de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 foi calculada a partir da espessura dos filmes, medidas pelo microscópio ótico confocal, e do tempo de deposição, que para todos os casos foi de 20 minutos. Na figura 113 pode-se observar uma imagem 3D obtida do perfil degrau criado em uma amostra de lâmina de vidro recoberta com filme a plasma da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressões parciais, depositado a 200 mTorr de pressão de operação e 25 W de potência aplicada ao plasma.

Figura 113 – Imagem 3D do perfil degrau criado em amostra de vidro recoberta com filme a plasma da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressões parciais, depositado a 200 mTorr de pressão e 25 W de potência.

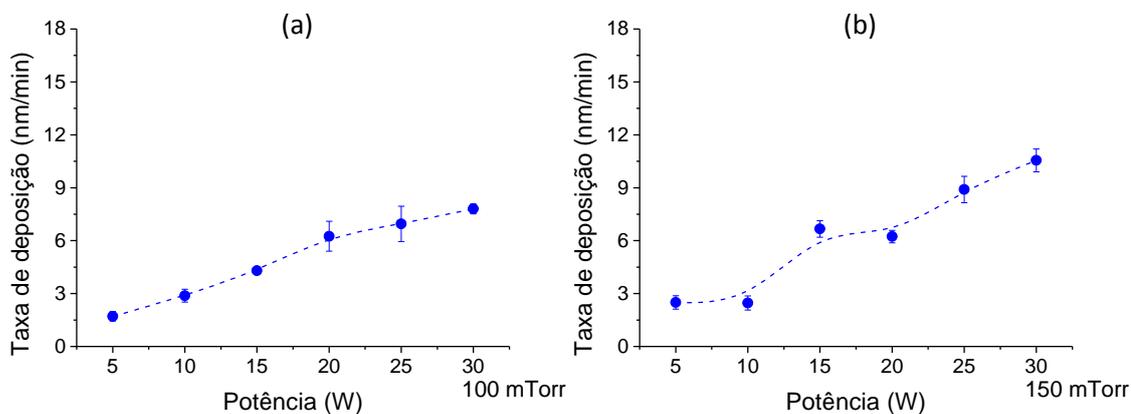


Fonte: Autor

Os comportamentos, em função da potência aplicada aos plasmas, das taxas de deposição podem ser observados nos gráficos das figuras 114 e 115 para os casos onde as pressões de operação eram de 100 e 150 mTorr (figura 114) e 200 mTorr (figura 115).

Figura 114 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma.

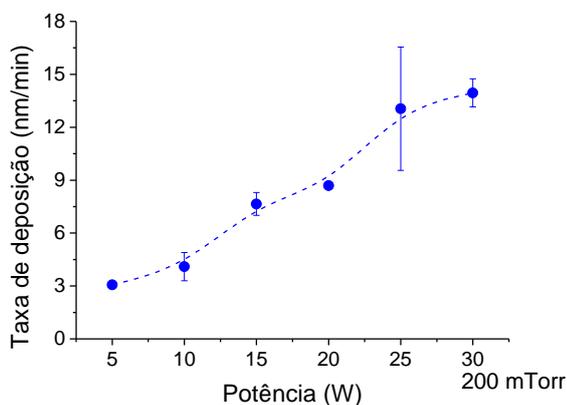
Pressões de operação de 100 mTorr (a) e 150 mTorr (b).



Fonte: Autor.

Figura 115 – Evolução das taxas de deposição de filmes finos produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, calculadas a partir da espessura dos filmes e do tempo de deposição, em função da potência aplicada ao plasma.

Pressão de operação de 200 mTorr.



Fonte: Autor.

Pode-se observar que, para todos os casos de pressão de operação, a taxa de deposição apresenta um comportamento crescente em função da potência aplicada aos plasmas. Uma vez que a temperatura eletrônica aparente de elétrons frios aumenta em função do mesmo parâmetro, e como consequência os níveis de fragmentação e excitação das moléculas do monômero se intensificam, o número de espécies quimicamente ativas participando dos processos de polimerização é maior. Em decorrências disso, espera-se que os mecanismos de

polimerização sejam favorecidos de forma a se produzir polímeros mais espessos em potências mais elevadas. Isso também sugere que, caso processos de *etching* estejam presentes na interação das espécies dos plasmas com a superfície dos polímeros em crescimento, estes não ocorrem de forma demasiada em potências mais elevadas de maneira a diminuir a taxa de deposição dos polímeros.

Nota-se também que, taxas de deposição mais elevadas são obtidas quando os polímeros são produzidos em condições em que os plasmas são operados em pressões mais altas. Esse comportamento pode ser entendido a partir de dois fatores. O primeiro é que, como discutido para as medidas de taxa de deposição dos polímeros analisados anteriormente, o fato das intensidades relativas das espécies nos plasmas estarem diminuindo em função da pressão de operação, não implica necessariamente que as densidades delas estejam diminuindo. Uma vez que a relação da equação (44) da seção 4.1 informa que a densidade das espécies é proporcional não somente à intensidade relativa delas, mas também à densidade do actinômetro, pode ocorrer que mesmo com o decréscimo da intensidade relativa, a densidade das espécies nos plasmas esteja aumentando em função da potência aplicada. O actinômetro é mantido a uma proporção de 5% nas descargas para as análises de OES independente das condições de operação, de forma que um aumento na pressão total de operação também implica em um aumento em sua densidade. Assim, em pressões mais elevadas, podem-se encontrar condições em que as espécies quimicamente ativas no meio plasma estejam em maior quantidade do que nos casos de baixa pressão, favorecendo os processos de polimerização. O segundo é que, caso a hipótese de que processos onde espécies voláteis são formadas tanto em suspensão quanto na superfície dos filmes em crescimento esteja correta, esses processos provavelmente devem ocorrer para condições onde a pressão de operação é mais baixa, resultando assim, em polímeros mais finos. Pela técnica actinométrica, observou-se que a taxa com que a intensidade relativa das espécies CN aumenta em função da potência aplicada é maior para condições de pressões mais baixas, indicando que talvez essas espécies estejam envolvidas nos processos citados. É cabível ressaltar que esse comportamento foi relacionado também à taxa de variação da temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios dos plasmas em função da potência aplicada, de forma que fica evidente a dependência das características dos materiais produzidos com comportamento da população eletrônica de baixa energia.

8.4.3.4 Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier

Os espectros infravermelhos de filmes produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 apresentam diversas absorções que podem possuir várias interpretações e dessa forma, uma análise detalhada a cada banda deve ser realizada para que não haja interpretações equivocadas quanto às ligações presentes nos filmes finos. Os espectros FTIR dos filmes podem ser observados nas figuras 116, 117 e 118 onde as condições de pressão de operação são, 100 mTorr (figura 116), 150 mTorr (figura 117) e 200 mTorr (figura 118). Para cada condição de pressão estão plotados os espectros referentes às 6 condições de potência aplicada aos plasmas, todos normalizados e agrupados em escala *offset*.

Primeiramente observa-se uma banda larga, com um máximo de absorção entre 3300 e 3200 cm^{-1} , nessa região podem-se identificar vibrações tanto em grupos O–H quanto em N–H. Uma vez que os espectros FTIR foram tomados logo após o processo de deposição e os monômeros não possuem átomos de oxigênio em suas estruturas, atribui-se a essas bandas as ligações N–H. Contribuições de hidroxilas ainda podem estar presentes nesta região devido à incorporação de moléculas de água e oxigênio presentes no ar ambiente do laboratório, entretanto, espera-se que essas contribuições sejam pequenas, pois o tempo de exposição dos polímeros ao ar, entre a abertura da câmara do reator e a tomada de medidas FTIR, era relativamente curto. Outro fator que evidencia a contribuição de vibrações em grupos N–H é que diferentes mecanismos de excitação estão presentes nessa banda, podendo ocorrer tanto estiramentos quanto deformações simétricas e assimétricas, não somente em aminas secundárias (R–NH₂), mas também em aminas primárias (R–NH–R'), o que resulta em uma ampla região de absorção (CHOUKOUROV, 2003). Dessa forma, esta banda será representada pelo símbolo N–H_x.

Uma banda bem característica de vibrações de estiramento, simétricas e assimétricas, de ligações C–H ligadas tanto a CH₂ quanto a CH₃ pode ser observada próxima de 2920 e 2850 cm^{-1} . Uma vez que grupos CH, CH₂ e CH₃ podem contribuir para essa absorção (CHOUKOUROV, 2003), a banda será representada pelo símbolo C–H_x.

