

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

MILENA KOWALCZUK MANOSSO AMORIM

TRATAMENTOS A PLASMA PARA A MODIFICAÇÃO DE
POLÍMEROS CONVENCIONAIS E POLÍMEROS
DEPOSITADOS A PLASMA

SOROCABA - SP

2018

MILENA KOWALCZUK MANOSSO AMORIM

TRATAMENTOS A PLASMA PARA A MODIFICAÇÃO DE
POLÍMEROS CONVENCIONAIS E POLÍMEROS
DEPOSITADOS A PLASMA

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Steven Frederick Durrant

SOROCABA – SP

2018

Amorim, Milena Kowalczuk Manosso.

Tratamentos a plasma para a modificação de polímeros convencionais e polímeros depositados a plasma / Milena Kowalczuk Manosso Amorim, 2018
93 f. : il.

Orientador: Steven Frederick Durrant

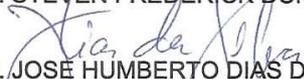
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2018

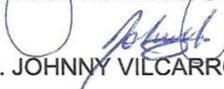
1. Tratamento a plasma. 2. Polímeros. 3. Filmes finos. 4. Hidrofóbica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de MILENA KOWALCZUK MANOSSO AMORIM, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de julho do ano de 2018, às 10:00 horas, no(a) Auditório da Unesp - Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/ Bauru, Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ do(a) Departamento de Física, Química e Matemática / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de MILENA KOWALCZUK MANOSSO AMORIM, intitulada **Tratamentos a Plasma para a Modificação de Polímeros Convencionais e Polímeros Depositados a Plasma**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. STEVEN FREDERICK DURRANT


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. JOHNNY VILCARROMERO LOPEZ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu marido Danilo, pelo inenarrável apoio durante o desenvolvimento deste curso, sendo paciente, amoroso e forte ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, POSMAT, pela oportunidade de realização do Mestrado.

Ao professor Dr. Steven Frederick Durrant, por dividir seus conhecimentos e permitir que eu fosse beneficiada com o seu talento, indicando os caminhos a serem seguidos e apoiando nos momentos difíceis.

À professora Dr^a. Rita de Cássia Cipriano Rangel pela amizade, apoio e precioso e generoso acolhimento durante a realização do curso.

À professora Dr^a. Elidiane Cipriano Rangel e ao professor Dr. Nilson Cristino da Cruz por disponibilizarem sua amizade e seu tempo, bem como providencial e generoso acolhimento.

Ao professor Richard Landers, pela realização das análises de XPS e por disponibilizar instruções e ajuda necessárias.

Aos todos os professores do LaPtec, pelo apoio durante o curso de Mestrado.

Aos colegas do LaPtec, por oferecerem seu tempo para ajudar durante o desenvolvimento deste trabalho, em especial Rafael Gustavo Turri por guiar-me nos primeiros passos, Rafael Parra Ribeiro pelo constante esforço em contribuir construtivamente e Tamires do Espírito Santo Araújo pela amizade nos momentos de desafio.

Agradeço à FAPESP pelo apoio ao LaPtec e à CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado.

RESUMO

Este trabalho investiga os efeitos de tratamento a plasma frio em polímeros convencionais, polipropileno e poliestireno, e em filme amorfo do tipo a-C-H, produzido através de Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (PECVD). Após etapas preliminares de escolha de gás e tempo a serem utilizados, as amostras foram tratadas em plasma de hexafluoreto de enxofre (SF₆) em cinco diferentes potências e cinco diferentes pressões, totalizando 25 condições para cada substrato. As superfícies foram caracterizadas por goniometria, perfilometria, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS). Assim, foram examinados ângulo de contato, rugosidade, estrutura química, morfologia, composição química e composição química da superfície, respectivamente. O tratamento com SF₆ aumenta a característica hidrofóbica dos três materiais, possivelmente devido à incorporação de flúor nas superfícies. A combinação de potência e pressão que promoveu aumento mais significativo em Θ variou para cada material: 80 W e 80 mTorr para o filme amorfo, aumentando de 60,6° para 111,1° nestas condições, 20 W e 40 mTorr para o polipropileno, aumentando de 81,8° para 119° e 100 W e 60 mTorr para o poliestireno, aumentando de 74° para 95°. As análises por XPS indicaram a presença de flúor após os tratamentos com plasmas de SF₆, mostrando um aumento da razão F/C de 0 para todas as amostras não tratadas para 0,03 para o filme amorfo tratado, 0,14 para o polipropileno tratado, e 0,60 para o poliestireno tratado.

Palavras-chaves: Tratamento a plasma; Polímeros; Filmes finos; Hidrofóbica.

ABSTRACT

The present work investigates the effects of plasma treatment on conventional polymers, polypropylene and polystyrene, and on amorphous hydrogenated carbon, a-C-H, obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, (PECVD). After preliminary studies to establish the plasma gas and treatment times, samples were treated in sulphur hexafluoride (SF_6) plasmas at five different powers and five different pressures. Surfaces were characterized by goniometry, profilometry, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Thus, contact angle, roughness, chemical structure, morphology, chemical composition and surface chemical composition were examined. Results show that SF_6 treatments increase the hydrophobicity of the three substrates, possibly due to the surface incorporation of fluorine. The power and pressure combinations that caused the greatest improvements in Θ were as follows: 80 W and 80 mTorr for the amorphous film, resulting in an increase from 60.6° to 111.11° ; 20 W and 40 mTorr for polypropylene, resulting in an increase from $81,8^\circ$ to 119° ; 100 W and 60 mTorr for polystyrene, resulting in an increase from 74° to 95° . The presence of fluorine following the SF_6 plasma treatments was confirmed by the XPS analyses, which showed that F/C increased from 0 for all the untreated samples to 0,03 on treated amorphous films, to 0,14 on treated polypropylene, and to 0,60 on treated polystyrene.

Key words: Plasma treatment; Polymers; Thin films; Hydrophobic.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Plasma	16
3.1.1 Plasmas Frios.....	17
3.1.2 Comportamento Coletivo do Plasma.....	18
3.1.3 Blindagem de Debye	20
3.1.4 Colisões em um Plasma.....	21
3.1.5 Bainha do Plasma	21
3.1.6 Geração de Plasma Frio.....	22
3.1.6.1 Plasmas Gerados por Fontes de Radiofrequência.....	22
3.2 Deposição a Plasma de Filmes Finos	24
3.2.1 Mecanismos de Crescimento em PECVD	25
3.2.2 Parâmetros de Processo do Plasma	25
3.3 Tratamentos Superficiais em Polímeros.....	26
3.3.1 Superfícies	26
3.3.2 Interações entre Plasma e Superfície	29
3.3.3 Mecanismos de Interação Entre Plasma e Superfícies Poliméricas.....	31
3.3.3.1 Etching	32
3.3.3.2 Sputtering	33
3.3.3.3 Reações de Implantação.....	34
3.3.3.3.1 Funcionalização com Oxigênio.....	36
3.3.3.3.2 Funcionalização com Cloro	36
3.3.3.3.3 Funcionalização com Flúor.....	36
3.4 Técnicas de Caracterização	37
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
3.4.2 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS).....	39
3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	40
3.4.4 Goniometria: Medição do Ângulo de Contato Usando a Gota Sésil	42
3.4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	43
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
4.1 Substratos	45
4.2 Definição do gás a ser utilizado e tempo de tratamento.....	47
4.2.1 Primeira Etapa: Definição do Gás a Ser Utilizado nos Tratamentos	47
4.2.2 Segunda Etapa: Definição do Tempo de Tratamento	48
4.2.3 Terceira etapa: Tratamentos dos Substratos	48

5 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS TRATADOS.....	48
5.1 Obtenção dos Espectros de Infravermelho dos Filmes a-C-H.....	49
5.2 Determinação do Ângulo de Contato	49
5.3 Determinação da Rugosidade Superficial	49
5.4 Obtenção de Micrografias e Análise de EDS	50
5.5 Composição Química Superficial	50
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
6.1 Seleção do Gás a Ser Utilizado nos Tratamentos.....	51
6.2 Definição do Tempo de Tratamento	54
6.3 Tratamentos a Plasma Variando Potência e Pressão	55
6.3.1 Ângulo de Contato em Função da Pressão, Para Diferentes Potências	56
6.3.2 Ângulo de Contato em Função da Potência, para Diferentes Pressões.....	60
6.4 Análise estatística	64
6.5 Espectros de Infravermelho.....	66
6.6 Rugosidade Média	69
6.7 Resultados das Análises de EDS.....	73
6.8 Envelhecimento.....	76
6.9 Micrografias da Superfície.....	78
6.10 Análises de XPS.....	79
6.11 Investigação do efeito de vizinhança nas amostras tratadas	82
7 CONCLUSÕES e sugestões para trabalhos futuros	86
8 REFERÊNCIAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Movimento browniano de partículas, e (b) comportamento coletivo de partículas em um plasma.	18
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura de um fluorpolímero.....	25
Figura 3 - Representação de defeitos estruturais que podem ocorrer na superfície de materiais cristalinos.....	28
Figura 4 - Partículas no plasma interagindo com uma superfície.....	31
Figura 5 - Mecanismo de etching: (a) espécie reativa atinge a superfície, (b) ligação química entre espécie e material e (c) perda de massa através da formação de um composto volátil.....	33
Figura 6 - Zona de interação entre o feixe de elétrons e a amostra em uma análise de MEV.	39
Figura 7 - Modos de vibração molecular.	41
Figura 8 - Diferentes modos e vibração para uma molécula.	41
Figura 9 - Ângulo de contato	43
Figura 10 - Processo de foto emissão na análise de XPS	44
Figura 11 - Sistema para deposição dos substratos de filme do tipo a-C-H.....	46
Figura 12 - Amostras dos três diferentes substratos posicionas no eletrodo inferior do reator.....	47
Figura 13 - Resultados de ângulo de contato dos substratos após tratamento com diversos gases (Ar, N ₂ , O ₂ e SF ₆) e sem tratamento (ST): (a) filme do tipo a-C-H, (b) polipropileno e (c) poliestireno.....	52
Figura 14 - Ângulo de contato dos substratos de filme do tipo a-C-H (FA), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), tratados com plasma de SF ₆ em diferentes tempos	55

Figura 15 - Ângulo de contato para substratos de filme do tipo a-C-H (FA), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), variando a pressão	58
Figura 16 - Estrutura Química do Poliestireno.....	60
Figura 17 - Ângulo de contato para substratos de filme do tipo a-C-H (FA), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), variando a potência	62
Figura 18 - <i>Box plot</i> para os valores de ângulo de contato obtidos nos tratamentos a plasma, organizados segundo a pressão utilizada.....	65
Figura 19 - <i>Box plot</i> para os valores de ângulo de contato obtidos nos tratamentos a plasma, organizados segundo a potência utilizada.....	65
Figura 20 - <i>Box plot</i> para os valores de ângulo de contato obtidos nos tratamentos a plasma, organizados segundo o substrato.....	66
Figura 21 - Espectros de FTIR para filmes de tipo a-C-H tratados a diferentes potências, variando a pressão: (a) tratado a 20mTorr, (b) tratado a 40mTorr, (c) tratado a 60mTorr, (d) tratado a 80mTorr e (e) tratado a 100mTorr.....	68
Figura 22 - Ângulo de contato e rugosidade média dos substratos de filme do tipo a-C-H, tratados a diferentes pressões em função da potência: (a) tratado a 20mTorr, (b) tratado a 40mTorr, (c) tratado a 60mTorr, (d) tratado a 80mTorr e (e) tratado a 100mTorr.....	70
Figura 23 - Ângulo de contato e rugosidade média dos substratos de polipropileno, tratados a diferentes pressões em função da potência: (a) tratado a 20mTorr, (b) tratado a 40mTorr, (c) tratado a 60mTorr, (d) tratado a 80mTorr e (e) tratado a 100mTorr.....	71
Figura 24 - Ângulo de contato e rugosidade média dos substratos de poliestireno, tratados a diferentes pressões em função da potência: tratado a 20mTorr, (b) tratado a 40mTorr, (c) tratado a 60mTorr, (d) tratado a 80mTorr e (e) tratado a 100mTorr. .	72

Figura 25 - Elementos encontrados nas análises de EDS dos substratos: (a) filme do tipo a-C-H tratados a 40 W em função da pressão, (b) polipropileno tratados a 40 mTorr em função da potência e (c) poliestireno tratados a 60 W em função da pressão.	75
Figura 26 - Ângulo de contato medido após dez dias da realização do tratamento. .	77
Figura 27 – Micrografias de MEV da superfície de substratos.	78
Figura 28 - Comparação entre as modificações obtidas no ângulo de contato do poliestireno para a condição de tratamento original, de 20 W e 100 mTorr, e as vizinhanças investigadas.....	84
Figura 29 - Comparação entre as modificações obtidas no ângulo de contato do polipropileno para a condição de tratamento original, de 40 W e 20 mTorr, e as vizinhanças investigadas.....	84

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos têm ampliado cada vez mais sua área de alcance em aplicações de alta tecnologia. O tratamento a plasma desses materiais tem papel importante na adequação de suas propriedades superficiais às necessidades de interface, afim de melhorar as aplicações já bem estabelecidas e abrir caminho para novos desenvolvimentos.

A versatilidade de projetar parâmetros de fabricação de maneira a resultar em propriedades desejadas, e a possibilidade de alterar quimicamente sua superfície para melhorar características de interface torna essa classe de materiais atraente para diversas aplicações nobres como na área biomédica (IMANISHI, 1994). Entretanto, nem sempre as propriedades físicas e químicas da superfície atendem às necessidades de interface com o meio onde deve ser aplicada. O tratamento de polímeros a plasma vem sendo utilizado para aumentar a capacidade de adesão celular (JIN SEO *et al.*, 2013), criar micro padrões em regiões muito específicas do substrato a fim de induzir o crescimento celular de maneira ordenada (SCHRÖDER *et al.*, 2002), aumentar a biocompatibilidade de enxertos vasculares (SOLOUK *et al.*, 2011).

Na indústria aeroespacial os polímeros reforçados com fibra de carbono são responsáveis por uma parte cada vez maior dos materiais que compõe as aeronaves (PIMENTA e PINHO, 2011). O descarte adequado desses componentes ao final de sua vida útil representa um desafio, e a eficiência da reciclagem dos polímeros reforçados com fibra de carbono pode ser melhorada através de tratamento a plasma das fibras (JIANG *et al.*, 2009, XIE *et al.*, 2011, LEE *et al.*, 2015).

Polímeros comerciais também podem ser tratados com a finalidade de alterar suas propriedades superficiais (PEYROUX *et al.*, 2014), tornar componentes

poliméricos de microeletrônicos menos suscetíveis à umidade (LU e PETRICH, 1992) ou tornar embalagens alimentícias resistentes à proliferação de bactérias (THEAPSAK *et al.*, 2012).

Tratamentos a plasma de SF₆ tem mostrado eficiência na esterilização de polímeros como PET, PVC e PE (MRAD *et al.*, 2013), no aumento da resistência química de elastômeros termoplásticos, muito utilizados na indústria automotiva (RESENDE *et al.*, 2017) e também para aumentar a característica hidrofóbica de polímeros a base de amido, aumentando as possibilidades de suas aplicações e de melhorias na resistência mecânica (HAN *et al.*, 2009).

As interações de espécies energéticas presentes no plasma com a superfície dos substratos são capazes de formar ligações químicas que não ocorreriam, ou ocorreriam muito lentamente, em condições ambientais normais (GRILL, 1994). No tratamento a plasma as características estruturais são preservadas, pois as alterações químicas se limitam às camadas superficiais do material, e as propriedades do polímero do interior do material são mantidas, tais como composição química, grau de polimerização, cristalinidade, etc. (INAGAKI, 1996).

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo tratar a plasma de hexafluoreto de enxofre a superfície de polímeros convencionais (polipropileno e poliestireno) e filme polimérico amorfo obtido através da técnica de Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma, mais conhecida através da sigla em inglês PECVD, examinando sistematicamente a influência dos parâmetros do sistema tais como a potência aplicada, a pressão e o tempo de tratamento, na composição e na estrutura química das superfícies. Também são examinados os efeitos dos tratamentos na morfologia e na rugosidade das superfícies e nos ângulos de contato.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão contém tópicos necessários para a familiarização com o conceito de plasma e os principais fenômenos que ocorrem durante sua formação, e trata também da deposição de filmes finos poliméricos assistida por plasma, através da qual foram obtidos os substratos de filme amorfo aqui utilizados. Uma visão geral de interações que podem ocorrer entre o plasma e as superfícies poliméricas durante o tratamento é fornecida. Finalmente, é feita uma breve explicação das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

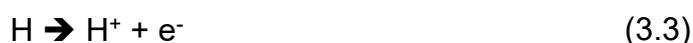
3.1 PLASMA

Em uma comunicação de 21 de junho de 1928 para a revista *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Irving Langmuir utilizou pela primeira vez o termo “plasma” para se referir à região que contém cargas balanceadas de íons e elétrons em um gás ionizado (LANGMUIR, 1928). Esta palavra vem do grego *plásma* e significa “algo que é moldado ou formado” (NICHOLSON, 1983). Além de elétrons livres e íons positivos, o plasma frio tipicamente contém outras espécies como moléculas, fragmentos de moléculas e átomos neutros (INAGAKI, 1996). Neste estado, a energia potencial das partículas em relação à vizinhança é muito menor do que a sua energia cinética (NICHOLSON, 1983). Moléculas de água no estado líquido, por exemplo, podem se movimentar mais do que no estado sólido, mas ainda assim não são completamente livres porque a sua energia cinética ainda não é maior que a potencial. Conforme mais energia térmica é fornecida, a energia cinética torna-se maior do que a potencial e a molécula pode deixar a superfície do líquido, sofrendo vaporização. Se a

temperatura fosse aumentada acima de 2000° C, a colisão entre as moléculas de água causaria sua dissociação, formando hidrogênio, oxigênio e hidroxilas:



Fornecendo milhares de graus centígrados, os átomos sofreriam ionização, formando o que chamamos de plasma (INAGAKI, 1996) :



Os plasmas contêm inúmeras partículas diferentes, neutras ou carregadas. A um grupo de partículas idênticas podemos chamar de “espécies” (GRILL, 1994).

3.1.1 Plasmas Frios

Plasmas frios são gerados através da transferência de potência de um campo elétrico para elétrons de um gás a baixa pressão (D'AGOSTINO *et al.*, 1990), tipicamente entre 10^{-3} e 1 Torr (D'AGOSTINO *et al.*, 1997). Os elétrons livres presentes no plasma ganham energia do campo elétrico e a redistribuem entre as partículas neutras. Nesta faixa de pressão a transferência de energia é ineficiente, devido ao baixo número de colisões, mas principalmente devido à diferença de massa entre os elétrons e moléculas. Assim, as espécies mais pesadas no plasma permanecem com temperatura próxima da ambiente, embora a temperatura termodinâmica dos elétrons possa alcançar dezenas de milhares de graus Celsius (D'AGOSTINO *et al.*, 1997). Por estas razões são chamados de plasmas frios. Outros nomes também utilizados são: plasma de baixa pressão, plasma fora do equilíbrio, descarga luminescente (GRILL, 1994).

3.1.2 Comportamento Coletivo do Plasma

O comportamento de um gás neutro é ditado pela teoria cinética dos gases, que diz que neste caso a gravidade pode ser desconsiderada e as moléculas viajam em linha reta com uma distribuição de velocidades. Apenas a colisão entre as paredes e elas mesmas controlam o movimento. Essas colisões provocam movimento browniano, conforme indicado na Figura 1(a) (GRILL, 1994).

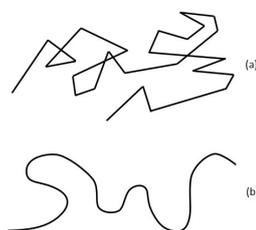


Figura 1 - (a) Movimento browniano de partículas, e (b) comportamento coletivo de partículas em um plasma.
Adaptado (GRILL, 1994)

Considerando as partículas do gás neutro esferas rígidas e a densidade delas n , a teoria cinética dos gases define a seção transversal de colisão, σ , e o livre caminho médio das partículas, λ , como (GRILL, 1994):

$$\sigma = \pi r^2 \quad (3.4)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \quad (3.5)$$

O número médio de colisões por segundo, chamado de frequência de colisão, ν , e o tempo médio entre colisões, τ , são dados por (GRILL, 1994):

$$v = \frac{\bar{v}}{\lambda} \quad (3.6)$$

$$\tau = \frac{1}{v} = \frac{\lambda}{\bar{v}} \quad (3.7)$$

onde \bar{v} é a velocidade média das moléculas no gás, que é determinada pela temperatura, T (GRILL, 1994):

$$\bar{v} = \left(\frac{kT}{M} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

A massa da molécula é M, e k é a constante de Boltzmann. Se a temperatura do gás é constante, o livre caminho médio é inversamente proporcional à pressão no sistema (GRILL, 1994):

$$\lambda = \frac{a}{p} \quad (3.9)$$

onde a é uma constante que depende do gás e p é a pressão do gás.

Em um plasma, ao contrário do que foi descrito acima, a movimentação de partículas pode causar concentrações locais de cargas negativas e positivas, o que cria um campo Coulombiano de longo alcance, que consegue afetar o movimento de partículas carregadas, mesmo longe das concentrações de cargas. O comportamento coletivo do plasma deve-se a isso, pois os elementos do plasma podem afetar uns aos outros, mesmo a longas distâncias. Este comportamento está mostrado na Figura 1 (b) (GRILL, 1994).

3.1.3 Blindagem de Debye

Se um plasma tem excesso de cargas negativas ou positivas, este excesso criará um campo elétrico e os elétrons, que são mais leves e móveis, responderão mais rapidamente do que íons para reduzir essa carga.

A resposta de partículas carregadas para reduzir o efeito de campos elétricos locais é chamada de Blindagem de Debye e essa proteção dá ao plasma sua característica de quase neutralidade. Se submetemos duas superfícies dentro do plasma a um potencial elétrico, as superfícies atrairão quantidades iguais de cargas de sinal oposto. A concentração de cargas opostas na superfície vai proteger essas superfícies carregadas do resto do plasma, que permanecerá neutro. O potencial aplicado então irá se desenvolver perto das superfícies, por uma distância λ_D , chamada de comprimento de Debye e definida por:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e e é carga do elétron.

O comprimento de Debye diminui com o aumento de pressão. Um gás ionizado só pode ser considerado plasma se a densidade das partículas carregadas é grande o suficiente para que $\lambda_d \ll L$, sendo L a dimensão do sistema. Se essa condição é satisfeita, possíveis acúmulos de cargas serão blindados pelo efeito de Debye por distâncias menores que o comprimento de Debye. Fora desse volume de concentração de cargas, o corpo do plasma é quase neutro (GRILL, 1994).

3.1.4 Colisões em um Plasma

As colisões em um plasma podem ocorrer nos sistemas átomo-átomo, átomo-íon, átomo-elétron, íon-íon, íon-elétron e elétron-elétron. Estas colisões podem ser elásticas ou inelásticas, dependendo da diferença de energia cinética existente entre os sistemas. Espécies com energias cinéticas semelhantes colidem elasticamente, e não há transferência de energia. Quando a diferença é grande, uma colisão inelástica ocorre e toda ou parte da energia cinética é absorvida pelos elétrons da partícula que colidiu. Este tipo de colisão ocorre entre sistemas átomos - átomos, átomos - elétrons, átomos - íons e íons - elétrons e pode levar à ionização ou excitação das espécies. A probabilidade de colisões, p , é proporcional à concentração das partículas, n , e ao deslocamento das partículas, Δx :

$$p = \sigma n \Delta x \quad (3.11)$$

onde σ é chamada de seção transversal de colisão, que depende do tipo e da velocidade das espécies colidindo (INAGAKI, 1996).

As colisões inelásticas sustentam o plasma produzindo as partículas que o formam e conferindo a o plasma suas características especiais. A energia transferida tipicamente pode variar de 0,1 a 10 eV.

As partículas carregadas de um plasma estão sempre interagindo eletrostaticamente com outras partículas. Estas colisões se restringem à vizinhança limitada pelo comprimento de Debye. Chama-se de *frequência de colisão* o inverso do tempo necessário para uma partícula sofrer uma colisão (NICHOLSON, 1983).

3.1.5 Bainha do Plasma

Quando uma superfície sólida está em contato com o plasma íons e elétrons a atingem, se recombinam e podem também ser evacuadas para fora do sistema. Os

elétrons, que tem velocidades térmicas muito mais altas que os íons, atingem a superfície mais rapidamente e deixam o plasma com uma carga positiva nas vizinhanças da superfície. Um campo elétrico que retarda elétrons e acelera íons se cria próximo à superfície de maneira que a corrente líquida seja zero. Como resultado, a superfície adquire um potencial negativo em relação ao plasma.

O potencial de bainha, V_s , é o potencial elétrico desenvolvido em volta da bainha do plasma. Apenas elétrons com energia térmica suficiente irão ultrapassar essa barreira e atingir a superfície, que por ser negativa em relação ao plasma, tende a repelir elétrons. O valor do potencial de bainha é auto ajustável, de maneira que o fluxo de elétrons seja igual ao de íons atingindo a superfície (GRILL, 1994).

3.1.6 Geração de Plasma Frio

Para que um gás atinja o estado de plasma, uma fonte externa deve fornecer energia para que ocorra ionização de seus átomos e moléculas. Além disso uma câmara de reação, que chamaremos aqui de reator, a baixas pressões é necessária (INAGAKI, 1996). Fontes de corrente contínua ou corrente alternada de diversas frequências podem ser utilizadas. Neste trabalho foi utilizada uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz, e a geração de plasma através deste tipo de fonte será discutida a seguir.

3.1.6.1 Plasmas Gerados por Fontes de Radiofrequência

Quando um campo elétrico de baixa frequência (<100Hz) é aplicado entre dois eletrodos, estes alternam os papéis de cátodo e ânodo. Uma vez que o potencial de ruptura é ultrapassado a cada meio ciclo, uma descarga luminescente de corrente contínua temporária é obtida. Quando a voltagem cai durante o ciclo

abaixo do valor de ruptura, a descarga é extinta, e para frequências suficientemente baixas, o espaço carregado decai antes que a descarga seja reiniciada pela polaridade inversa.

À medida que a frequência do campo elétrico se torna maior, os íons positivos levam mais tempo para se mover entre os dois eletrodos do que o tempo de meio período do campo elétrico. Íons criados no ânodo não conseguem atingir o cátodo antes que o campo seja revertido. Nessas frequências, o espaço carregado positivamente fica preso entre os ciclos do campo elétrico alternante e facilitam o reinício da descarga. As frequências para manter este processo vão de 500kHz a alguns MHz. Um processo similar ocorre com os elétrons.

A frequência de colisões elásticas nas descargas luminescentes é muito maior que a frequência aplicada de RF, de 13,6MHz, então os elétrons podem sofrer muitas colisões a cada ciclo do campo.

Para um elétron atingir a energia de ionização do argônio (15,7 eV) em um plasma não-colisional, um campo maior que 10 V/cm é necessário. Entretanto, as colisões com os átomos do gás causam um movimento aleatório dos elétrons e os elétrons adquirem energia adicional do campo externo durante cada colisão com os átomos. Se um elétron faz uma colisão elástica com um átomo, revertendo seu movimento no momento em que o campo muda de direção, ele vai continuar a ganhar energia e velocidade. Por isso elétrons em uma descarga RF podem acumular energia suficiente para causar ionização mesmo em campos elétricos baixos, sendo assim mais eficiente que a descarga de corrente contínua para promover ionização e sustentar o plasma.

3.2 DEPOSIÇÃO A PLASMA DE FILMES FINOS

Reações fora do equilíbrio ocorrem em plasmas frios, e por meio delas é possível obter filmes finos, onde fino significa tipicamente 0,1 a 1,0 μm . Esta técnica é chamada de Deposição de Vapor Químico Assistido por Plasma, e é mais conhecida por sua sigla em inglês: PECVD – *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*.

Entre as principais características destes filmes estão: possibilidades ampliadas de controle de microestrutura e composição, possibilidade de controle de processo através dos parâmetros do plasma, garantindo confiabilidade e reprodutibilidade e versatilidade para projetar reatores em maior escala para obter processos mais homogêneos e rápidos (D'AGOSTINO *et al.*, 1997).

Os filmes obtidos através de PECVD são uma classe de materiais que possui poucas semelhanças com materiais convencionais. Como exemplo disto, podemos citar a estrutura de filmes finos do tipo Teflon, ou fluoropolímeros, exemplificada na Figura 2. Nela, não é possível identificar uma longa cadeia de monômeros CF_2 , unidades básicas de repetição do politetrafluoretileno. Assim, este material não pode ser considerado como tal. Além de CF_2 , estão presentes grupos como CF_3 , CF , C-CF , CH , CHF , CHF_2 . Podem haver inclusive radicais livres, que não estão mostrados na figura. As razões entre flúor e carbono podem ser diferentes de números inteiros, tornando a estrutura não estequiométrica. (D'AGOSTINO *et al.*, 1997).

Estes filmes são chamados comumente de polímeros depositados a plasma, e o termo “monômero” se refere ao material que pode polimerizar, ou seja, a fonte de carbono. Apesar do uso ser diferente de seu uso em relação aos polímeros convencionais, estes termos continuaram a ser usados devido à tradição (D'AGOSTINO *et al.*, 1997).

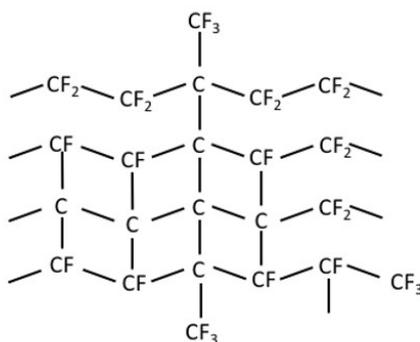


Figura 2 - Representação esquemática da estrutura de um fluoropolímero
Adaptado de (D'AGOSTINO et al., 1997)

3.2.1 Mecanismos de Crescimento em PECVD

Uma forma comum de classificar os filmes depositados a plasma é dividindo os seus mecanismos de crescimento em dois grandes grupos: polimerização através de crescimento em etapas e polimerização através de crescimento em cadeia (YASUDA, 1985).

No primeiro, um polímero é formado através de etapas repetitivas da mesma reação química. No caso da polimerização por crescimento em cadeia, uma longa cadeia é formada de uma só vez e a formação de cadeias de tamanhos intermediários não é possível, ao contrário do que ocorre na polimerização em etapas (YASUDA, 1985).

3.2.2 Parâmetros de Processo do Plasma

Quando um monômero é introduzido no plasma, a taxa de deposição e a natureza química e física do filme dependem de parâmetros tais como potência, fluxo de monômeros, pressão do plasma, geometria do reator.

Aumentar a potência fornecida ao plasma pode resultar em um aumento da densidade de elétrons energéticos, e aumento do bombardeio do eletrodo por íons energéticos.

O aumento de pressão do plasma pode causar vários efeitos. O tempo de residência e a energia média dos elétrons, por exemplo, dependem da pressão. Além disso, o livre caminho médio das espécies no plasma é inversamente proporcional à pressão (D'AGOSTINO *et al.*, 1990).

Para o caso de deposição de filmes a plasma, Yasuda propôs um parâmetro de controle que envolve o peso molecular do monômero em kg/mol, o fluxo do monômero em mol/s e a potência, em J/s:

$$Y = \frac{W}{FM} \quad (3.12)$$

A magnitude de W/FM é proporcional à quantidade de espécies ativas no plasma, e pode ser relacionada à taxa de deposição de filmes.

3.3 TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM POLÍMEROS

Aqui, uma breve explicação sobre a estrutura das superfícies, as interações entre as espécies presentes no plasma e a superfície e os mecanismos pelos quais esta interação acontece serão apresentados.

3.3.1 Superfícies

Antes de iniciar o tema sobre modificação de superfícies é importante a apresentação de alguns conceitos formais sobre elas, para que seja possível passar a enxergá-las menos do ponto de vista macroscópico, onde as superfícies

representam a porção mais externa e visível dos materiais, e mais como uma região de estrutura química diferenciada.