Entre 2200 e 2150 cm^{-1} encontram-se pequenas absorções referentes a estiramentos de grupos nitrila, C≡N, e ligações triplas entre carbonos, C≡C.

Uma banda característica de filmes produzidos a plasmas de EDA é observada entre 1720 e 1500 cm^{-1} . Essa banda muitas vezes é a que apresenta maior intensidade nos espectros e é resultado da sobreposição de diferentes contribuições. Próximas de 1680 cm^{-1} estão absorções referentes a ligações C=O ligadas a grupos amida. Geralmente estes grupos são formados devido à oxidação dos polímeros quando em contato com o ar, o que acaba por deslocar o pico de absorção para essas regiões (TESTRICH, 2013; CHOUKOUROV, 2003; GRIESSER, 1993). Os principais processos de oxidação que podem ocorrer nesses tipos de polímeros estão representados na figura 119. Entre 1690 e 1650 cm^{-1} encontram-se vibrações devido a grupos imina, C=N, e carbonos duplamente ligados, C=C (KIM, 2007). Por fim, entre 1650 e 1510 cm^{-1} são observadas absorções devido a vibrações de deformação em grupos N-H (CHOUKOUROV, 2003). A complexa composição dessa banda dificulta que se possam analisar as ligações referentes a ela, entretanto, devido a características em sua estrutura, é possível que se façam algumas inferências sobre as principais contribuições, como será visto logo à frente.

Entre 1465 e 1375 cm^{-1} observam-se absorções referentes a vibrações de deformação em ligações C-H e ligações O-H, menos prováveis (TESTRICH, 2013).

Uma banda intensa também é observada entre 1000 e 850 cm^{-1} . Vibrações do tipo *wagging* em grupos NH_2 são responsáveis por essa absorção. Também podem contribuir para a absorção nessa região vibrações do tipo *skeletal vibrations* em grupos NCCN (SABATINI; CALIFANO, 1960).

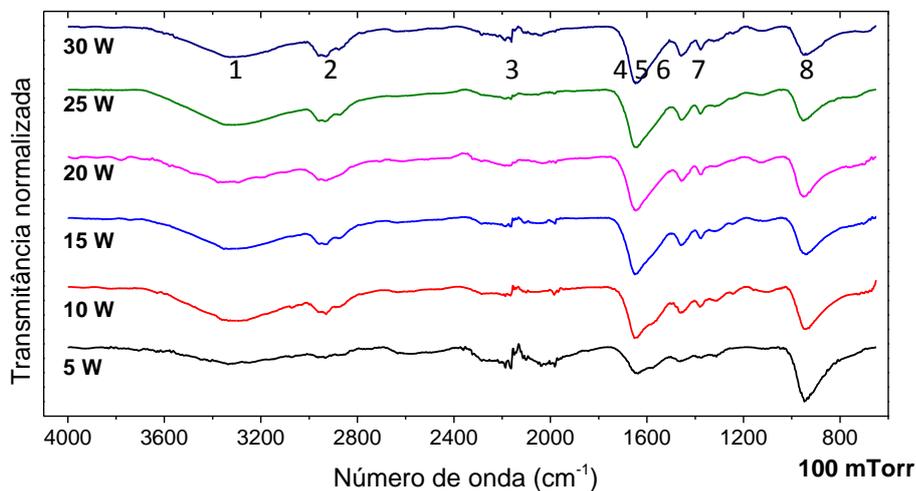
Estão resumidas na tabela 8, as principais ligações presentes nos filmes produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , analisadas através dos espectros FTIR.

Tabela 8 – Principais ligações observadas por FTIR nos filmes produzidos a partir de descargas da mistura de EDA e C_2H_2 .

Tipo de ligação	Número de onda
1 N-H (aminas) <i>stretching</i> e O-H (menos provável)	entre 3300-3200 cm^{-1}
2 C-H <i>stretching</i>	entre 2920-2850 cm^{-1}
3 $\text{C}\equiv\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{N}$	entre 2200-2150 cm^{-1}
4 C=O ligados a amidas	próximas de 1680 cm^{-1}
5 C=C e C=N	entre 1690-1650 cm^{-1}
6 N-H deformação	entre 1650-1510 cm^{-1}
7 C-H e O-H (menos provável) deformação	entre 1465-1375 cm^{-1}
8 NH_2 <i>wagging</i> e NCCN <i>skeletal vibrations</i>	entre 1000-850 cm^{-1}

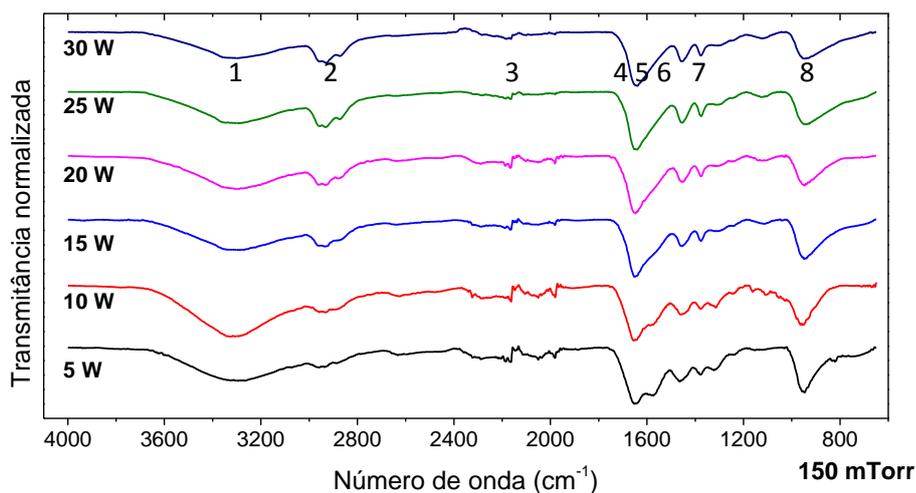
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 116 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, operando a pressões de total de 100 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionados com escala *offset*.



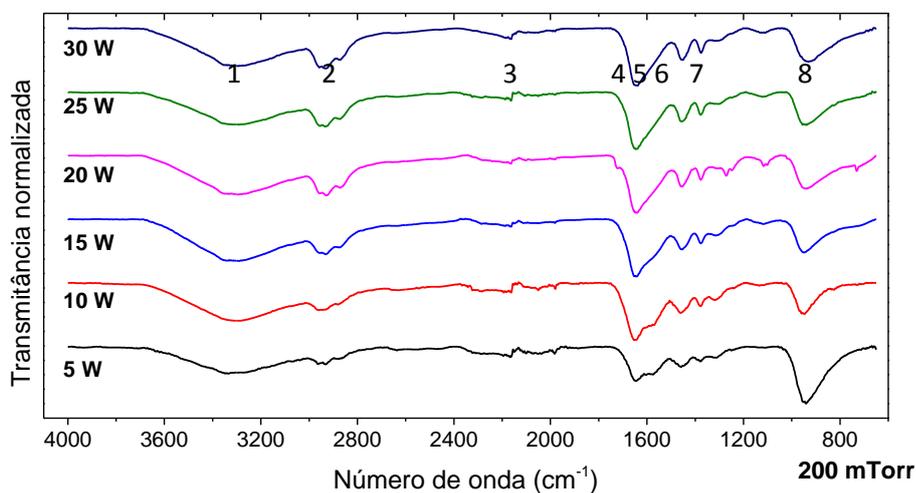
Fonte: Autor.

Figura 117 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, operando a pressões de total de 150 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionados com escala *offset*.



Fonte: Autor.

Figura 118 – Espectros de infravermelho de polímeros gerados a partir de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, operando a pressões de total de 200 mTorr, para diferentes condições de potência aplicada ao plasma. Os espectros foram normalizados e posicionados com escala *offset*.



Fonte: Autor.

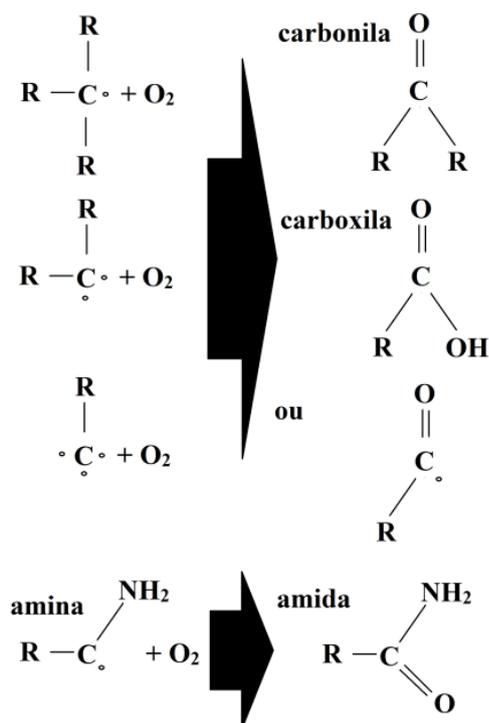
Primeiramente, observa-se que as mesmas bandas de absorção estão presentes em todos os filmes, mostrando que estes são semelhantes em estrutura, porém, a proporção entre as ligações em cada um dos polímeros é alterada devido à variação dos parâmetros aplicados aos plasmas em que foram produzidos, evidenciando que estruturalmente apresentam-se diferentes.

A banda de absorção característica de todos os polímeros entre 1720 e 1500 cm^{-1} apresenta um máximo de absorção próximo de 1640 cm^{-1} dessa forma, pode-se dizer que a contribuição de grupos amida, devido à oxidação dos polímeros, não se mostra muito significativa, indicando que mesmo que esse processo possa ocorrer em curtos períodos de tempo, dentro do intervalo de poucos minutos (entre a abertura do reator e a realização das medidas FTIR) ele não altera significativamente a composição química dos polímeros. Para todas as condições de pressão de operação, os polímeros produzidos a baixas potências apresentam um “ombro” nessa região, próximo de 1580 cm^{-1} . Esse “ombro” é referente à absorção da radiação infravermelha por ligações N–H. Observa-se que com o aumento da potência, a contribuição dessa absorção para a banda se torna diminuta, indicando que a quantidade de ligações referentes a grupos amina estão diminuindo relativamente nos polímeros. Dessa forma, atribui-se a essa banda, uma maior contribuição de ligações C=C e C=N. Ainda há o fato de que absorções intensas próximas de 1640 cm^{-1} são características de

polímeros gerados a plasmas onde somente o gás acetileno é utilizado como monômero precursor e à essa absorção estão relacionadas vibrações de estiramento de ligações C=C (LE DÛ, 2007; McKENZIE, 1983). Dessa forma, a essa banda será atribuída uma maior contribuição destas ligações. Os dados obtidos por espectroscopia ótica de emissão sugerem que esta interpretação esteja de acordo com a composição química dos plasmas, pois, observa-se que as intensidades relativas referentes a emissões de CH pouco variam conforme os parâmetros aplicados aos plasmas vão alterando, indicando que a fragmentação das moléculas de C₂H₂ não é intensificada ao passo que a pressão e potência aplicada às descargas de plasmas são alteradas. Assim, é possível que parte das colisões eletrônicas com essas moléculas resulte somente na quebra de uma das ligações entre os átomos de carbono, ocorrendo, posteriormente, a deposição dessas espécies.

A análise das bandas de absorção entre 1000 e 850 cm⁻¹ revela que o máximo de absorção se encontra próximo de 940 cm⁻¹. Uma vez que vibrações do tipo *wagging* em grupos NH₂ se apresentam mais próximas dessa região (geralmente em torno de 950 cm⁻¹) e a absorção devido a essas vibrações são usualmente mais intensas (SABATINI; CALIFANO, 1960), atribui-se uma maior contribuição desses grupos a essas absorções. Observa-se também que ao passo que a potência é acrescida, essas bandas tendem a apresentar uma diminuição relativa nos espectros. O que sugere, assim como nas bandas observadas entre 1720 e 1500 cm⁻¹ que grupos aminas estejam diminuindo, em concentração, na estrutura dos polímeros produzidos em potências mais elevadas.

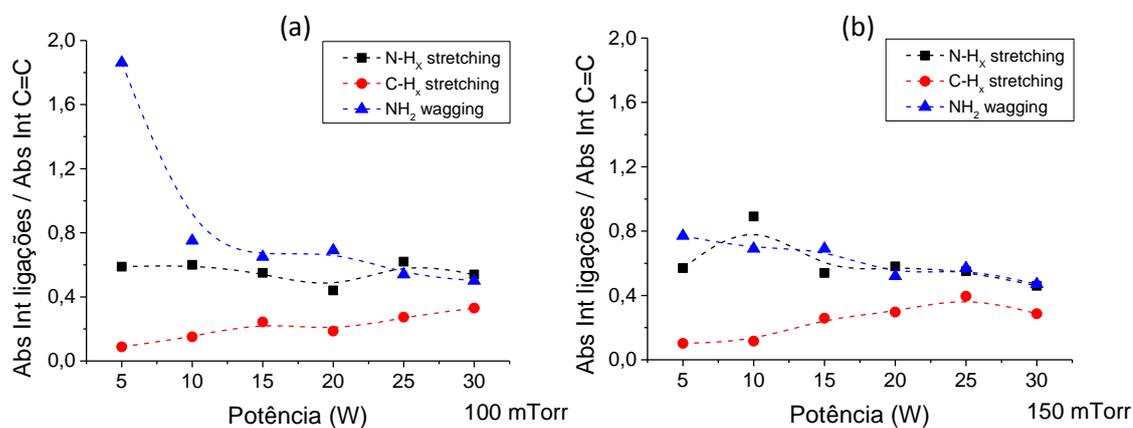
Figura 119 – Principais processos de oxidação.



Fonte: Autor.

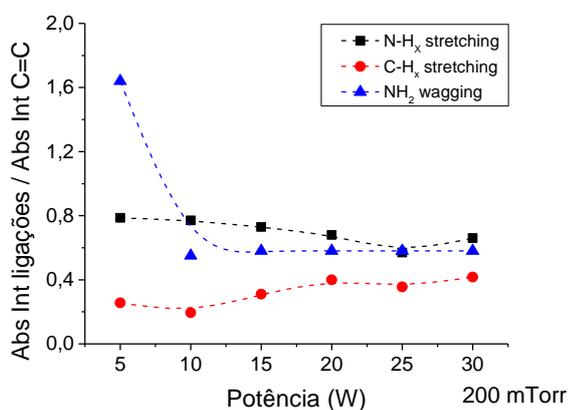
Foram calculadas as absorções integradas das bandas entre 3300 e 3200 cm^{-1} (representadas por $N-H_x$ stretching), 2920 e 2850 cm^{-1} (representadas por $C-H_x$ stretching), 1720 e 1500 cm^{-1} (representadas por $C=C$) e 1000 a 850 cm^{-1} (representadas por NH_2 wagging). Para que os filmes pudessem ser comparados, foi tomada a razão entre as absorções integradas das ligações e a absorção integrada da ligação $C=C$. O comportamento relativo das absorções integradas em função da potência aplicada aos plasmas pode ser observado nas figuras 120 e 121, para os casos onde as pressões de operação eram de 100 e 150 mTorr (figura 120) e 200 mTorr (figura 121).

Figura 120 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C₂H₂, em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para pressões totais de operação de 100 mTorr (a) e 150 mTorr (b).



Fonte: Autor.

Figura 121 – Evolução, em função da potência aplicada ao plasma, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C₂H₂, em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para pressão total de operação de 200 mTorr.



Fonte: Autor.