As superfícies possuem características diferenciadas em relação ao restante do material devido aos átomos da superfície não possuírem todas as suas possíveis ligações satisfeitas. Isto faz com que estes átomos se tornem predispostos a fazerem novas ligações.

A formação de uma superfície envolve mudanças profundas na estrutura de um material, pois além das ligações que devem ser quebradas os átomos perdem vizinhos que eram responsáveis por satisfazer seu número de coordenação. Para minimizar os efeitos da perda destes vizinhos, os átomos reagem mudando parâmetros de suas ligações químicas, tais como comprimento e ângulo. Essas alterações são conhecidas como “relaxações” e podem acontecer não só na camada atômica mais externa, mas também em várias outras em direção ao interior do material. Essa região de estrutura diferente do interior do material é chamada de orla, e indicações que as ligações são diferentes do restante do material são as alterações no número de coordenação e estrutura (KOLASINSKI, 2002).

Quando falamos de superfícies, podemos nos referir à estrutura eletrônica ou à estrutura geométrica. O modelo de superfícies planas ideais ajuda a entender o papel de cada uma no comportamento diferenciado das superfícies. Em uma superfície plana ideal de um material cristalino, os planos de maior densidade atômica geram superfícies mais planas que os de menor densidade, que apresentam buracos e podem expor várias camadas atômicas abaixo da superfície. Estes planos de baixas densidades podem também gerar superfícies vicinais, que aparecem quando o corte acontece ligeiramente fora de ângulos coincidentes com planos. Dessa maneira são criadas estruturas tais como degraus, átomos

adjacentes, vacâncias, planos parciais. Estas estruturas estão fora do seu estado de menor energia e passam a buscar uma maneira de voltar a este estado. Os degraus, por exemplo, modificam suas ligações químicas de maneira que os átomos possam se espalhar, tornando a descontinuidade menos abrupta. Assim, as condições de adsorção, difusão e novas ligações químicas que podem ocorrer são diferentes para cada estrutura (KOLASINSKI, 2002). A Figura 3 esquematiza alguns defeitos estruturais que podem ocorrer em sólidos cristalinos.

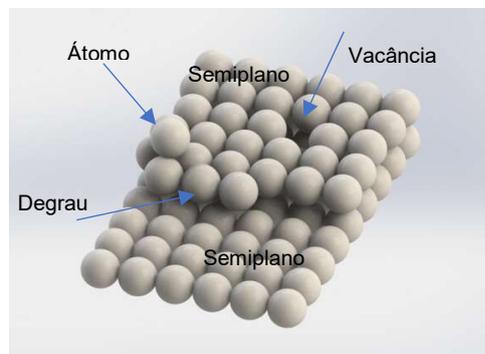


Figura 3 - Representação de defeitos estruturais que podem ocorrer na superfície de materiais cristalinos.
Adaptado (KOLASINSKI, 2002)

No caso de materiais poliméricos, as superfícies podem ser ainda menos previsíveis, pois seu comportamento pode variar com o tempo e depender do meio em que estão inseridos. Uma cadeia polimérica do interior do material está completamente rodeada por outras cadeias, diferentemente do que ocorre com as cadeias poliméricas da superfície, que está com a parte superior em contato com o ar e a parte inferior em contato com outras cadeias. A entropia (σ) da cadeia polimérica na superfície pode ser escrita como:

$$\sigma = - \frac{d\gamma}{dt} \quad (3.13)$$

Como geralmente a energia superficial diminui com o aumento de temperatura, o sinal da entropia é positivo e de $d\gamma/dt$ é negativo. Isto leva as cadeias poliméricas

da superfície a terem um maior nível de desordenamento que as cadeias poliméricas do interior do material, o que significa que a mobilidade daquelas é maior do que destas últimas. Isto implica também em menores temperaturas de transição vítrea para as cadeias da superfície. A mobilidade das cadeias está relacionada com a durabilidade dos tratamentos superficiais em polímeros (INAGAKI, 1996).

Da mesma maneira que ocorre com estruturas da superfície de materiais cristalinos, as cadeias poliméricas próximas à superfície também buscarão uma configuração que permita minimizar sua energia. Em contato com o ar, por exemplo, os grupos hidrofóbicos têm posicionamento favorecido na superfície. Este comportamento continua a ocorrer mesmo após a solidificação do polímero, o que significa que o acúmulo de grupos hidrofóbicos na superfície continuará, numa tentativa de minimizar a energia superficial. Com o mesmo objetivo, quando mergulhados em substâncias polares, os grupos hidrofílicos presentes nas cadeias poliméricas começam a surgir do interior do material e a se acumular na superfície do material. Além disso, a composição química da superfície dos polímeros nem sempre é homogênea, podendo ocorrer micro domínios em alguns casos (STRAFFORD, 1994). Assim, o projeto de tratamentos a plasma de materiais poliméricos precisa levar em consideração esses comportamentos variáveis.

3.3.2 Interações entre Plasma e Superfície

O tratamento a plasma pode ser definido como o processo de alteração de propriedades e morfologia de superfícies, através do contato das espécies ativadas presentes no plasma com estas superfícies (INAGAKI, 1996). A Figura 4 ilustra diferentes partículas presentes no plasma que podem interagir com uma superfície.

Quando o polímero é atingido por espécies aceleradas do plasma, colisões inelásticas podem arrancar hidrogênio das cadeias e radicais são formados na sua superfície. Estes radicais podem sofrer quebra de ligações ou fazer ligações cruzadas, reagindo com espécies ativas no plasma para formar grupos funcionais na superfície. As reações que ocorrem nas superfícies expostas ao plasma podem ser influenciadas também por radiação ultravioleta e raios X de baixa energia presentes no plasma (GRILL, 1994). Todas as reações resultantes da interação entre plasma e superfícies poliméricas envolvem a criação de um radical nas extremidades ou no meio de uma cadeia (INAGAKI, 1996).

A alteração química da superfície de polímeros depende muito da composição química do polímero original. Uma mesma composição de plasma pode gerar concentrações muito diferentes de espécies químicas dependendo da superfície tratada (INAGAKI, 1996). É preciso que os gases utilizados em tratamentos superficiais não sejam polimerizáveis (GRILL, 1994). Plasmas de gases inorgânicos tais como argônio, hidrogênio, oxigênio e hélio resultam em reações de implantação de átomos, geração de radicais e erosão (INAGAKI, 1996).

A incorporação de espécies hidrofílicas promove aumento desta característica na superfície tratada. A introdução de grupos polares melhora a adesão superficial. Adição de oxigênio a plasmas de argônio ou hélio causa reação entre oxigênio e as cadeias rompidas do polímero, deixando uma superfície ativada, aumentando a capacidade de adesão da superfície (GRILL, 1994).

No caso de biomateriais, o tratamento superficial de polímeros utilizando plasma pode ter a finalidade de aumentar ou diminuir a interação com fluidos corporais, através da mudança de composição química (polar-apolar, ácido-base, ligações de hidrogênio) e microestrutura da superfície (finais de cadeia do polímero,

loops e flexibilidade das cadeias) (GRILL, 1994). Polímeros hidrofóbicos por sua vez podem contribuir com superfícies autolimpantes, à prova d'água ou de baixo atrito (AKKAN *et al.*, nov. 2010).

Para o tratamento superficial de polímeros a técnica de plasma frio é muito importante, pois permite alterações químicas na superfície a temperaturas suportáveis pelo material. Plasmas frios são capazes também de proporcionar fluxo constante de espécies energéticas que podem dessa maneira serem controladas (GRILL, 1994).

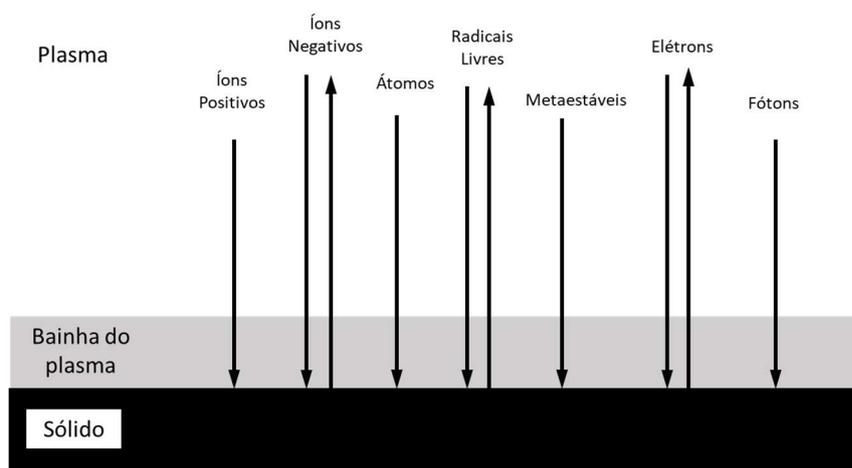


Figura 4 - Partículas no plasma interagindo com uma superfície.
Adaptado (GRILL, 1994)

3.3.3 Mecanismos de Interação Entre Plasma e Superfícies Poliméricas

A ligação entre moléculas e superfícies pode ser de natureza química ou física, em inglês *chemisorption* e *physisorption*, respectivamente. A primeira envolve ligações químicas, e a segunda polarização entre a superfície e a espécie adsorvida. Em muitos casos, ambas as características estarão presentes (KOLASINSKI, 2002). As superfícies poliméricas também podem sofrer reações de degradação em casos onde a energia é muito alta.

Plasmas de gases orgânicos podem gerar filmes, e gases inorgânicos podem causar reações de *etching*, implantação ou geração de radicais (INAGAKI, 1996).

3.3.3.1 Etching

Esta é uma reação de degradação que ocorre na superfície do polímero, por exemplo. Esta degradação causa perda de massa, pois as camadas superiores da superfície são arrancadas durante o processo (INAGAKI, 1996). Traduzindo livremente, *etching* em inglês quer dizer gravação, pois as regiões expostas a este fenômeno ficam marcadas como numa espécie de baixo relevo. Assim, é possível alterar a superfície em regiões muito específicas, podendo ser desenhados padrões úteis para a indústria microeletrônica, por exemplo (GRILL, 1994). Polímeros que contêm oxigênio são mais suscetíveis à esta perda de massa, enquanto poliolefinas sem substituintes são menos suscetíveis. Além disso, quanto mais energético o plasma, maior a taxa desta perda (INAGAKI, 1996).

O processo de *etching* se limita às camadas mais externas, e as camadas internas dificilmente são atingidas. Os efeitos de *etching* podem ser vistos através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios - X (XPS) (INAGAKI, 1996).

A Figura 5 esquematiza o processo de *etching*. Em (a) o material submetido ao processo é bombardeado por espécies reativas, em (b) ocorre a ligação química entre a espécie e a superfície do material e em (c) ocorre a perda de massa.

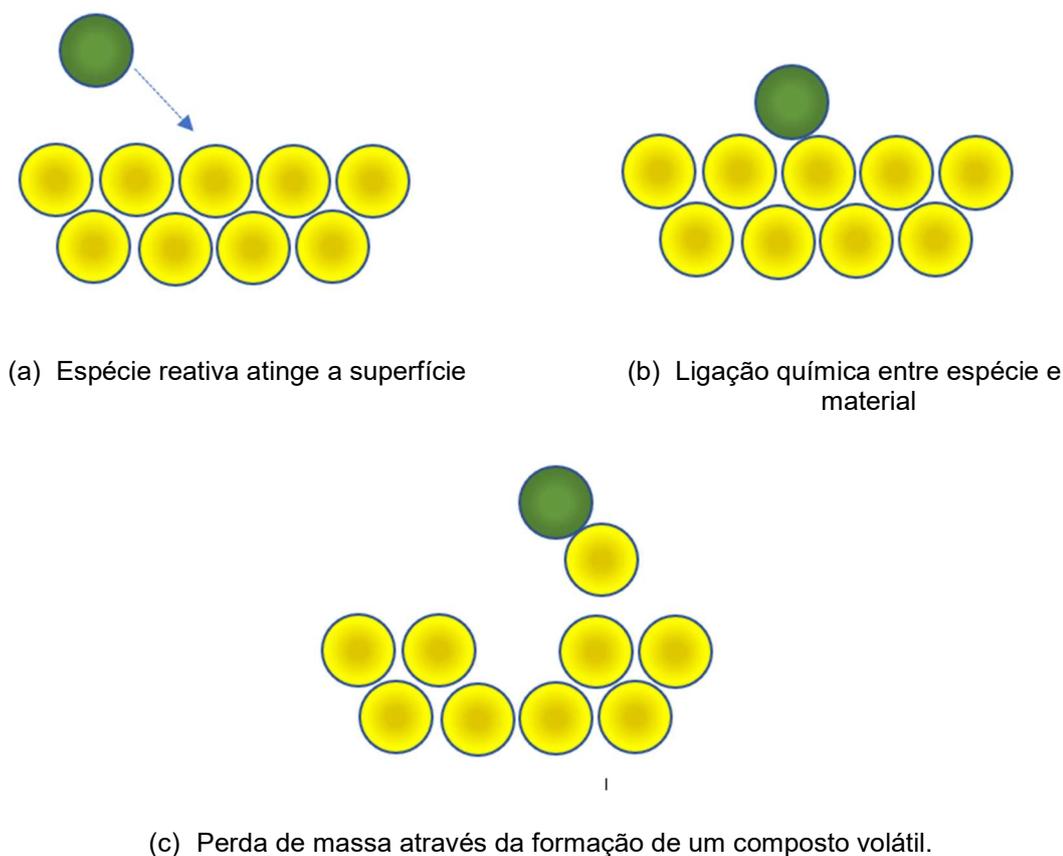


Figura 5 - Mecanismo de etching: (a) espécie reativa atinge a superfície, (b) ligação química entre espécie e material e (c) perda de massa através da formação de um composto volátil.

Adaptado de (RIBEIRO, 2017)

3.3.3.2 Sputtering

Outro efeito que pode ocorrer no tratamento a plasma de polímeros chama-se *sputtering*. Quando um feixe de íons atinge a superfície sólida, ele pode penetrar algumas camadas em direção ao interior do material, perdendo sua energia através de colisões elásticas e inelásticas. Se a energia transferida do íon para o material for suficientemente alta, um átomo do material pode escapar da superfície. A isto se dá o nome de *sputtering*. A quantidade de átomos que sofrem *sputtering* depende de parâmetros tais como: massas do íon e do átomo, energia cinética do íon, energia de ligação superficial do átomo, etc (INAGAKI, 1996).

O fenômeno de *sputtering* precisa ser observado com atenção, pois os átomos ejetados podem ser novamente depositados na superfície e causar interferência no resultado desejado para tratamentos superficiais ou deposição de filmes, ou pode ainda impedir o efeito de *etching* nas regiões cobertas por esses contaminantes, por exemplo (GRILL, 1994).

3.3.3.3 Reações de Implantação

O processo de implantação envolve criação de um radical no meio da cadeia do polímero, no lugar vago deixado por um hidrogênio removido, por exemplo. Em seguida ocorre recombinação com outro radical presente no plasma, gerando grupo funcional na cadeia (INAGAKI, 1996).

A energia média dos íons presentes em um plasma frio varia entre 100 eV e 1000 eV. Esta energia pode ser transferida para o sólido bombardeado por elas, causando movimentação da rede de átomos da superfície durante um breve período (10^{-11} a 10^{-12} s) e chama-se colisão em cascata. Essa movimentação de curta distância e duração é capaz de promover ligações químicas que não ocorreriam em condições ambientais normais, ou ocorreria muito lentamente. A temperatura na região atingida por partículas energéticas de 100 eV pode chegar a 3200 K e pressões de $1,2 \times 10^5$ atm, durante 7×10^{-11} s (GRILL, 1994).

As reações de implantação são de grande importância para o tratamento a plasma, pois podem promover alterações relevantes nas propriedades superficiais dos polímeros, como molhabilidade e adesão. Estas alterações na superfície são interessantes devido à possibilidade de se conservar as demais propriedades no corpo do material. A formação de funcionalizações através de radicais hidroxilas, carbonilas, carboxila, amino e amido podem ocorrer (INAGAKI, 1996).

Utilizando um reator com configuração de eletrodos capaz de separar espécies carregadas eletricamente (íons e elétrons) de radicais, que são neutros, é possível concluir que as espécies neutras têm efeito similar nas energias de superfície dos polímeros tratados, quando comparado ao efeito da exposição do plasma contendo todas as espécies (íons, elétrons, radicais). Isto demonstra a relevância dos radicais no resultado dos tratamentos (INAGAKI, 1996).

Quanto aos processos químicos de implantação dos grupos funcionais na superfície, muitos mecanismos ainda não são bem compreendidos, como por exemplo quando se trata de nitrogênio. Para tratamentos envolvendo radicais isolados ou plasmas de oxigênio, entretanto, foi possível revelar seus mecanismos graças às elevadas mudanças químicas de seus átomos durante o ensaio de XPS. A Tabela 1 mostra a concentração relativa de grupos funcionais de oxigênio implantados na superfície de um filme de polietileno, quando submetido a um plasma completo de oxigênio ou apenas aos seus radicais. Estes resultados corroboram a conclusão da relevância de radicais no processo de implantação, pois o tratamento com radicais é responsável por grande parte da presença de grupos funcionais de oxigênio (INAGAKI, 1996).

Tabela 1 – Concentração relativa de grupos funcionais de oxigênio implantados na superfície de um filme de polietileno
Adaptado (INAGAKI, 1996)

Fonte da alteração	Concentração de grupos funcionais de Oxigênio (Número / 100 carbonos)		
	C=O	COOH	OH
Radicais de Oxigênio	4,5	16	0
Plasma de Oxigênio	5,3	1,6	0,02

3.3.3.3.1 *Funcionalização com Oxigênio*

Polímeros são geralmente hidrofóbicos, e a alteração de sua superfície para um caráter mais hidrofílico é importante para melhorar a adesão, melhorar a biocompatibilidade, etc. É comum obter estes resultados através de funcionalidades de oxigênio.

A funcionalização da superfície com oxigênio ocorre mesmo quando não há nenhuma fonte desse elemento no plasma. Nestes casos, o oxigênio pode vir de moléculas de água adsorvidas na parede do reator (INAGAKI, 1996), ou em reações pós-tratamento entre radicais na superfície tratada e oxigênio ou vapor d'água do ambiente (YASUDA e HSU, 1977).

3.3.3.3.2 *Funcionalização com Cloro*

Neste tipo de funcionalização, o cloro substitui um hidrogênio da cadeia polimérica e contribui para que a superfície se torne hidrofílica, através do aumento de energia superficial. A magnitude do efeito depende da posição do hidrogênio que será substituído se encontra na cadeia carbônica. Carbonos primários substituídos contribuem para um aumento mais acentuado de energia superficial do que carbonos secundários e terciários, por exemplo (INAGAKI, 1996).

3.3.3.3.3 *Funcionalização com Flúor*

Uma contribuição às propriedades hidrofílicas ou hidrofóbicas de uma superfície é seus componentes químicos. Comumente, a alta energia de superfícies hidrofílicas se deve à presença de grupos altamente polares, capazes de fazer ligações polares com grupos presentes no ambiente em que se encontram. Superfícies hidrofóbicas, por sua vez, tem baixa energia, devido à presença de componentes

químicos apolares, incapazes de estabelecer ligações físico-químicas com o ambiente (MRAD *et al.*, 2013).

Por exemplo, polímeros tratados a plasma de gases contendo flúor podem ter átomos de hidrogênio e cloro de sua superfície substituídos por flúor (RESNIK *et al.*, 2018). Assim, funcionalidades tais como CF, CF₂ e CF₃ podem ser incorporadas (RESENDE *et al.*, 2017).

Quando flúor substitui um hidrogênio ligado à cadeia carbônica de um polímero pode tornar a sua superfície hidrofóbica, comparável à do politetrafluoretileno (INAGAKI, 1996).

Os fluoropolímeros são bons exemplos de materiais que podem ter suas aplicações melhoradas através de tratamento a plasma. Quimicamente inertes com propriedades elétricas isolantes e estabilidade térmica, estes polímeros tem muita resistência a adesão a outros materiais (GRILL, 1994).

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Esta seção faz uma breve revisão sobre as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Uma micrografia de MEV é formada a partir de elétrons secundários ou retro espalhados de um feixe de elétrons incidente numa superfície. Uma característica importante das micrografias que esta técnica gera é a sua aparência tridimensional.

As micrografias não são obtidas de maneira direta, através da captação de imagens por uma lente objetiva e sim de maneira indireta, em que lentes magnéticas

captam os elétrons que interagiram com a amostra. Estes elétrons são coletados por um detector, e uma representação da superfície construída (LENG, 2009).

O tamanho da área varrida pode variar bastante, sendo possível obter magnificações pequenas como 20 X, até muito grandes, de mais de 100.000 X.

A detecção pelo MEV pode ocorrer através de dois tipos de sinais de elétrons: secundários e retro espalhados. Quando elétrons de alta energia atingem uma amostra, são produzidos espalhamentos elásticos ou inelásticos. Os primeiros podem produzir, entre outros efeitos, elétrons retro espalhados. Estes são os elétrons do feixe incidido que são espalhados pelos átomos da amostra. Já os espalhamentos inelásticos produzem elétrons secundários, que são elétrons arrancados dos átomos da amostra. Os elétrons retro espalhados mantêm grande parte da sua energia após a incidência e defletem em ângulos altos; os elétrons secundários possuem menos energia e defletem em ângulos pequenos. Além destes dois tipos de elétrons, raios X também são gerados e são muito importantes para as técnicas de EDS que será discutida na seção seguinte (LENG, 2009). O detector deste tipo de microscópio é do tipo CRT, do inglês *Cathode Ray Tube* (ADAMSON e GAST, 1997), ou tubo de raios catódicos. Neste caso os “raios catódicos” são os elétrons do feixe incidido na amostra.

A Figura 6 mostra as zonas de interação dos elétrons do feixe com o material. O tamanho da região em forma de pera aumenta com a energia incidente do feixe de elétrons. Como os elétrons retro espalhados tem mais energia, conseguem escapar de regiões mais profundas da zona de interação, de 50 a 300 nm. Os elétrons secundários, por sua vez, escapam apenas de regiões mais próximas à superfície, entre 5 – 50 nm devido à sua menor energia. De maneira geral, imagens topográficas são normalmente obtidas através de elétrons secundários porque são

capazes de fornecer uma melhor resolução espacial. Os elétrons retro espalhados são muito úteis para identificar contrastes composicionais, em amostras que possuem mais de um elemento químico (LENG, 2009). Isto acontece porque dependendo do número atômico dos elementos presentes na amostra a probabilidade dos elétrons retro espalhados escapar se altera (BUTT *et al.*, 2006).

A resolução das micrografias de MEV é determinada pela seção transversal da sonda de varredura, o que indica que o tamanho desta sonda é fator limitante para as análises (LENG, 2009).

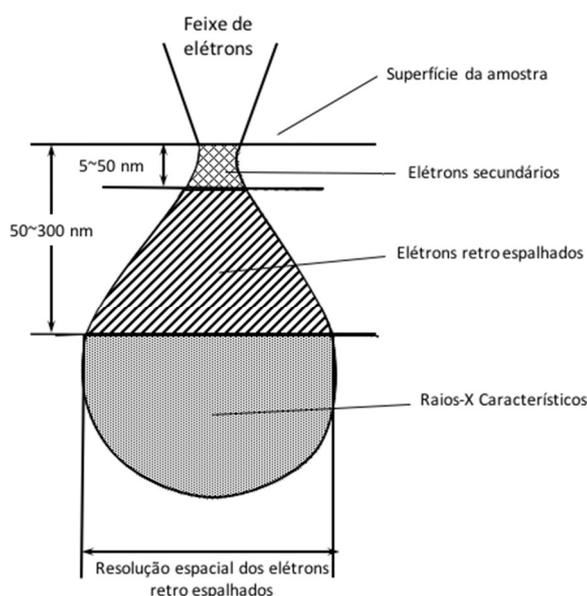


Figura 6 - Zona de interação entre o feixe de elétrons e a amostra em uma análise de MEV. Adaptado (LENG, 2009)

3.4.2 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)

A técnica de EDS utiliza raios-X característicos para identificar e quantificar elementos químicos presentes em uma amostra, através da análise da energia dos raios X emitidos (LENG, 2009).

Quando um elétron é removido das camadas internas de um átomo, através da incidência de raios - X ou de elétrons primários, um outro elétron da camada de

valência preenche o seu lugar. Devido a estas movimentações dois efeitos podem ocorrer: emissão de um fóton com energia equivalente à diferença de energia das camadas envolvidas ou transferência desta energia para um segundo elétron de valência, que será então emitido e é chamado de elétron Auger. A técnica de EDS mede a energia do fóton emitido e cada elemento químico tem valores específicos, permitindo sua identificação. É uma técnica mais adequada para elementos de número atômico mais alto (BUTT *et al.*, 2006).

A análise de EDS por ser realizada em conjunto com a análise de MEV. O mesmo feixe de elétrons pode ser utilizado para provocar a emissão dos fótons que serão detectados (LENG, 2009).

3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que examina a estrutura das moléculas através da interação da radiação eletromagnética com as vibrações moleculares. A utilização da transformada de Fourier permite obter um espectro em uma grande faixa de comprimentos de onda simultaneamente, sem precisar coletar sinais em cada comprimento de onda separadamente (LENG, 2009).

Todas as moléculas apresentam vibração na sua posição de equilíbrio, exceto na temperatura do zero absoluto (LENG, 2009). Utilizando um modelo onde as moléculas são representadas por núcleos conectados por uma mola de massa zero, os modos básicos de vibração molecular podem ser representados pela Figura 7.

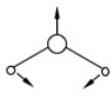
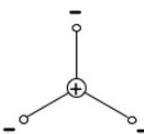
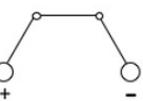
Modo de vibração	Estiramento	Dobramento		Torção
Esquema				

Figura 7 - Modos de vibração molecular.
Adaptado (LENG, 2009)

Uma mesma molécula pode apresentar mais de um modo de vibração. As moléculas poliatômicas possuem $3N-6$ modos de vibração (ou $3N-5$, no caso de moléculas lineares), onde N é o seu grau de liberdade. A Figura 8 representa os diferentes modos de vibração possíveis para grupos do tipo XY_2 (ATKINS e DE PAULA, 2006):

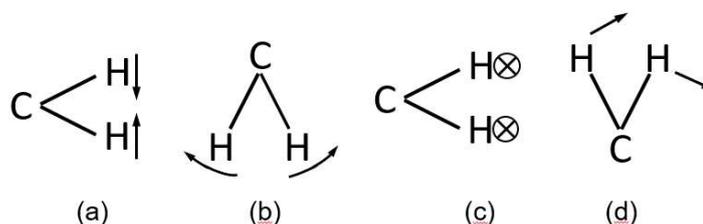


Figura 8 - Diferentes modos e vibração para uma molécula.
Adaptado (D'AGOSTINO *et al.*, 1997)

Quando a radiação eletromagnética na faixa do infravermelho atinge uma molécula, uma frequência específica coincidirá com a frequência dos modos de vibração da molécula, aumentando a sua energia de vibração. Este aumento de energia ocorre através da transferência de fótons da radiação infravermelha incidente. Com a absorção de fótons, o feixe tem sua intensidade reduzida. É esta redução que é detectada e fornece informações sobre a composição da amostra,

pois cada modo de vibração dos grupos da molécula absorverá energia em uma região diferente do espectro (LENG, 2009).

3.4.4 Goniometria: Medição do Ângulo de Contato Usando a Gota Sésil

A interação com a água é uma característica básica das propriedades superficiais dos materiais. Se uma superfície se comportará de maneira hidrofílica ou hidrofóbica dependerá da energia superficial do material em questão (INAGAKI, 1996).

Energia superficial pode ser definida como o excesso de energia por unidade de área devido à superfície livre. Os líquidos também apresentam energia superficial, mas neste caso é mais conhecida como tensão superficial. Quando duas superfícies estão em contato formando duas fases, ou seja, sem se misturar, uma interface é criada, gerando um excesso de energia que é chamado de energia interfacial (INAGAKI, 1996).

Se depositarmos uma gota de um líquido em uma superfície haverá a formação de um ângulo de contato, chamado aqui de θ , representado na Figura 9.

Se as interações entre líquido e ele mesmo forem maiores que as interações entre líquido - sólido, haverá preferência de interação entre líquido - líquido, formando gotas bem definidas sem molhar a superfície. Se as interações líquido-água forem mais fortes o líquido preferirá ficar em contato com o sólido e a formação da gota será dificultada (KOLASINSKI, 2002). Estas duas condições representam o caráter polar e dispersivo da interação, respectivamente.

No método da gota sésil, uma gota de líquido é depositada sobre a superfície que se deseja caracterizar. O ângulo de contato formado entre a

superfície e a gota é então medido, normalmente com auxílio de uma câmera CCD e software específico.

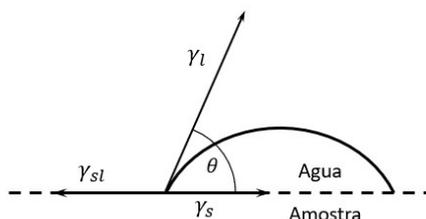


Figura 9 - Ângulo de contato

Superfícies que formam θ maior que 90° com a água são consideradas hidrofóbicas, e hidrofílicas se o ângulo formado for menor que 90° .

Para calcular a energia de superfície de um sólido, é possível associá-la a θ através da equação de Young (JANSSEN *et al.*, 2006):

$$\gamma_l \cos\theta = \gamma_{sl} - \gamma_s \quad (3.14)$$

3.4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

As modificações promovidas em um material após o tratamento a plasma são superficiais, ou seja, limitadas a uma pequena porção de átomos presentes na superfície dos materiais. Sendo assim, uma análise adequada destas modificações deve atender a pelo menos duas condições: ser extremamente sensível e ser eficiente na filtragem dos sinais provenientes da maioria dos átomos presentes na amostra.

De maneira simplificada, o espectrômetro é formado por uma fonte de radiação primária, um analisador de elétrons e a amostra a ser analisada contidos em uma câmara de vácuo, operando preferencialmente no regime de ultra vácuo.

Na análise de XPS ocorre a emissão de um elétron de uma camada interna do átomo quando a superfície é atingida por um raio-X de energia $h\nu$. A medida experimental que o espectrofotômetro realiza refere-se à energia cinética do elétron, E_K , mas como esta é dependente da energia do raio-X empregado, não é uma propriedade intrínseca ao material. O parâmetro que realmente identifica o elétron, especificamente, é a energia de ligação, E_B . A relação entre estes parâmetros na análise de XPS é:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (3.15)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, E_K é a energia cinética do elétron e W é a função de trabalho do espectrofotômetro. Como estes parâmetros são conhecidos ou passíveis de medição, a energia de ligação do elétron pode ser calculada. Na prática, controles eletrônicos e um software realizarão as medições e os cálculos, sendo necessário apenas selecionar a energia de ligação ou cinética apropriada para as amostras em questão (WATTS e WOLSTENHOLME, 2003).

A Figura 10 representa o processo de foto emissão. Um elétron é ejetado da camada K do átomo e será atraído para o analisador.

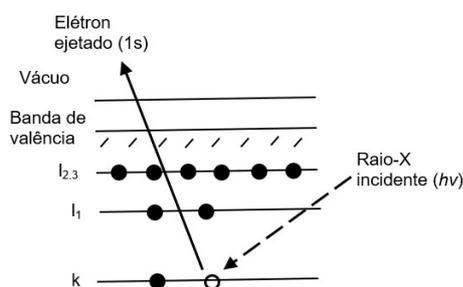


Figura 10 - Processo de foto emissão na análise de XPS

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta seção explica como as atividades deste trabalho foram estruturadas e descreve como os tratamentos foram realizados.