Pode ser observada que em geral, para todas as condições de pressão de operação, a absorção integrada de grupos amina (diretamente relacionada às suas densidades nos polímeros) tende a diminuir relativamente nos filmes finos ao passo que ligações C-H_x apresentam um aumento relativo em função da potência aplicada aos plasmas. Quando estudadas através da técnica actinométrica, as espécies CN apresentavam um comportamento crescente e acentuado em relação ao mesmo parâmetro. Isso sugere que a hipótese levantada

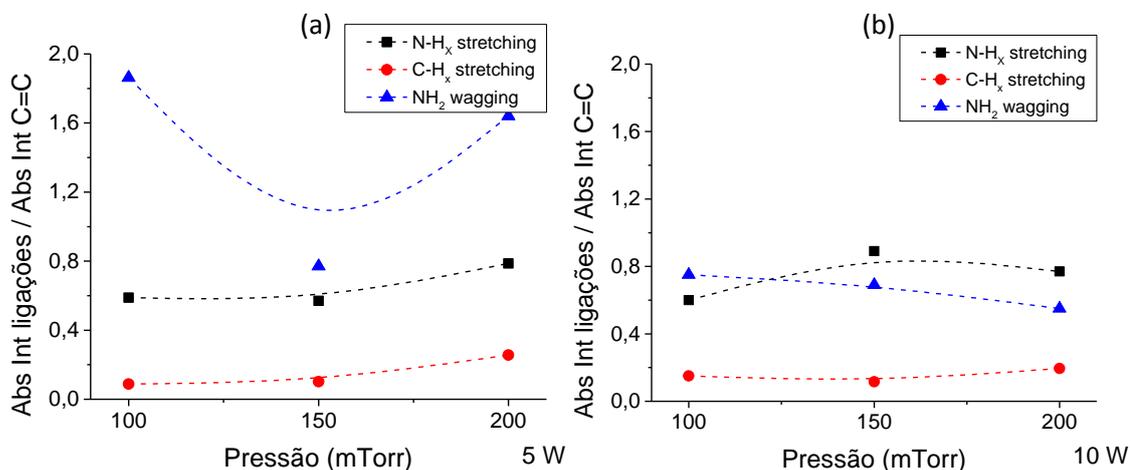
em relação à formação de grupos voláteis a partir delas esteja de acordo com as características dos filmes finos. Uma vez que esses grupos são formados, podem ser capturados pelo sistema de vácuo, deixando de participar dos processos de deposição. Como observado também, as emissões de NH se mantinham sempre em baixas intensidades relativa, apresentando um comportamento quase que constante nos plasmas. Isso sugere que, como dito anteriormente, energia média da população eletrônica estava priorizando fragmentações das moléculas de EDA que resultassem em espécies CN e em detrimento disso, a quantidade de espécies NH presentes nos plasmas e capazes de participar dos processos de deposição diminuía em relação a outras espécies. Desta forma, os resultados sugerem que em potências mais elevadas, as espécies geradas a partir da fragmentação das moléculas de C_2H_2 estejam participando mais efetivamente dos processos de deposição.

Os grupos de aminas primárias e secundárias são responsáveis pela polaridade das superfícies dos polímeros de forma que seu decréscimo, em função da potência aplicada aos plasmas, resulta na diminuição dessa característica. Isso corrobora as hipóteses levantadas nas discussões de resultados quanto à molhabilidade da superfície dos filmes fino, onde era observado um aumento do ângulo de contato com a água em função da potência aplicada aos plasmas.

Outra relação que ainda pode ser estabelecida é com a rugosidade média dos filmes finos, onde foi sugerido que processos de *etching* estivessem fazendo com que polímeros produzidos em potências mais elevadas possuíssem superfícies mais rugosas. Uma vez que a diminuição relativa de grupos nitrogenados nos filmes finos está sendo relacionada à produção de espécies CN nos plasmas, é possível que estas, ao se recombinarem com átomos nas superfícies dos polímeros promovam tal processo.

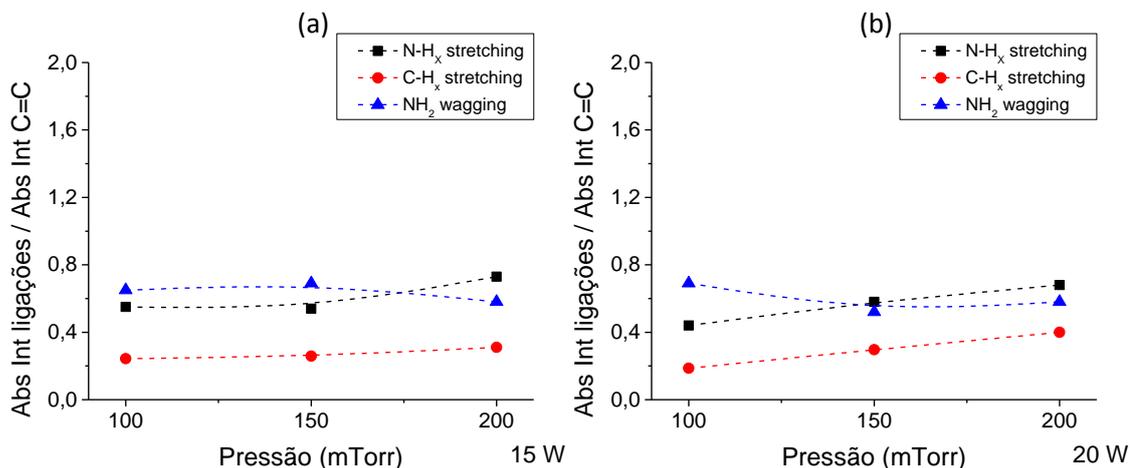
A dependência das absorções integradas em função da pressão de operação dos plasmas pode ser observada nas figuras 122, 123 e 124, onde as condições de potência aplicada eram de 5 e 10 W (figura 122), 15 e 20 W (figura 123) e 25 e 30 W (figura 124).

Figura 122 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C₂H₂, em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para potências aplicadas de 5 W (a) e 10 W (b).



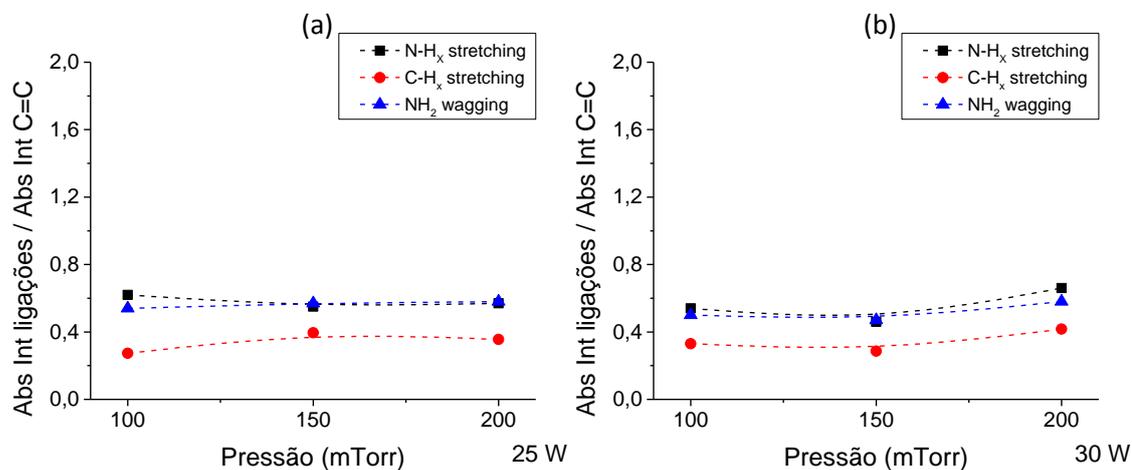
Fonte: Autor.

Figura 123 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C₂H₂, em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para potências aplicadas de 15 W (a) e 20 W (b).



Fonte: Autor.

Figura 124 – Evolução, em função da pressão de operação, das razões entre as absorções integradas das principais ligações observadas e a de C=C, presentes nos polímeros produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C₂H₂, em uma proporção de 3:7 em pressão parcial, para potências aplicadas de 25 W (a) e 30 W (b).



Fonte: Autor.

Observa-se que, exceto para o caso de 5 W, a absorção integrada relativa das ligações tendem a permanecer as mesmas em função da pressão de operação dos plasmas, apresentando em alguns casos, um moderado aumento relativo de ligações N-H_x e C-H_x. Isso indica que as ligações do tipo C=C nos polímeros possam estar diminuindo ligeiramente em concentração. Embora não seja um comportamento significativo, este ainda pode ser relacionado às características dos plasmas, pois, observou-se que a intensidade relativa das espécies CN apresentavam uma diminuição mais acentuada que as outras conforme a pressão de operação dos plasmas era acrescida. Dessa forma, seguindo as interpretações feitas anteriormente, a participação de espécies provenientes do monômero EDA se torna mais significativa nos processos de deposição para essas condições. Como foi sugerido que ligações C=C fossem provenientes principalmente da quebra de ligações nas moléculas de C₂H₂, é possível que haja uma diminuição relativa dessas ligações na estrutura dos filmes finos. Isso também concorda com os dados obtidos para a taxa de deposição do processo de polimerização a plasma, pois como observado, os casos onde as pressões de operação dos plasmas eram mais elevadas resultaram em taxas de deposições superiores às obtidas em baixas pressões, indicando assim, que maior número de espécies quimicamente ativas estejam participando dos processos de deposição dos polímeros.

Por fim, os valores obtidos para a absorção integrada de grupos amina, principalmente os referentes a NH₂ *wagging*, sugerem que exista uma concentração elevada desses em

polímeros gerados em potências abaixo de 10 W e que decrescem rapidamente para potências mais elevadas. Isso corrobora as hipóteses levantadas quanto à presença de espécies CN nos plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 . Nos resultados obtidos por OES está claro que a concentração dessas espécies nos plasmas é relativamente baixa para potências abaixo de 10 W e após isso, crescem rapidamente nas descargas, quaisquer que sejam as pressões de operação, portanto, conforme o que foi discutido, plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 ricos em espécies CN são precursores de polímeros com baixas concentrações de grupos amina.

9 CONCLUSÕES

Todos os plasmas produzidos neste trabalho possuíam populações eletrônicas bi-Maxwellianas e a sonda de Langmuir construída foi capaz de medir a temperatura eletrônica aparente de elétrons frios e a temperatura de elétrons quentes dos plasmas gerados em pressões acima de 150 mTorr. Não foi possível determinar o motivo pelo qual o sinal obtido pela sonda se tornava muito baixo em pressões mais baixas, talvez algum efeito na bainha formada na região da sonda seja responsável por esse comportamento. Ainda foi possível determinar a densidade de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 na condição de 200 mTorr de pressão de operação a 20 W de potência aplicada à descarga. A análise dos dados da sonda forneceu um valor para a densidade de plasma de $2,2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ para essa condição. Devido ao fato de todas as descargas terem sido realizadas dentro de uma faixa relativamente pequena de pressões (de 80 a 200 mTorr) e potências (de 5 a 30 W), espera-se, que para as outras condições em que os plasmas foram gerados, a densidade dos plasmas fosse da mesma ordem de grandeza que a obtida. A análise dos dados obtidos ainda indicou que, caso seja utilizada uma fonte de tensão de rampa capaz de fornecer potenciais mais elevados para a ponta da sonda, poderá se analisar plasmas em condições diferentes das quais foram obtidas as temperaturas eletrônicas. Assim parâmetros como, densidade de plasma, temperatura eletrônica de elétrons frios e potencial de plasma, serão mais facilmente extraídos da curva característica. Trabalhos realizados com sondas de Langmuir em plasmas polimerizantes de baixa densidade de energia são raramente encontrados na literatura, pois as sondas geralmente não são capazes de gerar uma boa relação sinal/ruído nessas condições ou a deposição de finas camadas poliméricas impedem que as sondas operem corretamente. Dessa forma, a sonda projetada neste trabalho foi capaz de realizar medidas em condições que dificilmente seriam obtidas com sondas convencionais.

Foi possível produzir polímeros a partir de plasmas dos monômeros dietilenoglicol dimetil-eter, 2-metil-2-oxazolona e da mistura de etilenodiamina com o gás acetileno. Todos os polímeros apresentaram características que são desejáveis para suas aplicações na área da biomedicina.

Os valores obtidos de temperatura eletrônica aparente de elétrons frios dos plasmas de diglime estiveram entre 0,2 e 1,6 eV, apresentando um comportamento crescente em função da potência aplicada, ao passo que a temperatura eletrônica de elétrons quentes esteve entre

4,7 e 2,8 eV, apresentando um comportamento quase que constante em relação à potência aplicada. Os valores obtidos em pressões de operação mais elevadas foram menores do que para pressões mais baixas. A esses comportamentos atribuíram-se as variações do livre caminho médio nos plasmas devido a variações na pressão de operação e também a variações na intensidade do campo elétrico gerado na região dos eletrodos devido a variações na potência fornecida. As espécies observadas através da espectroscopia ótica de emissão no método actinométrico foram CH, CO e H α . Um comportamento crescente de todas as intensidades relativas foi observado em função da potência aplicada aos plasmas, o que foi associado ao aumento da temperatura eletrônica aparente dos elétrons frios quando se variava o mesmo parâmetro. A relação da intensidade relativa dessas espécies com a pressão de operação ocorreu de forma inversa, onde geralmente se observava um decréscimo em função da pressão. Além disso, foi observado que as espécies CO apresentaram variações mais acentuadas quando os parâmetros aplicados aos plasmas eram alterados.

Os polímeros gerados a partir de plasmas de diglime possuíam superfícies hidrofílicas e o comportamento do ângulo de contato com a água ocorreu de forma crescente em função das variações na potência aplicada aos plasmas onde foram produzidos os filmes finos. Valores mais elevados de ângulo de contato foram obtidos para polímeros gerados em baixas potências. A razão pela qual esse comportamento foi observado está relacionada à mobilidade nas cadeias poliméricas, que depende do grau de entrelaçamento nas estruturas dos polímeros e que está relacionado ao nível de fragmentação das moléculas do monômero. Plasmas gerados em altas potências e baixas pressões possuíam um nível mais elevado de fragmentação, gerando assim polímeros com cadeias mais entrelaçadas, o que acabava por diminuir a energia de superfície dos mesmos, aumentando assim o ângulo de contato. A análise dos valores obtidos para a rugosidade das superfícies sugeriu que processos de ablação dos filmes em crescimento estavam se intensificando em potências mais elevadas, e que espécies de alta massa molecular poderiam ser formadas em condições de pressão mais elevadas. Valores de rugosidade mais elevados, obtidos em polímeros gerados em altas pressões, concordaram com o aumento dos valores de ângulo de contato em função do mesmo parâmetro. A taxa de deposição dos polímeros esteve entre 0,6 e 2,5 nm/min e também apresentou um comportamento crescente em função da potência aplicada e da pressão de operação. A isso, foi relacionado o aumento do número de espécies quimicamente ativas no meio plasma, como observado pela técnica actinométrica. O fato de se observar um comportamento crescente em função da potência aplicada indicou que mesmo que processos

de ablação estivessem se intensificando nessas condições, o processo de deposição ainda era predominante. A análise dos polímeros por espectroscopia infravermelha indicou que todos os filmes possuíam os mesmos tipos de ligação. Entretanto, a proporção entre as ligações C-O e C-H diminuiu em função da potência aplicada aos plasmas e aumentou para pressões mais altas. Esse comportamento foi relacionado aos processos de ablação dos filmes em crescimento, que foi sugerido através das outras técnicas de caracterização dos polímeros. Além disso, variações mais sensíveis da espécie CO nos plasmas indicaram que essas foram as responsáveis por processos nos quais grupos voláteis eram formados no interior da câmara do reator, diminuindo assim a concentração de ligações C-O nos filmes.

O comportamento da temperatura eletrônica de plasmas de 2-metil-2-oxazolina foi semelhante aos dos plasmas de diglime, porém, com variações menos sensíveis aos parâmetros aplicados aos plasmas para o caso dos elétrons de baixa energia e mais sensíveis a variações na pressão de operação para a população eletrônica de alta energia. Os valores obtidos através da técnica de sonda de Langmuir foram os mais baixos em comparação à temperatura eletrônica aparente de elétrons frios dos plasmas dos outros monômero, se situando numa faixa entre 0,2 e 0,4 eV. Isso sugeriu que, além dos processos de fragmentação, excitação e ionização, os processos de abertura dos anéis de oxazolina e rearranjo das ligações na molécula do monômero, estavam consumindo a energia dos elétrons de forma que a energia média da população eletrônica de baixa energia nos plasmas de 2-metil-2-oxazolina fosse menor que a dos plasmas dos outros monômeros. Essa hipótese foi corroborada pelos dados obtidos através da técnica actinométrica, onde o comportamento crescente, em função da potência aplicada, de espécies CO e CN nos plasmas, evidenciou a eficiência do processo a plasma em realizar a abertura e fragmentação das moléculas do monômero. O comportamento crescente das intensidades relativas das espécies nos plasmas em função da pressão de operação foi relacionado ao fato de que, em condições de pressões mais elevadas, aumenta-se a densidade de moléculas do monômero na câmara do reator, e como as temperaturas eletrônicas aparente de elétrons frios dos plasmas eram muito semelhantes aos casos de pressões mais baixas, a probabilidade de que os processos de plasma ocorressem era maior, além de que uma diminuição da temperatura eletrônica de elétrons quentes pode fazer com que esses priorizem processos de dissociação direta das moléculas do monômero.