4.1 SUBSTRATOS

Neste trabalho foram submetidos a tratamento a plasma três substratos diferentes: polipropileno e poliestireno, ambos comerciais, e filme do tipo a-C-H, onde “a” indica amorfo. Este filme foi obtido através da técnica de PECVD, utilizando acetileno e argônio, conforme as condições da Tabela 2. Os parâmetros escolhidos para a deposição foram utilizados anteriormente com sucesso por Marins *et al* (MARINS *et al.*, 2011). A deposição ocorreu em três diferentes substratos: vidro para análises de ângulo de contato, rugosidade, MEV e EDS, aço inox polido para determinação de espectro infravermelho e alumínio para análises de XPS.

Tabela 2 - Parâmetros de deposição do filme do tipo a-C-H.

Gás	Pressão Parcial (mTorr)	Tempo de deposição (minutos)	Potência (W)
Argônio	70	60	70
Acetileno	30		

A pressão de fundo foi de aproximadamente 12 mTorr. A espessura dos filmes obtidos foi de aproximadamente 450 nm.

Utilizou-se um reator de câmara de vidro de boro silicato, equipado com dois eletrodos, sendo o inferior ligado a uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz, do fabricante TOKYO HY-POWER, modelo RF – 300. Esta configuração é diferente da mais usual para tratamentos a plasma, onde a fonte de radiofrequência poderia ser ligada ao eletrodo superior, aumentando o bombardeamento por íons positivos nos substratos. Em conjunto com esta fonte, um casador de impedância da mesma

marca, modelo MB – 300, foi utilizado. O aterramento foi ligado ao eletrodo superior. A câmara foi evacuada por uma bomba rotativa de dois estágios, da marca Edwards, modelo E2M 18. Os gases foram introduzidos no reator através de um fluxômetro da marca MKS, modelo 247. A pressão foi medida com um medidor Pirani da marca AGILENT, modelo PCG - 750. Este sistema está representado na Figura 11 . O mesmo sistema foi utilizado nos tratamentos a plasma das seções seguintes, variando-se apenas o gás necessário em cada situação.

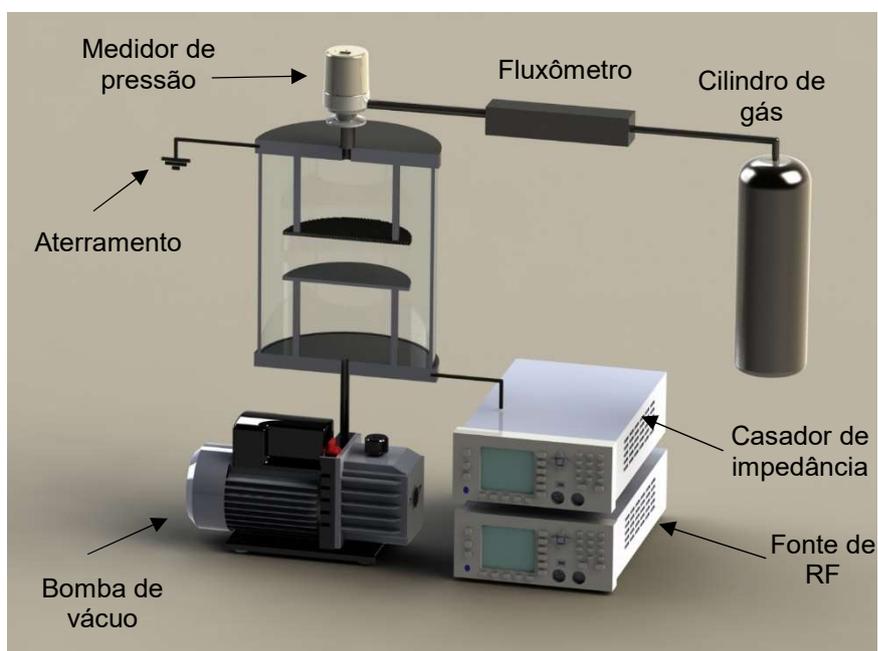


Figura 11 - Sistema para deposição dos substratos de filme do tipo a-C-H.

Os polímeros comerciais foram cortados em substratos de aproximadamente 30 mm de largura por 10 mm de comprimento, sendo a espessura do polietileno de 1 mm e do poliestireno de 2 mm. Estes substratos foram submetidos a lavagem ultrassônica, em equipamento da marca CRISTÓFOLI. Foram realizadas três lavagens de oito minutos cada uma: água destilada e detergente de alta tecnologia da marca DET LIMP S32, apenas água destilada e finalmente álcool isopropílico. Em seguida, foram secadas com soprador de ar quente da marca BLACK & DECKER,

modelo HG2000 – B2. A Figura 12 mostra substratos de poliestireno, polipropileno e filme amorfo posicionadas no eletrodo inferior do reator.

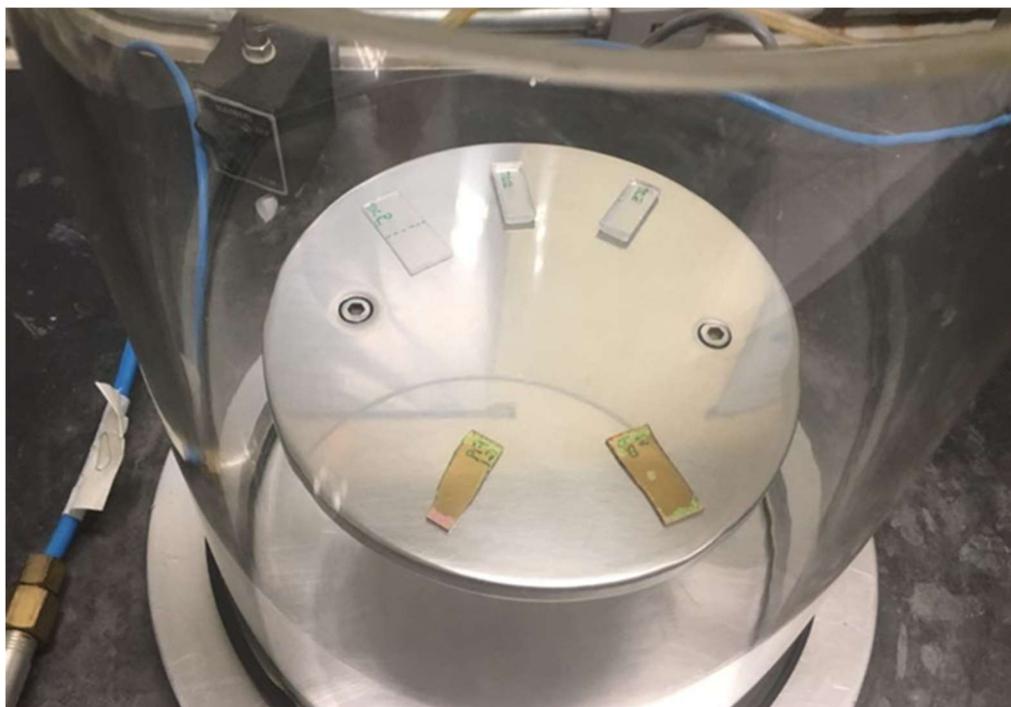


Figura 12 - Amostras dos três diferentes substratos posicionadas no eletrodo inferior do reator.

4.2 DEFINIÇÃO DO GÁS A SER UTILIZADO E TEMPO DE TRATAMENTO

O presente trabalho foi desenvolvido em três etapas: escolha do gás a ser utilizado nos tratamentos, escolha do tempo de tratamento, e finalmente realização dos tratamentos utilizando o gás e o tempo definidos nas fases anteriores.

4.2.1 Primeira Etapa: Definição do Gás a Ser Utilizado nos Tratamentos

Amostras de polietileno, poliestireno e filme a-C-H produzido através de PECVD foram submetidos a tratamento a plasma de quatro diferentes gases: oxigênio (O_2), argônio (Ar), nitrogênio (N_2) e hexafluoreto de enxofre (SF_6). O objetivo desta etapa era verificar qual gás promoveria resultados relevantes de alteração de ângulo de contato para os três substratos. Foram mantidas pressão e

potência constantes de 100 mTorr e 90 W, respectivamente, para todos os tratamentos desta etapa.

4.2.2 Segunda Etapa: Definição do Tempo de Tratamento

Nesta etapa os três diferentes substratos foram tratados a plasma, utilizando o gás selecionado na etapa 1 e as mesmas potência e pressão, variando-se agora o tempo de tratamento para verificar em que valor poderiam ser obtidas variações significativas de ângulo de contato. Foram realizados tratamentos de 1, 5 e 10 minutos.

4.2.3 Terceira etapa: Tratamentos dos Substratos

Os substratos de filme a-C-H, polipropileno e poliestireno foram tratados utilizando plasma de gás hexafluoreto de enxofre, selecionado na etapa 1, por 5 minutos, que foi o tempo definido na etapa 2. Os tratamentos foram feitos variando as pressões de SF₆ entre 20 e 100 mTorr em intervalos de 20 mTorr. Para cada pressão, potências entre 20 e 100 W foram empregados em intervalos de 20 W. Os tratamentos foram realizados no mesmo sistema descrito na seção 4.1.

5 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS TRATADOS

A caracterização das amostras de filme a-C-H foi realizada através de FTIR para caracterização química, goniometria para determinação do ângulo de contato, perfilometria para determinação da rugosidade superficial, MEV para obtenção de imagens da superfície, EDS para verificação da presença de elementos químicos nos substratos e XPS para análise de composição química da superfície.

5.1 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS FILMES A-C-H

As análises foram realizadas em um equipamento de FTIR marca JASCO, modelo FT/IR - 410, no modo de transmitância com reflexão, utilizando substrato de aço inox polido. Foram realizadas 128 varreduras no intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . Para cada condição de tratamento, foi utilizada uma amostra de aço inox de aproximadamente 15 mm X 15 mm X 1mm, sobre o qual o filme amorfo havia sido depositado.

5.2 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

As medições do ângulo de contato para os diferentes tratamentos foram realizadas através do método da gota séssil, utilizando gotas de água deionizada. Mediram-se 3 gotas por amostra, 10 vezes cada uma, totalizando 30 medições. Utilizou-se um goniômetro da marca RAMÉ-HART – 100-00 para realização das medições. O volume das gotas utilizado foi de 12 μL . A área das amostras de poliestireno e de polipropileno media aproximadamente 30 mm X 10 mm, bem como a área das amostras de filme amorfo, que havia sido depositado em lâminas de vidro de microscopia.

5.3 DETERMINAÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Um perfilômetro da marca VEECO – Dektak D - 150 foi utilizado para determinação da rugosidade média superficial (R_a), que é a média aritmética dos valores absolutos de picos e vales no comprimento de amostragem. Foram realizadas 7 medidas para cada amostra, com comprimento de varredura de 250 μm , em posições escolhidas aleatoriamente. Utilizou-se o mesmo tamanho das amostras da caracterização de ângulo de contato.

5.4 OBTENÇÃO DE MICROGRAFIAS E ANÁLISE DE EDS

As micrografias foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM – 6010LA. As análises de EDS foram realizadas pelo mesmo microscópio empregando um detector de raios-X Dry SD Hyper (EX 94410T1L11). Novamente, as dimensões das amostras aqui foram as mesmas utilizadas na caracterização de ângulo de contato.

5.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL

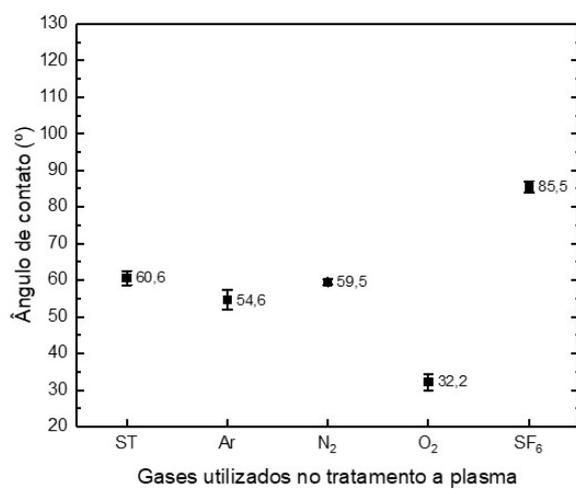
A composição química superficial foi analisada através da técnica de XPS, utilizando um analisador esférico modelo VSW HA-100, com radiação AlK ($h\nu = 1486,6$ eV). A pressão durante as medidas era sempre menor que 6×10^{-18} mbar. As amostras foram fixadas em um porta amostras de aço inoxidável com fita condutiva dupla face. As amostras de polietileno e polipropileno mediam aproximadamente 5 mm X 10 mm X 2mm, e as amostras de filme amorfo, depositadas em alumínio, mediam aproximadamente 5 mm X 5mm X 2 mm.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

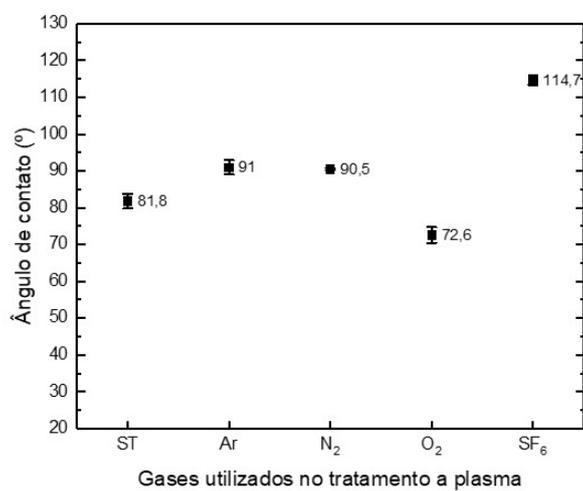
Nesta seção primeiramente serão apresentados os resultados da etapa de seleção de gases, seguidos pelos resultados da definição do tempo a serem utilizados nos tratamentos, e finalmente os resultados dos tratamentos realizados a diferentes pressões e potências.

6.1 SELEÇÃO DO GÁS A SER UTILIZADO NOS TRATAMENTOS

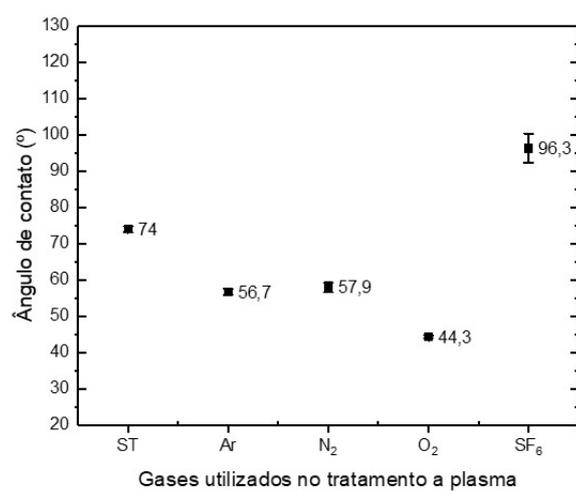
Os valores de ângulo de contato para os três diferentes substratos resultantes do tratamento com argônio, nitrogênio, oxigênio e hexafluoreto de enxofre foram medidas e os resultados estão mostrados na Figura 13 .



(a) Filme do tipo a-C-H



(b) Polipropileno



(c) Poliestireno

Figura 13 - Resultados de ângulo de contato dos substratos após tratamento com diversos gases (Ar, N₂, O₂ e SF₆) e sem tratamento (ST): (a) filme do tipo a-C-H, (b) polipropileno e (c) poliestireno.

Tratamentos com argônio e nitrogênio resultaram em alterações menores que 10° para o filme do tipo a-C-H e o polipropileno, e menores que 20° para o poliestireno. Os gases que promoveram maiores alterações no ângulo de contato foram oxigênio e o hexafluoreto de enxofre, sendo o último mais relevante para todos os três substratos, já que o polipropileno tratado com oxigênio apresentou redução menor que 10°.

Dessa maneira, o gás selecionado para realizar a série de tratamentos deste trabalho foi o hexafluoreto de enxofre, pois todos os substratos mostraram alterações significativas, maiores que 20°, nos resultados de ângulo de contato.

Nota-se que filme do tipo a-C-H e do poliestireno tratados com Ar, N₂ e O₂ apresentaram redução nos resultados de ângulo de contato. Isto era esperado, pois o tratamento com estes gases promove funcionalização com oxigênio e outros grupos polares, tornando a superfície mais hidrofílica. O aumento da rugosidade da superfície também é importante para este efeito.

Estudos de tratamentos de poliestireno utilizando plasma de nitrogênio indicaram que a superfície hidrofílica é gerada através da cisão de cadeias poliméricas, que permite a formação de carboxilas e carbonatos quando exposta ao ar atmosférico (IDAGE e BADRINARAYANAN, 1998). A exposição de polipropileno a plasma de hexametildissiloxano (HMDSO) e nitrogênio resulta, além da formação de grupos polares na superfície, em um aumento da rugosidade. A combinação dos dois fatores é apontada como causa do aumento da molhabilidade, em um estudo que utilizou plasma alimentado por uma fonte de corrente contínua e parâmetros que não resultaram em formação de filme, comum em plasmas contendo HMDSO (MORTAZAVI, S. HAMIDEH *et al.*, 2011). Filmes de polipropileno tratado a plasma de oxigênio-nitrogênio apresentaram formação de grupos C=O e aumento de

rugosidade, que mostraram relação com o aumento da molhabilidade do substrato (MORTAZAVI, S. H. *et al.*, 2011). Filmes do tipo a-C-H(N) depositados a plasma e tratados com plasma de nitrogênio e oxigênio também evidenciaram formação de grupos funcionais de oxigênio através de análises de XPS e relevo mais pronunciado, quando analisada por microscopia de força atômica (VON MÜHLEN *et al.*, 2005).

O polipropileno apresentou redução do ângulo de contato após tratamento com O₂, como esperado, e aumento do ângulo com Ar e N₂. Uma possível explicação para isto é a propensão que o polipropileno tem de sofrer *etching*, quando um hidrogênio é removido de um de seus carbonos terciários, em vez de funcionalização, que ocorre nos carbonos metílicos (FRANCE e SHORT, 1998).

Todos os substratos tratados com hexafluoreto de enxofre (SF₆) apresentaram aumento no ângulo de contato, em comparação aos substratos não tratados. Estudos do tratamento a plasma deste gás mostraram que este aumento se deve à presença de átomos de flúor na superfície, que pode substituir hidrogênios da cadeia polimérica (SELLI *et al.*, 2001, MANGINDAAN *et al.*, 2010, MANGINDAAN *et al.*, 2012).

6.2 DEFINIÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO

Os ângulos de contato dos substratos estudados mediante tratamentos com hexafluoreto de enxofre de 1, 5 e 10 minutos estão apresentadas na Figura 14. Após tratamento ocorreu aumento no ângulo de contato do polipropileno, de 60,6° para valores próximos de 127°, não havendo alterações significativas entre os diferentes tempos utilizados. Para o filme do tipo a-C-H, o tratamento de 10 minutos resulta em ângulo de contato inferior ao obtido no tratamento de 5 minutos. O

substrato de poliestireno apresentou aumento de ângulo de contato após tratamento de 10 minutos, em relação ao de 5 minutos. Ainda assim, considerando os melhores resultados dos tratamentos de 5 minutos para o filme a-C-H e o polipropileno, o tempo escolhido para a série de tratamentos variando potência e pressão foi de 5 minutos.

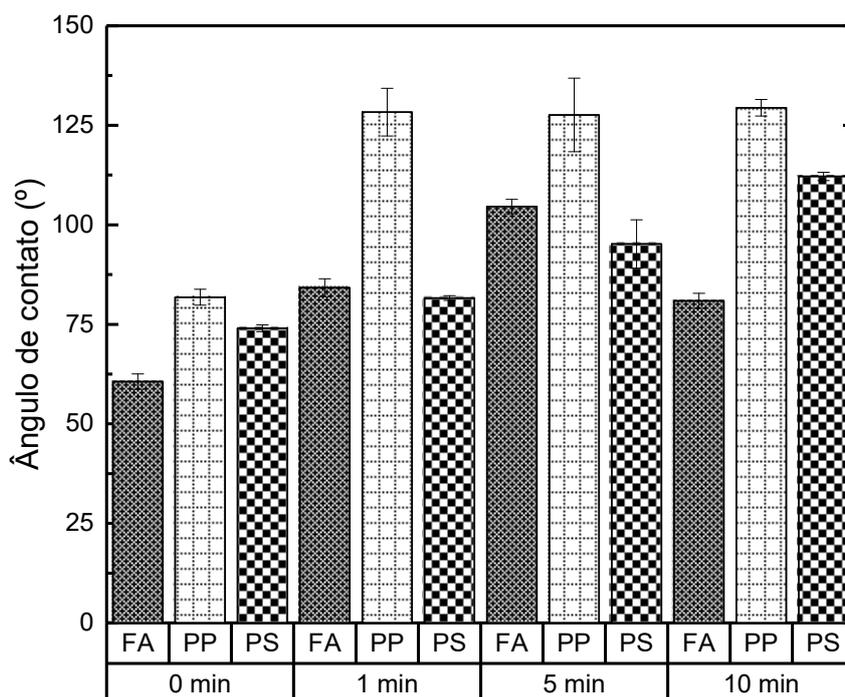


Figura 14 - Ângulo de contato dos substratos de filme do tipo a-C-H (FA), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), tratados com plasma de SF_6 em diferentes tempos

6.3 TRATAMENTOS A PLASMA VARIANDO POTÊNCIA E PRESSÃO

Os resultados dos tratamentos a plasma com SF_6 estão apresentados separadamente para cada substrato, e uma comparação entre os efeitos causados em cada um deles é feita no final da seção. Os valores de ângulo de contato obtidos com as séries de tratamentos para os três substratos estão apresentados na Figura 15 e na Figura 17, sendo que a primeira traz os dados organizados segundo variação de pressão para diferentes potências, e a segunda apresenta os dados

segundo variação de potência para diferentes pressões. Todos os substratos estão mostrados em cada uma delas. As análises foram realizadas um dia após os tratamentos.

6.3.1 Ângulo de Contato em Função da Pressão, Para Diferentes Potências

A Figura 15 mostra o comportamento dos ângulos de contato medidos para os substratos de filme do tipo a-C-H, polipropileno e poliestireno quando tratados em plasma de SF₆, mantendo-se constante as potências e variando a pressão.

Nela, nota-se que para o filme do tipo a-C-H o aumento da pressão, de maneira geral, permite obter superfícies mais hidrofóbicas até certo ponto, quando esta característica começa a diminuir. Conforme mais potência é fornecida ao sistema, notamos que o ponto de maior ângulo de contato é deslocado para maiores pressões, à direita das séries. Isto é esperado, pois quando uma maior quantidade de gás está presente no sistema também é exigida maior potência para tornar as espécies ativas. Esta afirmação concorda com o comportamento previsto pelo parâmetro W/F , sendo W a potência fornecida e F o fluxo de gás presente no sistema. Quando ocorre aumento da potência W para o mesmo fluxo F , a quantidade de elétrons livres e outras espécies ativas aumenta também. Como os tratamentos utilizam sempre os mesmos gases, não é necessário levar em consideração o parâmetro M , que indica peso molecular (D'AGOSTINO *et al.*, 1990). Para 20 W de potência aplicada, o ponto máximo é em 40 mTorr, com 103, 2°. Para 40 W, o ponto máximo ocorre em 60 mTorr, com 102,5°. Quando a potência é de 60 W, temos uma região relativamente estável quanto ao ângulo de contato a partir de 40 mTorr até 100 mTorr, com variações menores que 2°. Nos tratamentos utilizando

80 W de potência, encontramos o máximo ângulo de contato em 80 mTorr, com $111,1^\circ$. Quando a potência aumenta para 100 W, o ponto máximo está em 60 mTorr.

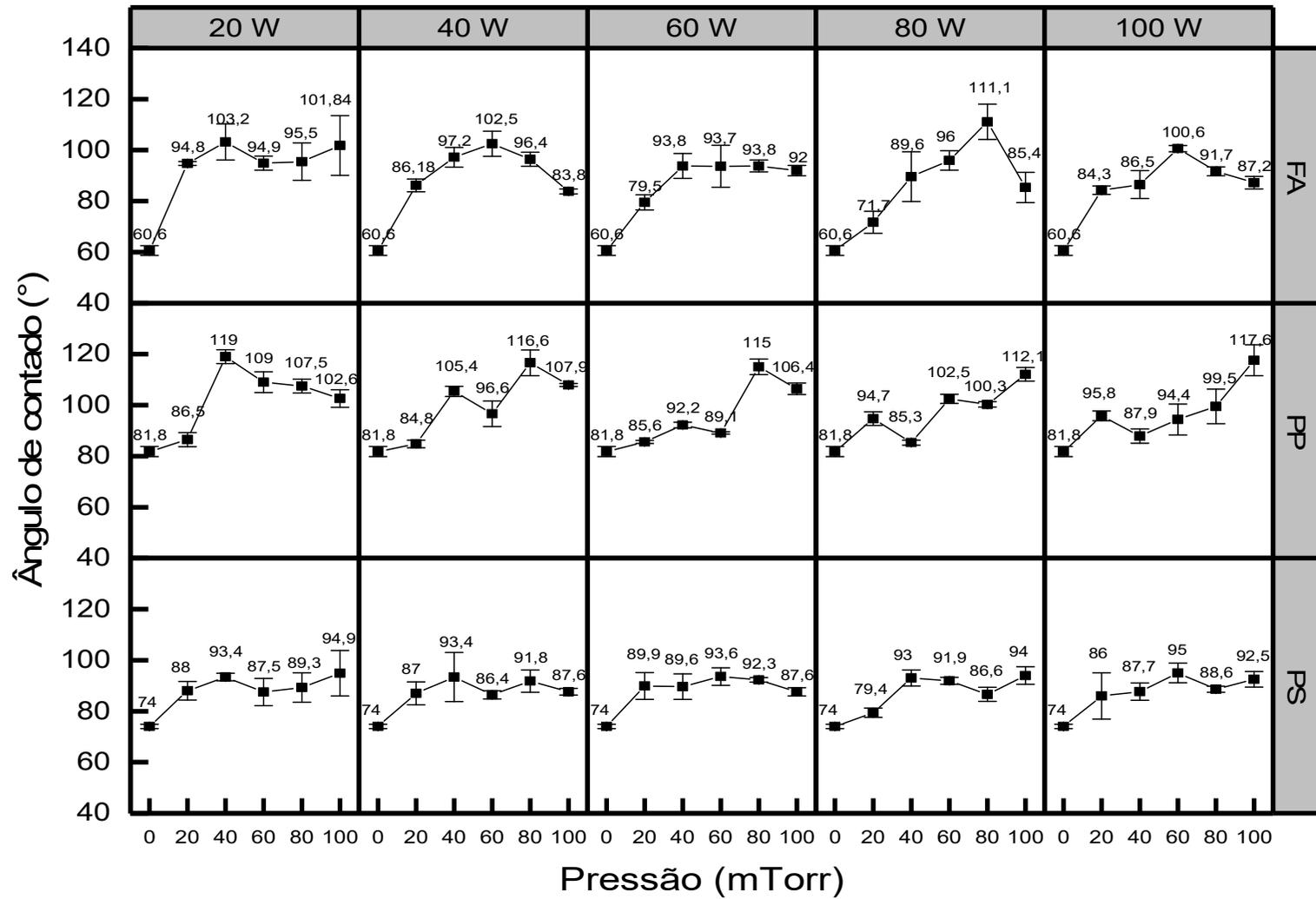


Figura 15 - Ângulo de contato para substratos de filme do tipo a-C-H (FA), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), variando a pressão para diferentes potências.

Antes do atingimento do ponto de maior ângulo de contato este valor aumenta gradualmente para os substratos tratados conforme aumenta a pressão. Isto pode ser devido à maior quantidade de espécies energéticas presentes em pressões maiores (GRILL, 1994, D'AGOSTINO *et al.*, 1997).

Para os tratamentos de polietileno a Figura 15 mostra deslocamento do ângulo de contato máximo para pressões maiores nas séries que utilizam potências de 20 W e 40 W, seguidos de quedas nestes valores. Para 60 W, o ponto máximo se mantém a 80 mTorr, com queda na sequência. Para 80 W e 100 W, os pontos máximos encontram-se a 100 mTorr. Como não foram realizados tratamentos para pressões e potências maiores que estas, existe a possibilidade de obter superfícies mais hidrofóbicas utilizando valores maiores destes parâmetros. No caso do filme amorfo, o ponto de saturação ocorreu em todas as séries de tratamento em que foi variada a pressão, exceto para 60 W.

Os ângulos de contato para pressões menores têm efeito menor para o polipropileno do que para o filme amorfo. Isto sugere maior facilidade de modificação da superfície deste último, provavelmente devido à sua estrutura, já que filmes depositados a plasma contêm em sua superfície radicais livres de longa vida (D'AGOSTINO *et al.*, 1990), o que pode facilitar as reações de modificação durante o tratamento.

O poliestireno é o substrato que se mostrou mais resistente à modificação de tratamento a plasma com SF₆. O maior aumento de ângulo de contato em relação ao substrato sem tratamento foi de 23,5°, quando se utilizou 100 W de potência e 60 mTorr de pressão. Nenhuma condição obteve aumento de ângulo de contato maior que 21° entre os tratamentos, sendo o maior valor de 95°. Este resultado é menor que os valores máximos apresentados pelos substratos tratados de filme do tipo a-

C-H e de polipropileno: 111,1° e 119°, respectivamente. Estes valores representam um aumento de 50,5° para o filme do tipo a-C-H e 37,2° para o polipropileno, em relação ao substrato sem tratamento.

Na Figura 15 não é possível identificar o ponto de saturação para os tratamentos de poliestireno realizados a 20 W e 80 W.

O substrato de poliestireno tratado não permite identificar uma relação bem definida entre potência e pressão nos tratamentos. A presença do anel aromático neste polímero, que é uma das causas da sua maior resistência a modificações superficiais pode ser também uma das causas desta fraca relação aparente. As reações devido ao tratamento são iniciadas com a remoção de um hidrogênio da cadeia polimérica, sendo mais fácil abstrair um hidrogênio de carbonos alifáticos do que de carbonos aromáticos. Assim, as reações com flúor e outras modificações podem ter comportamento ainda mais complexo e apresentar comportamento menos previsível (INAGAKI, 1996). A Figura 16 mostra a estrutura química do poliestireno.

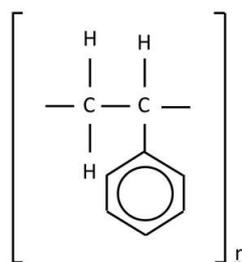


Figura 16 - Estrutura Química do Poliestireno

6.3.2 Ângulo de Contato em Função da Potência, para Diferentes Pressões.

A Figura 17 mostra o comportamento dos ângulos de contato medidos para os substratos de filme do tipo a-C-H, polipropileno e poliestireno quando tratados em plasma de SF₆, mantendo-se constante diferentes pressões e variando a potência.

A análise desta figura em relação ao filme do tipo a-C-H mostra que para pressão de 20 mTorr o ponto de máximo ângulo de contato é em 20 W. Maiores potências podem favorecer *etching* em detrimento de reações com espécies como o flúor, criando ligações pendentes que podem reagir com oxigênio mediante exposição ao ar atmosférico.