Foi observado nos resultados obtidos através de medidas de ângulo de contato e energia de superfície, que os filmes produzidos a plasmas de 2-metil-2-oxazolina possuíam

características de molhabilidade praticamente constantes em função das condições em que foram produzidos. Além disso, os valores de ângulo de contato estiveram todos próximos de 10° , ou seja, os filmes possuíam um forte caráter hidrofílico, sugerindo que uma alta concentração de grupos polares estivesse presente nas superfícies. Também não foram observadas variações significativas na rugosidade média dos filmes, concordando com os dados obtidos pela técnica goniométrica e apontando que as características dos filmes eram muito semelhantes independentemente das condições de deposição. A taxa de deposição dos filmes aumentou tanto em função da potência aplicada quanto em função da pressão de operação, apresentando valores entre 1,7 e 13,0 nm/min. Isso estava relacionado aos dados obtidos através da técnica actinométrica, onde os resultados evidenciaram que as densidades das espécies nos plasmas aumentaram em função dos dois parâmetros. Dessa forma, com um número maior de espécies quimicamente ativas e a intensificação nos processos de abertura dos anéis de oxazolina, os processos de deposição foram intensificados. Os valores elevados de taxa de deposição (em relação aos obtidos para o caso do diglime) também apontaram que as espécies nos plasmas, observadas pela técnica actinométrica, não produziam, de forma efetiva, processos de ablação dos polímeros em crescimento. Todos os polímeros apresentaram os mesmos tipos de ligações, observadas através da espectroscopia infravermelha. A concentração relativa das ligações se mostrou praticamente constante, exceto para o caso de absorções referentes a anéis fechados de oxazolina na estrutura dos polímeros, que com o aumento da potência aplicada e da pressão de operação, diminuía, corroborando as hipóteses levantadas pelas outras caracterizações dos filmes finos e pelas observações das espécies e temperaturas eletrônicas nos plasmas. Ainda foi observada uma alta concentração de grupos polares amidas e aminas nos filmes, o que concordou com os valores obtidos para o ângulo de contato, além de que diversas ligações contendo átomos de oxigênio foram observadas, sugerindo que as espécies CO nos plasmas participaram mais significativamente dos processos de deposição do que de ablação, como sugerido pelos dados obtidos através de medidas de taxa de deposição.

Os valores obtidos de temperatura eletrônica aparente de elétrons frios para os plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , estiveram entre 0,4 e 1,3 eV, ao passo que a população de elétrons quentes apresentou valores de temperatura muito próximos, independente dos parâmetros operacionais dos plasmas, ficando entre 8,2 e 8,0 eV. Foi observado um comportamento crescente da temperatura eletrônica aparente de elétrons frios em função da potência. A interpretação feita para os plasmas dos outros monômeros também foi aplicada a esses. A

relação com a pressão de operação não pôde ser explicada unicamente devido à variação do livre caminho médio, contudo, o comportamento de espécies CN nos plasmas, observadas pela técnica actionométrica, indicou que houve uma relação direta com as variações na temperatura eletrônica aparente de elétrons frios e a produção de tais espécies. Em geral, foi observado que a intensidade relativa das espécies nos plasmas tendia a aumentar em função da potência ao passo que diminuía com relação à pressão. As mesmas conclusões realizadas sobre o comportamento das espécies em plasmas de diglime são aplicadas para esse caso. As espécies CN apresentaram um crescimento mais acentuado com a potência, em comparação às espécies CH e NH, indicando que nessas condições, a temperatura eletrônica dos plasmas favoreceu a fragmentação das moléculas de EDA através da quebra das ligações entre os átomos de carbono.

Houve um aumento do ângulo de contato dos filmes finos produzidos a partir de plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 em função da potência e a isso foi relacionado o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas e a quantidade de grupos nitrogenados nas superfícies dos polímeros. Mesmo com o aumento dos valores de ângulo de contato em filmes produzidos em potências mais elevadas, todos os filmes apresentaram caráter hidrofílico. A dependência da rugosidade média dos filmes com os parâmetros aplicados aos plasmas foi semelhante com a obtida para os polímeros produzidos em plasmas de diglime, de forma que as mesmas interpretações foram feitas. Entretanto, nesse caso, as espécies associadas aos processos de ablação foram as de CN. A taxa de deposição apresentou comportamentos crescentes tanto em função da potência quanto da pressão, com valores entre 1,5 e 15,0 nm/min. A relação entre esses comportamentos e o aumento de espécies quimicamente ativas nos plasmas é semelhante à realizada para os plasmas de diglime e 2-metil-2-oxazolina. O aumento da taxa de deposição em função da potência aplicada aponta que mesmo que processos de ablação ocorressem durante a polimerização, os processos de deposição ainda eram predominantes para condições de potência mais elevadas. A proporção entre espécies CN e outras espécies nos plasmas foi menor para os casos onde as pressões de operação eram mais elevadas, evidenciando assim, através do comportamento da taxa de deposição em relação à pressão de operação, que estas eram as responsáveis pelos processos de ablação. As ligações observadas pela espectroscopia infravermelha estiveram presentes em todos os filmes produzidos a plasmas da mistura de EDA e C_2H_2 , sugerindo que estes possuíssem estruturas muito semelhantes. A observação de pequenos deslocamentos na posição de algumas bandas de absorção indicou que houve, mesmo que muito pouco, o processo de oxidação dos

polímeros pelo contato com o ar ambiente. A relação entre grupos amina, tanto primárias quanto secundárias, e ligações C=C tendia a diminuir em filmes produzidos em altas potências ao passo que ligações C-H aumentavam. Esse comportamento foi relacionado à quantidade de espécies CN nos plasmas, capazes de produzir produtos voláteis, de forma que o aumento destas nas descargas diminuiu a quantidade de grupos nitrogenados nos filmes, fazendo com que espécies provenientes de moléculas de C₂H₂ desempenhassem um papel mais significativo nos processos de deposição. Portanto, foi constatado que plasmas da mistura de EDA e C₂H₂ ricos em espécies CN, produzem polímeros com baixas concentrações de grupos amina. Essa característica também explica os resultados obtidos para o ângulo de contato dos filmes. Assim, foi possível produzir filmes finos, ricos em grupos amina (mesmo que diminuindo em função da potência ainda eram grupos predominantes), com baixa solubilidade.

Por fim, conclui-se que a abordagem empregada neste trabalho é capaz de ser aplicada numa ampla gama de plasmas polimerizantes, pois os resultados obtidos através das técnicas utilizadas são complementares, de forma que alguns processos a plasma podem ser esclarecidos e as características dos filmes finos podem ser atribuídas ao meio em que são produzidos. O processo ainda permite que novos materiais sejam produzidos com diferentes combinações de características, ampliando ainda mais suas possíveis aplicações.

TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, são indicados:

- Investigação dos plasmas de diglime, 2-metil-2-oxazolina e da mistura de etilenodiamina com o gás acetileno com diferentes diagnósticos, como espectrometria de massa e espectroscopia de absorção a laser.
- Caracterização dos plasmas com a sonda de Langmuir para pressões e potências mais elevadas a fim de se obter uma visão geral do comportamento da temperatura eletrônica dos plasmas em função da variação destes parâmetros. Emprego de uma fonte de tensão de rampa com valores de tensão mais elevados para que outros parâmetros dos plasmas possam ser analisados, como densidade e potencial de plasma.
- Investigação do comportamento dos plasmas em função de outros parâmetros, como variação entre a distância dos eletrodos e tempo de residência dos monômeros na câmara do reator.
- Caracterização dos polímeros depositados em diferentes regiões do reator, como por exemplo, no eletrodo ligado à fonte de alimentação.
- Estudo da composição química dos polímeros através da técnica XPS
- Estudo do processo de envelhecimento dos polímeros gerados a plasmas de todos os monômeros utilizados, através de técnicas de FTIR, AC e ES e XPS.
- Estudo quantitativo da solubilidade dos polímeros em contato com a água.
- Estudo de propriedades biológicas dos filmes finos, como adesão de bactérias, crescimento de células humanas e ancoramento de proteínas nas superfícies dos mesmos.
- Estudo de adesão dos polímeros em substratos feitos dos mesmos materiais utilizados na biomedicina.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A.W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th ed. California: John Wiley & Sons, 1997.
- ALBREAD, R. E.; SHIMPT, W. C. **Plasma surface modification of polymers: Relevance to Adhesion**. New York: Academic Press, 1994.
- AUCIELLO, O.; FLAMM, D. L. **Plasma diagnostics**. San Diego: Academic Press Inc. 1989.
- BARKER, J. **Mass spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- BARTELEGA, J. M. S. T.; KAYAMA, M. E. **Produção e caracterização elétrica de plasma polimerizantes e não-reativos num reator de processamentos de materiais**. 1996. 125f. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 1996.
- BELLAMY, L. J. **The infrared spectrum of complex organic molecules**. New York: Wiley & Sons, 1958.
- BHATT, S. *et al.* Cell resistant peptidomimetic poly (2-ethyl-2-oxazoline) coatings developed by low pressure inductively excited pulsed plasma polymerization for biomedical purpose. **Plasma Process. Polym**, Weinheim, v. 12, p. 519 – 532, 2015.
- BIEDERMAN, H. **Plasma polymer films**. London: Imperial College Press. 2004.
- BIEDERMAN, H. *et al.* Characterization of glow-discharge-treated cellulose acetate membrane surfaces for single-layer enzyme electrode studies. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 81, p. 1341 – 1352, 2000.
- BIEDERMAN, H.; SLAVINSKA, D.; STUNDZIA, V. **Plasma processing of polymers**. London: Kluwer Acad. Publ., 1997.
- BIGANSOLLI, A. R. **Emprego de diagnósticos ópticos e de massa em plasmas de argônio/dietilenoglicoldimetileter e trietilenoglicoldimetileter**. 2001. 143f. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2001.
- BINNIG, G.; QUATE, C. F. Atomic force microscope. **Physical Review Letters**, Maryland, v. 56, n. 9, p. 930 – 933, 1986.
- BITTENCOURT, J. A. **Fundamental of plasma physics**. New York: Springer-Verlag, 2004.
- BONITZ, M. *et al.* **Complex plasmas**. New York: Springer Cham, 2014.
- CAVALLARO, A. A.; MACGREGOR-RAMIASA, M. N.; VASILEV, K. Antibiofouling properties of plasma-deposited oxazoline-based thin films. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, Washington, v. 8, p. 6354 – 6362, 2016.

CHATTERTON, P. A. *et al.* A self-compensating Langmuir probe for use in rf (13.56 MHz) plasma systems. **Vacuum**, Oxford, v. 42, n. 7, p. 489 – 493, 1991.

CHEN, F. F.; CHANG, J. P. **Lectures notes on principles of plasma processing**. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003.

CHEN, F. Langmuir probe diagnostics. In: Mini-Course on Plasma Diagnostics, IEEE-ICOPS meeting, Jeju, Korea, June 5, 2003.

CHOUKOUROV, A. *et al.* Properties of amine-containing coatings prepared by Plasma polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 92, p. 979 – 990, 2003.

COBURN, J. W.; CHEN, M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density. **Journal of Applied Physics**, Maryland, v. 51, p. 3134, 1980.

d'AGOSTINO, R. **Plasma deposition, treatment and etching of polymers**. Boston: Academic Press, 1990.

d'AGOSTINO, R. *et al.* Low-Temperature plasma processing of materials: past, present, and future **Plasma Processes and Polymers**, Weinheim, v. 2, p. 7 – 15, 2005.

DEMIDOV, V. I.; RATYNSKAIA, S. V.; RYPDAL, K. Electric probes for plasmas: The link between theory and instrument. **Review of Scientific Instruments**, Maryland, v. 73, n. 10, p. 3409 – 3439, 2002.

FAUCHAIS, P. **Progress in plasma processing of materials**. London: Begell House, 2001.

GABLER, C. *et al.* Evaluation of osseointegration of titanium alloyed implants modified by plasma polymerization. **International Journal of Molecular Sci**, Basel, v. 15, p. 2454 – 2464, 2014.

GENGENBACH, T. R.; CHATELIER, R. C.; GRIESSER, H. J. Correlation of the nitrogen 1s and oxygen 1s xps binding energies with compositional changes during oxidation of ethylene diamine plasma polymers. **Surface And Interface Analysis**, Hoboken v. 24, p. 611 – 619, 1996.

GODYAK V. A.; PIEJAK, R. B.; ALEXANDROVICH, B. M. Probe diagnostics of non-Maxwellian plasmas. **Journal of Applied Physics**, Maryland v. 73, p. 3657 – 3663, 1993.

GODYAK V. A. Measuring EEDF in gas discharge plasmas. **Plasma-Surface interaction and Processing of Materials**, Dordrecht v. 176, p. 95 – 134, 1993.

GODYAK, V. A.; MEYTLIS, V. P.; STRAUSS, H. R. Tonks-Langmuir problem for a Bi-Maxwellian plasma. **IEEE Transactions on Plasma Science**, New York, v. 23, n. 4, p. 728 – 734, 1995.

GORDON, A. J.; FORD, R. A. **The chemist's companion, a handbook of practical data, techniques and references**. New York: Wiley – Interscience, 1972.

GRIESSER, H. *et al.* Growth of human cells on plasma polymers: putative role of amine and amide groups. **J. Biomater. Sci. Polymer**, London, v. 3, n. 6, p. 531 – 554, 1995.

GUIMARÃES, P. I. C.; MONTEIRO, A. P.; MAZZEI, J. L. Study on cationic polymerization of 2-phenyl-2-oxazolone by dialkyl sulphates. **European Polym. Journal**, Oxford, v. 31, n. 12, p. 1251 – 1254, 1995.

HIPPLER, R. *et al.* **Low temperature plasmas: fundamentals, technologies and techniques**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2008.

HOFFMANN, E. D.; CHARETTE, J.; STROOBANT, V. **Mass spectrometry**. London: John Wiley & Sons, 2000.

HUNDDLESTONE, R. H.; LEONARD, S. L. **Plasma diagnostic techniques**. New York: Acad. Press, 1965. 3, 69-112p.

INAGAKI, N. **Plasma surface modification and plasma polymerization**. New York, CRC Press, 1996.

JARVIS, K. L.; MAJEWSKI, P. Optimization of plasma polymerized ethylenediamine film chemistry on quartz particles. **Plasma Process. Polym**, Weinheim, v. 10, p. 619 – 626, 2013.

JOHNSTON, E. E.; RATNER, B. D. **Surface modification of polymeric biomaterials**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1996.

KIM, J. *et al.* Protein immobilization on plasma-polymerized ethylenediamine-coated glass slides. **Analytical Biochemistry**, Cambridge, v. 313, p. 41 – 45, 2003.

KIM, J. *et al.* Quantitative analysis of surface amine groups on plasma-polymerized ethylenediamine films using UV–visible spectroscopy compared to chemical derivatization with FT-IR spectroscopy, XPS and TOF-SIMS. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, p. 4112 – 4118, 2007.

KONRADI, R. *et al.* Poly-2-methyl-2-oxazoline: a peptide-like polymer for Protein-repellent surfaces. **Langmuir**, Washington, v. 24, p. 613 – 616, 2008.

KOSTOV, K. G. *et al.* Treatment of PET and PU polymers by atmospheric pressure plasma generated in dielectric barrier discharge in air. **Surface and Coatings Technology**, Amsterdam, v. 204, p. 3064 – 3068, 2010.

LACKNER, M. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries – a review. **Reviews in Chemical Engineering**, Berlin, v. 23, n. 2, p. 65 – 147, 2007.

LANFORD, W. A.; RAND, M. J. The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride. **Journal of Applied Physics**, Maryland, v. 49, p. 2473 – 2477, 1978.

LE DÛ, G. *et al.* RF plasma-polymerization of acetylene: correlation between plasma diagnostics and deposit characteristics. **Surface & Coatings Technology**, Amsterdam, v. 201, p. 5815 – 5821, 2007.

LEE, T. A. **A beginner's guide to mass spectrometry interpretation**. New York: John Wiley & Sons, 2003.

LEE, W. G.; KANG, S. W. Highly selective polymer electrolyte membranes consisting of poly(2-ethyl-2-oxazoline) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ for SF_6 separation. **Sci. Rep.**, London, v. 6, p. 20430, 2016

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of plasma discharges and materials processing**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

LOCHTE-HOLTGREVEN, W. **Plasma diagnostics**. Woodbury: American Institute of Physics, 1995.