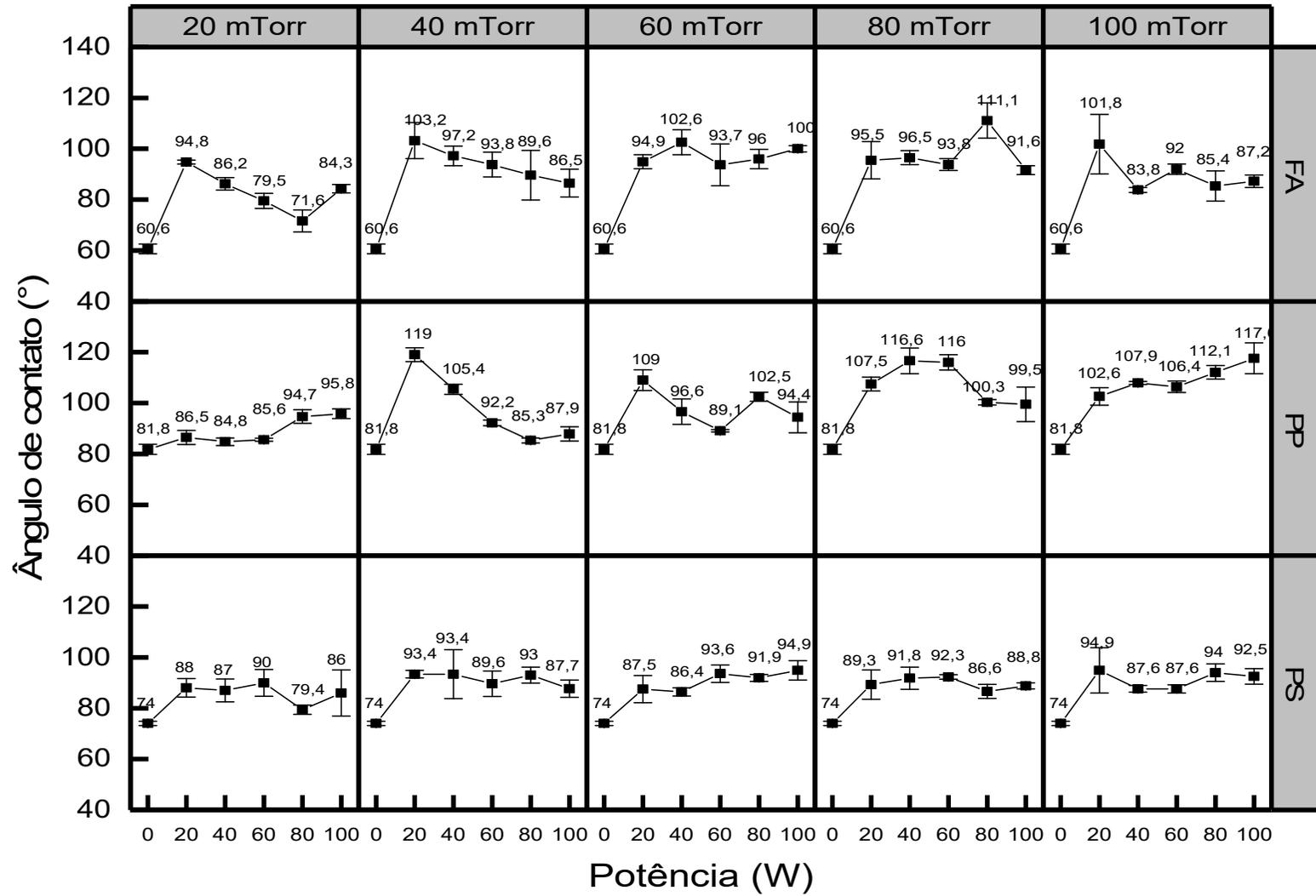


Figura 17 - Ângulo de contato para substratos de filme do tipo a-C-H (FA), polipropileno (PP) e poliestireno (PS), variando a potência para diferentes pressões.

Isto explicaria a diminuição do ângulo de contato após tratamentos com 40, 60, e 80 W. Quando se aplica 100 W a esta mesma pressão o ângulo de contato aumenta para 84,3°.

Quando a pressão no sistema é de 40 mTorr, temos o ponto máximo em 20 W novamente, e o gráfico não apresenta aumento de ângulo de contato a 100 W, como ocorreu na pressão de 20 mTorr.

A 60 mTorr, o ponto máximo é deslocado para 40 W, indicando maior necessidade de potência para efeitos similares ao tratamento realizado a 40 e 20 mTorr. Esta série de dados apresenta comportamento relativamente estável após tratamento. Utilizando pressão de 80 mTorr acontece novo deslocamento do máximo ângulo de contato em direção à região de potências maiores no gráfico, precedido por valores relativamente estáveis para pressões de 20, 40 e 60 W. Esta condição, de 80 mTorr a 80 W, se destaca do restante da série, pois é sucedida por nova queda no ângulo de contato quando se utiliza potência de 100 W.

Nestes gráficos de variação de potência esperava-se que o ponto de máximo ângulo de contato também fosse deslocado para potências maiores de maneira mais sistemática com o aumento de pressão, o que não ocorreu.

Quando os dados da Figura 17 são analisados em relação aos tratamentos de polipropileno nota-se que para pressão de 20 mTorr o ângulo de contato máximo é de 84,3°, menor do que o atingido para as séries a maiores pressões, que variaram de 109 a 119°. Esta série não apresenta ponto de saturação, e não há diferença expressiva entre os tratamentos, não variando mais que 10° entre eles. O ângulo de contato máximo obtido é de 95,8°, apenas 14° maior que o valor obtido para o polipropileno sem tratamento. Para 40 mTorr e 60 mTorr, temos o maior ângulo de contato a baixa potência, de 20 W, seguidos por quedas neste valor quando se

aumenta a potência, sugerindo novamente ação de *etching*. Para série realizada a 80 mTorr, o aumento no ângulo de contato é mais gradual, atingindo o ponto de saturação em $116,6^\circ$ a 40 W, ocorrendo queda destes valores para potências de 80 e 100 W. Já para a pressão de 100 mTorr o ponto de saturação não pode ser identificado, havendo a possibilidade de obter superfícies mais hidrofóbicas para maiores potências.

Os tratamentos de poliestireno apresentaram ponto de saturação em todas as séries, exceto nas realizados a 60 mTorr. Maiores potências nesta pressão podem resultar em superfícies ainda mais hidrofóbicas.

6.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos para ângulo de contato das amostras tratadas foram traduzidos graficamente em um diagrama *box plot*, também conhecido como desenho esquemático. Este diagrama fornece uma visão geral de posição, dispersão, assimetria, e dados discrepantes dos dados analisados (MORETTIN, 2002). As Figuras 18, 19 e 20 representam, respectivamente, os diagramas para os dados de ângulo de contato organizados segundo pressão, potência e substrato. Assim, os dados plotados nas duas primeiras figuras correspondem aos três substratos indistintamente.

A potência utilizada nos tratamentos se mostra um fator muito importante, visto que é possível notar uma tendência de aumento de ângulo do contato, à medida que esta também aumenta, no *box plot* da Figura 18. A mesma variação não é evidente para os diagramas de ângulo de contato segundo potência na Figura 19, onde existe o aumento esperado após início dos tratamentos, mas um leve comportamento decrescente é observado entre potências de 20 e 60 W. A Figura 18

ainda mostra que, conforme a potência aumenta, os valores de ângulo de contato tornam-se mais dispersos. Uma das razões para isto ocorrer é a diferente resistência de modificação que cada substrato tem frente aos tratamentos. Isto reforça que, em alguns casos, a maior densidade de espécies reativas em maiores pressões não é suficiente para causar grandes modificações no ângulo de contato.

A posição da mediana dos dados de 80 e 100 W indica maior assimetria de dados nestas pressões, comparadas a pressões menores.

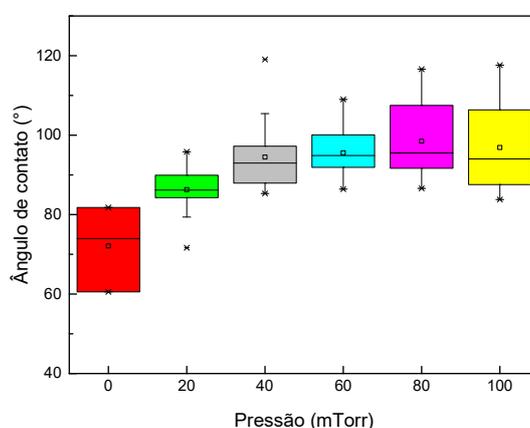


Figura 18 - *Box plot* para os valores de ângulo de contato obtidos nos tratamentos a plasma, organizados segundo a pressão utilizada.

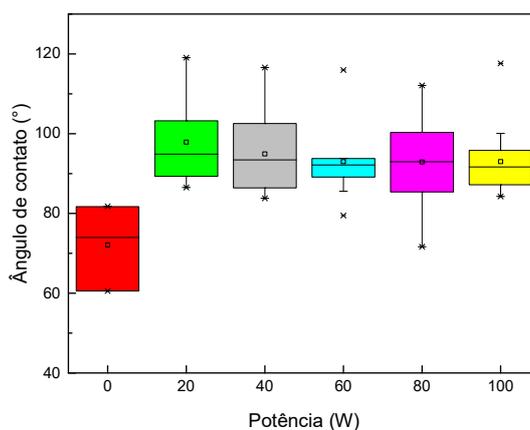


Figura 19 - *Box plot* para os valores de ângulo de contato obtidos nos tratamentos a plasma, organizados segundo a potência utilizada.

O *box plot* da Figura 20 indica que o substrato polietileno apresenta maior dispersão dos dados de ângulo de contato, seguido pelo filme amorfo e pelo poliestireno. A maior resistência deste último em sofrer modificações superficiais através dos tratamentos realizados, evidenciada na Figura 15 e Figura 17, fica mais uma vez demonstrada.

Os pontos *outliers* que aparecem nos três *box plots* não são aqui considerados produto de erro de observação ou arredondamento, conforme o ponto de vista estatístico (MORETTIN, 2002). Isto porque eles representam realmente valores diferentes dos demais, resultado da combinação de parâmetros de diferentes potências e pressões nos tratamentos.

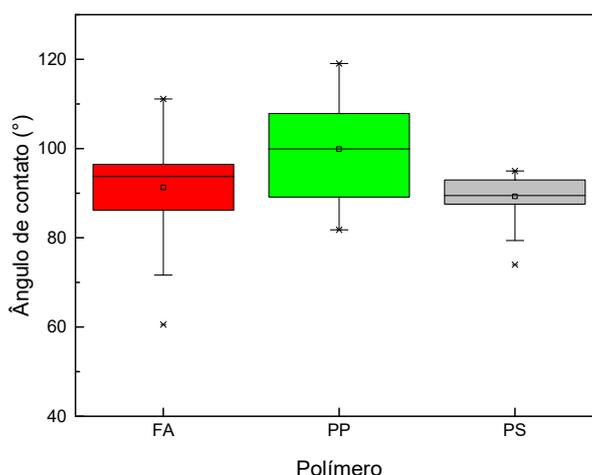


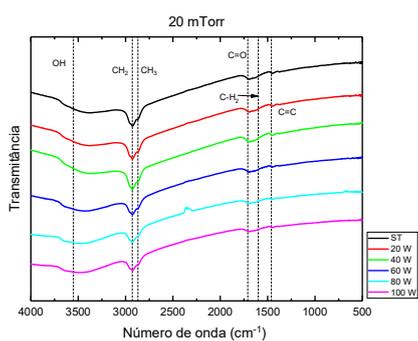
Figura 20 - Box plot para os valores de ângulo de contato obtidos nos tratamentos a plasma, organizados segundo o substrato.

6.5 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

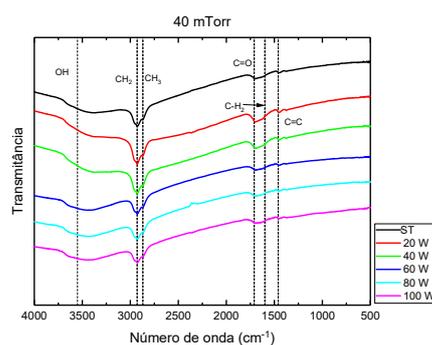
A Figura 21 mostra os espectros de FTIR para os tratamentos de filme do tipo a-C-H a diferentes potências. Neles, é possível identificar as seguintes regiões de absorção: bandas próximas a 3550 cm^{-1} que são características de grupos OH

(D'AGOSTINO *et al.*, 1990), picos em 2929 cm^{-1} e eventuais ombros em 2869 cm^{-1} associados ao modo de vibração simétricos e assimétricos de CH_2 e CH_3 (DURRANT *et al.*, 1992), em 1710 cm^{-1} referente a $\text{C}=\text{O}$, e em 1599 cm^{-1} ocorre absorção característica de $\text{C}=\text{C}$ (D'AGOSTINO *et al.*, 1990, ARIAS-DURÁN *et al.*, 2013). Em 1460 cm^{-1} pode ainda ser notada em algumas condições de pressão e potência a absorção característica grupos $\text{C}-\text{H}_2$ (MANSUR *et al.*, 2008). A presença de grupos contendo oxigênio, como hidroxilas e carbonilas é provavelmente uma consequência da exposição da superfície tratada a atmosfera, permitindo que radicais formados durante aplicação do plasma reagissem com oxigênio atmosférico (DURRANT *et al.*, 1992).

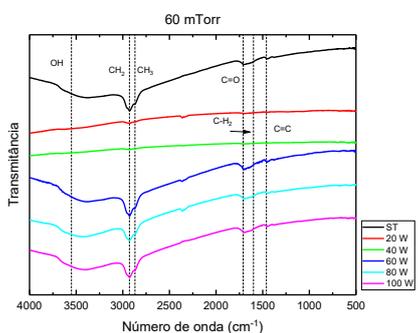
Os tratamentos realizados a 80 mTorr e 100 mTorr apresentam redução das absorções características de grupos contendo carbono à medida que a potência é aumentada. Para pressões mais baixas de 20, 40 e 60 mTorr este efeito não é evidente.



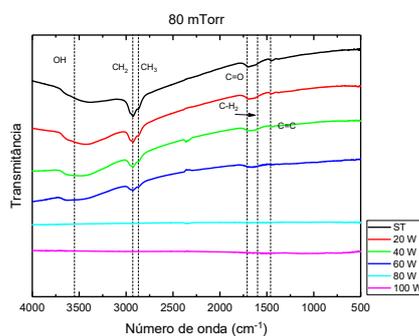
(a) Filme do tipo a-C-H tratado a 20mTorr



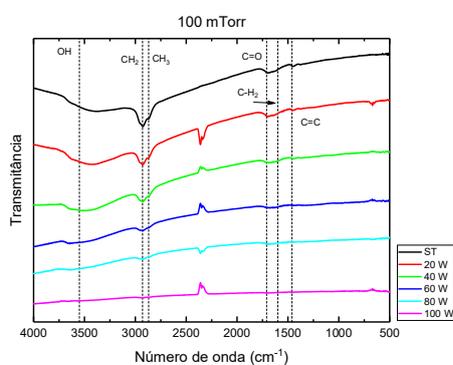
(b) Filme do tipo a-C-H tratado a 40mTorr



(c) Filme do tipo a-C-H tratado a 60mTorr



(d) Filme do tipo a-C-H tratado a 80mTorr



(e) Filme do tipo a-C-H tratado a 100mTorr

Figura 21 - Espectros de FTIR para filmes de tipo a-C-H tratados a diferentes potências, variando a pressão: (a) tratado a 20mTorr, (b) tratado a 40mTorr, (c) tratado a 60mTorr, (d) tratado a 80mTorr e (e) tratado a 100mTorr.

Não foi possível identificar absorções referentes a flúor através desta técnica para estes filmes.

6.6 RUGOSIDADE MÉDIA

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os dados de ângulo de contato e rugosidade média dos substratos de filme do tipo a-C-H, polipropileno e poliestireno, respectivamente, tratados em função da potência a pressões de 20 a 100 mTorr.

Em relação ao filme do tipo a-C-H, os tratamentos realizados a 40 mTorr apresentam valores de rugosidade média que seguem a mesma tendência dos valores de ângulo de contato. Nas demais pressões, não é possível estabelecer uma relação clara entre os resultados das duas análises. Para estes filmes, de maneira geral, as análises de rugosidade superficial não conseguem identificar aumento de rugosidade em conjunto com o aumento de ângulo de contato como é relatado na literatura para polímeros convencionais (RANGEL *et al.*, 2003) (LIU, CHEN, MU, *et al.*, 2011) (LIU, CHEN, CHEN, *et al.*, 2011) (MORTAZAVI, S. H. *et al.*, 2011). Nestes casos a relação entre rugosidade e ângulo de contato foi estabelecida através de imagens de AFM ou MEV, que mostram alterações no relevo das amostras.