MACGREGOR, M. *et al.* Preserving the reactivity of coatings plasma deposited from oxazoline precursors – an in depth study. **Plasm. Proces. and Polym.**, Weinheim, v. 16, n. 2, p. 1- 12, 2019.

MACGREGOR, M; VASILEV, K. Perspective on plasma polymers for applied biomaterials nanoengineering and the recent rise of oxazolines. **Materials**, Basel, v. 12, p. 191, 2019.

MAGONOV, S. N.; WHANGBO, M. H. **Surface analysis with STM and AFM**. New York: VCH Publishers Inc, 1997.

MARINS, N. M. S.; RANGEL, E. C. **Efeito da incorporação de flúor nas propriedades de superfície de filmes de a-C-H**. 2010. 141f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

MARTINS, C. *et al.* Antimicrobial activity of new green-functionalized oxazoline-based oligomers against clinical isolates. **SpringerPlus**, Zürich, v. 4, p. 382, 2015.

McKENZIE, D. R. *et al.* Analysis of films prepared by plasmas polymerization of acetylene in a D.C. magnetron. **Thin Solid Films**, Zürich, v. 108, p. 247 – 256, 1983.

MONTASER, A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry**. New York: Wiley-VCH, 1998.

MOREIRA JÚNIOR, P. W. P. **Caracterização de plasmas a partir do monômero digime através da espectrometria de massa: deposição polimérica**. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

MORITA, S. *et al.* **Noncontact atomic force microscopy**. New York: Springer Cham, 2015.

MOTA, R. P. **Estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais e ópticas de filmes poliméricos preparados em plasmas de C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{-SF}_6$ e hexametildisiloxano**. 1992. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

NAKANISHI, K.; MUGURUMA, H.; KARUBE, I. A novel method of immobilizing antibodies on a quartz crystal microbalance using plasma-polymerized films for immunosensors. **Anal. Chem**, Washington, v. 68, p. 1695 – 1700, 1996.

NIRANJANMURTHI, L.; PARK, C.; LIM, K. T. Synthesis and characterization of graphene oxide/poly (2-ethyl-2-oxazoline) composites. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, London, v. 564, n. 1, p. 206 – 212, 2012.

OCHKIN, V. N. **Spectroscopy of low temperature plasma**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2009.

PADDOCK, S. W. Principles and practices of laser scanning confocal microscopy. **Molecular biotechnology**, Totowa, v. 16, p. 127 – 149, 2000.

PANDIYARAJ, N. *et al.* Adhesive properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma. **Vacuum**, Oxford, v.83, n. 2, p. 332 – 339, 2009.

PAWLEY, J. B. Fundamental Limits in Confocal Microscopy. In: Pawley J. (eds) **Handbook of biological confocal microscopy**. Boston: Springer, 2006.

PESSOA, R. S. **Estudos de plasmas fluorados aplicados em corrosão de silício usando simulação de modelo global e diagnósticos experimentais**. 2009. 229f. Tese de Doutorado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

POPELKA, A. *et al.* Surface modification of low-density polyethylene with poly(2-ethyl-2-oxazoline) using a low-pressure plasma treatment. **Vacuum**, Oxford, v. 100, p. 53 – 56, 2014.

RAMÉ-HART. **Glossary of surface science terms**, 2014. Disponível em: www.ramehart.com/glossary/html. Acesso em 14 jan. 2015.

RAMIASA, M. N. *et al.* Plasma polymerised polyoxazoline thin films for biomedical applications. **Chem Commun**, London, v. 51, p. 4279 – 4282, 2015.

RAMIASA, M. N.; CAVALLARO, A. A.; VASILEV, K.. Properties and reactivity of polyoxazoline plasma polymer films. **Journal of Materials Chemistry B**, London v. 3, p. 6327 – 6337, 2015.

RATNER, B. D. New ideas in biomaterials science - a path to engineered biomaterials. **J. Biom. Mat. Research**, Hoboken, v. 27, p. 837 – 850, 1993.

RYSSY, J. *et al.* Chemical and physical processes in the retention of functional groups in plasma polymers studied by plasma phase mass spectroscopy. **Phys. Chem. Chem. Phys**, London, v. 18, p. 4496 – 4504, 2016

ROBINSON, J. P. Chapter 4 Principles of confocal microscopy. **Methods in Cell Biology**, Cambridge, v. 63 (A), p. 89 – 106, 2001.

RÖPCKE, J. *et al.* On improved understanding of plasma-chemical processes in complex low-temperature plasmas. **The European Physical Journal D**, Heidelberg, p. 72 – 87, 2018.

ROSSEGGER, E.; SCHENK, V.; WIESBROCK, F. Design strategies for functionalized poly(2-oxazoline)s and derived materials. **Polymers**, Basel, v. 5, p. 956 – 1011, 2013.

RUIZ, J. C. *et al.* Fabrication and characterisation of amine-rich organic thin films: focus on stability. **Plasma Process. Polym**, Weinheim v. 7, p. 737 – 753, 2010.

SABATINI, A.; CALIFANO, S. Infra-red spectra in polarized light of ethylenediamine and ethylenediamine-d₄. **Spectrochimica Acta**, Belfast, v. 16, p. 677 – 688, 1960.

SCANLAN, J. V. **Langmuir probe measurements in 13.56MHz discharges**. 1991. PhD Thesis - School of Physical Sciences, Dublin City University, Dublin, 1991.

SHARD, A. G. *et al.* A NEXAFS examination of unsaturation in plasma polymers of allylamine and propylamine. **J. Phys. Chem. B**, Washington, v. 108, p. 12472 – 12480, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3^a ed. New York: Wiley & Sons, 1979.

SPIRIDON, M. C. *et al.* 2-Oxazoline based photo-responsive azo-polymers. Synthesis, characterization and isomerization kinetics. **European Polymer Journal**, London, v. 49, p. 452 – 463, 2013.

SUGAWARA, M. **Plasma etching fundamentals and applications**. Oxford University Press, 1998.

TEIXEIRA, A. P. G. C.; HONDA, R. Y. **Caracterização topográfica e estrutural de filmes poliméricos provenientes de acetileno (C₂H₂) depositados a plasma sobre substratos lisos e rugosos**. 2003. 71f. Dissertação (Mestrado em Física) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2003.

TESTRICH, H. *et al.* Aging effects of plasma polymerized ethylenediamine (PPEDA) thin films on cell-adhesive implant coatings. **Mat. Sci. and Eng. C**, Amsterdam, v. 33, p. 3875 – 3880, 2013.

THORNTON, J. A. Plasma-assisted deposition processes: theory, mechanisms and applications. **Thin Solid Films**, Zürich, v. 107, p. 3 – 19, 1983.

VANDERMASS, J. M. **Basic infrared spectroscopy**. London: Heyden-Sadtler, 1970.

WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics**. Cleveland: CRC Press Inc., 1975.

WILLIAMS, D. H.; FLEMING I. **Spectroscopy methods in organic laboratory techniques: a contemporary approach**. Philadelphia: Saunders College, 1982.

XIANG, L. N. *et al.* The preparation of a novel polydopamine-graft-poly(2-methyl-2-oxazoline) protein-resistant coating and its applications in protein separation. **Chinese chemical letters**, Beijing, v. 24, p. 597 – 600, 2013.

XU, J.; GLEASON, K. K. Conformal, amine-functionalized thin films by initiated chemical vapor deposition (iCVD) for hydrolytically stable microfluidic devices. **Chem. Mater**, Washington, v. 22, p. 1732 – 1738, 2010.

YAMAN, N. *et al.* Plasma treatment of polypropylene fabric for improved dyeability with soluble textile dyestuff. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 255, p. 6764 – 6770, 2009.

YASUDA, H. Glow discharge polymerization. In: VOSSEN, J. L.; KERN, W. **Thin film processes**. New York: Academic Press, cap. IV-2, p 361 – 396, 1978.

YASUDA, H. **Plasma polymerization**. New York: Academic Press, 1985.

ZANINI, S. *et al.* Plasma polymerized 2-ethyl-2-oxazoline: chemical characterization and study of the reactivity towards different chemical groups. **Materials & Design**, London v. 108, p. 791 – 800, 2016.

ZANINI, S. *et al.* Pulsed plasma-polymerized 2-isopropenyl-2-oxazoline coatings: chemical characterization and reactivity studies. **Surf. Coat. Technol**, Amsterdam, v. 334, p. 173 – 181, 2018.