O mesmo ocorre com os substratos de polipropileno, para os quais é possível notar tendências semelhantes para rugosidade e ângulo de contato apenas nos tratamentos que utilizaram 80 mTorr de pressão. Ainda assim, a variação entre os resultados de rugosidade é pequena, menor que 3 nm.

Todos os substratos de poliestireno tratados mostraram aumento da rugosidade média em relação ao substrato não tratado. As condições que utilizaram 40 e 60 mTorr de pressão parcial de SF₆ apresentam comportamento da rugosidade média semelhante ao do ângulo de contato, o que não ocorreu para as demais condições.

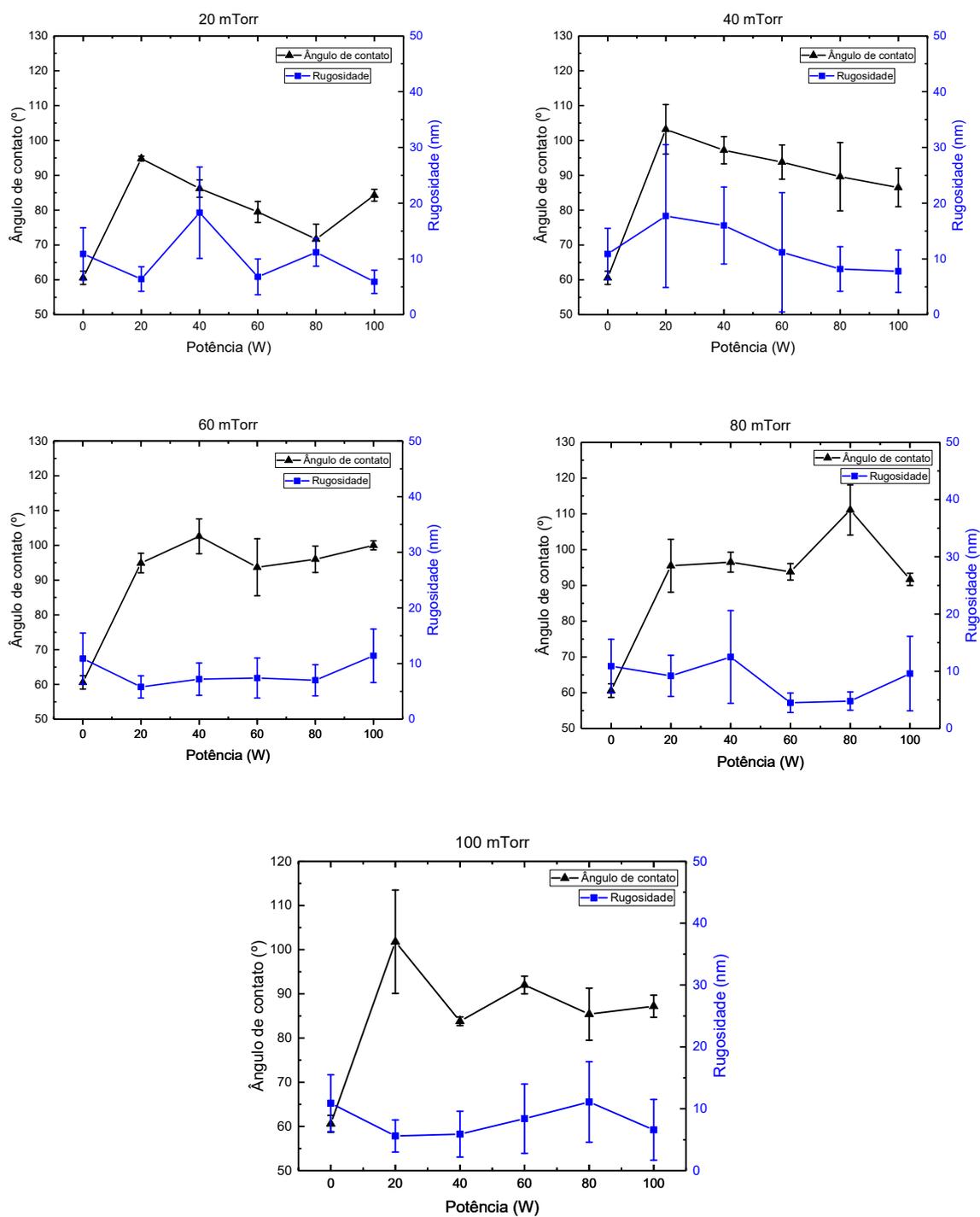


Figura 22 - Ângulo de contato e rugosidade média dos substratos de filme do tipo a-C-H, tratados a diferentes pressões em função da potência: (a) tratado a 20mTorr, (b) tratado a 40mTorr, (c) tratado a 60mTorr, (d) tratado a 80mTorr e (e) tratado a 100mTorr.

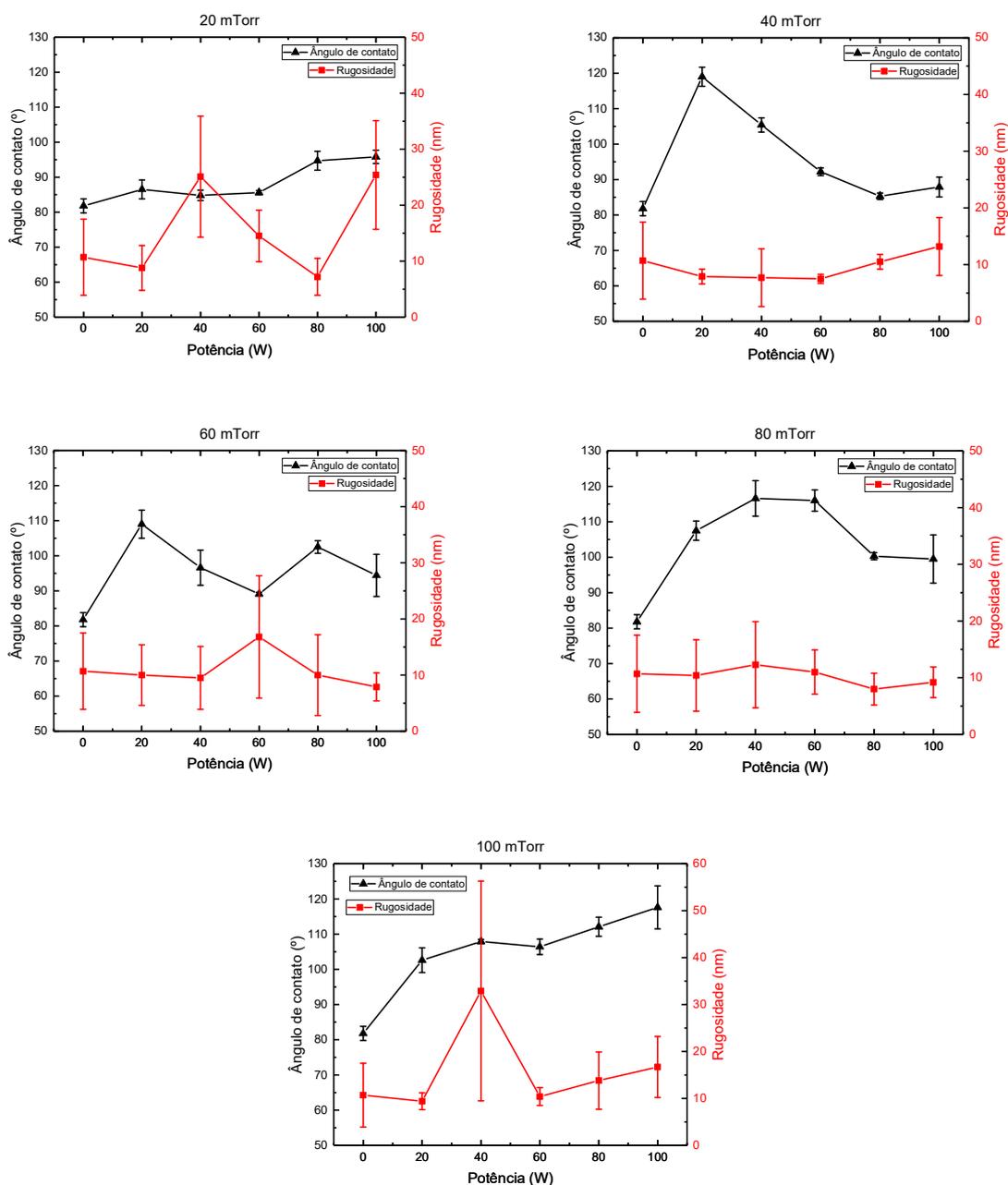


Figura 23 - Ângulo de contato e rugosidade média dos substratos de polipropileno, tratados a diferentes pressões em função da potência: (a) tratado a 20mTorr, (b) tratado a 40mTorr, (c) tratado a 60mTorr, (d) tratado a 80mTorr e (e) tratado a 100mTorr.

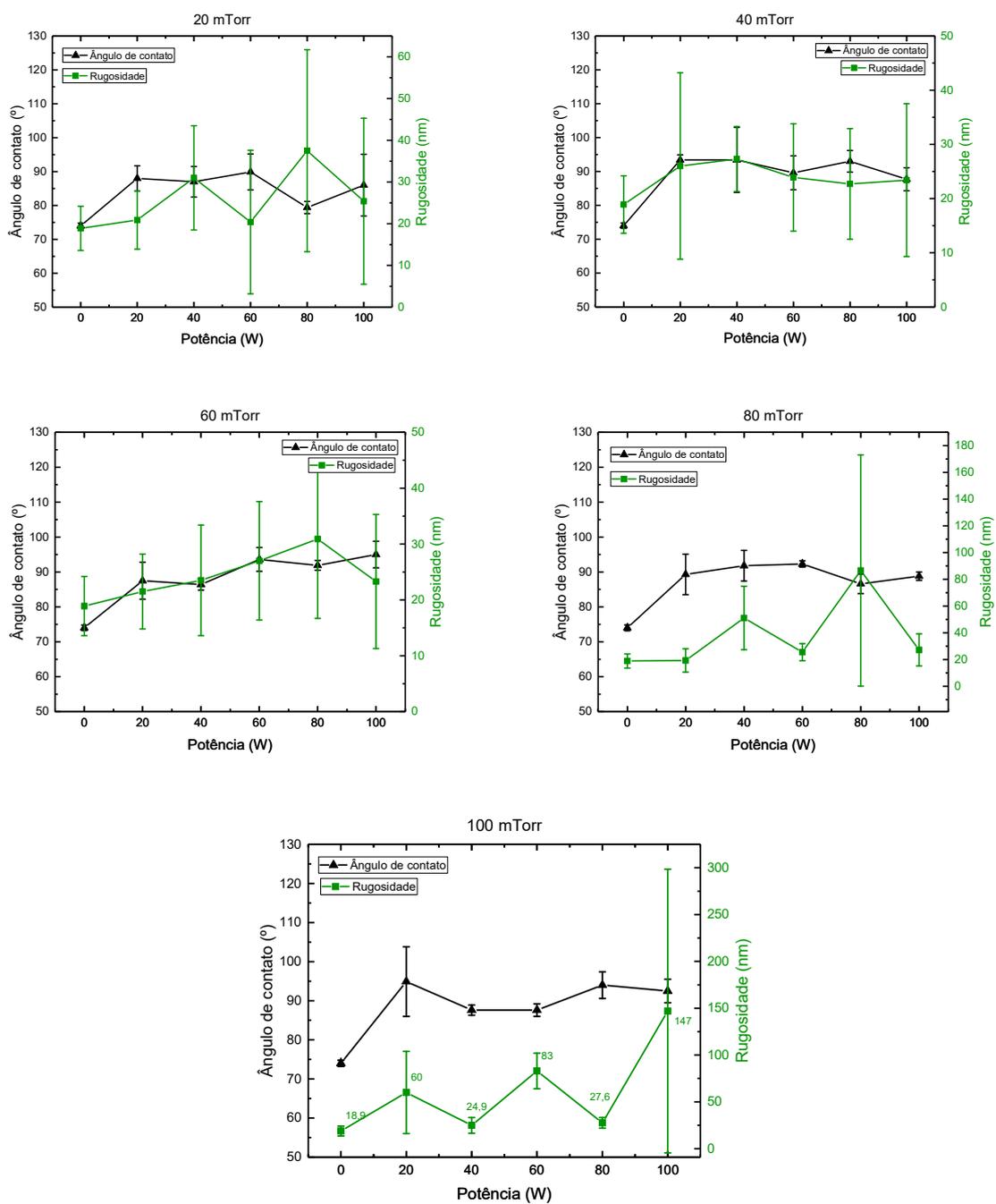


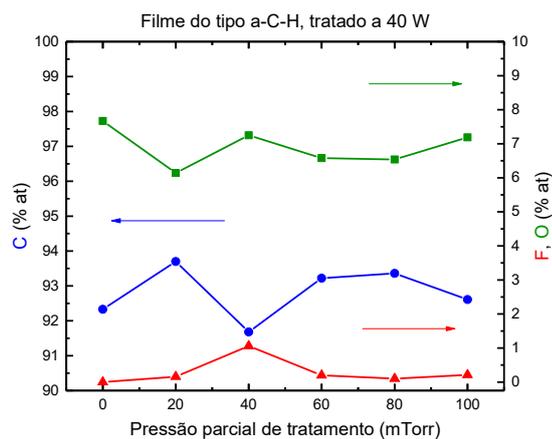
Figura 24 - Ângulo de contato e rugosidade média dos substratos de poliestireno, tratados a diferentes pressões em função da potência: tratado a 20mTorr, (b) tratado a 40mTorr, (c) tratado a 60mTorr, (d) tratado a 80mTorr e (e) tratado a 100mTorr.

6.7 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE EDS

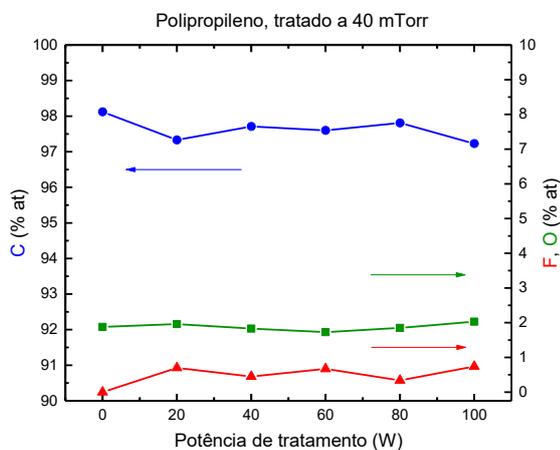
Para a realização das análises de EDS foi escolhida uma série de tratamentos de cada substrato. No caso do filme amorfo, os tratamentos escolhidos foram realizados a 40 W em diferentes pressões. Esta série apresentou aumento gradual de ângulo de contato, até atingir um ponto máximo em 60 mTorr e posterior diminuição destes valores para as demais pressões, de 80 e 100 mTorr. Para o polipropileno a condição escolhida foi a de 40 mTorr em função da potência, que apresentou ângulo de contato máximo em 20 W e diminuição gradual para as demais potências. A série de tratamentos escolhida para o poliestireno foi a realizada a 60 W em função da pressão, que após tratamento apresentou ângulos de contato com pouca variação entre eles, menor que 6°. A intenção foi escolher diferentes comportamentos dos valores de ângulo de contato para verificar uma possível relação com a quantidade de flúor nas amostras.

A Figura 25 apresenta os resultados das análises de EDS das séries de tratamento escolhidas para cada substrato, em porcentagem atômica dos elementos encontrados. Todos as amostras submetidas a tratamento apresentam uma pequena quantidade de flúor, que não foi encontrado nas análises das amostras de substratos não tratados. Isto indica que o flúor tem influência na modificação do ângulo de contato das superfícies, tornando-as mais hidrofóbicas, conforme mostrado nas Figuras 14 e 16. Entretanto, as porcentagens deste elemento encontradas nestas análises não variam com a mesma tendência dos resultados de ângulo de contato. Para o filme amorfo, esperava-se que a maior quantidade de flúor fosse encontrada a 60 W, que é o ponto que apresentou maior ângulo de contato desta série. Pelo mesmo motivo maior porcentagem de flúor era esperada em 20 W nas séries de polipropileno. Em nenhum dos dois casos isto ocorreu. Os

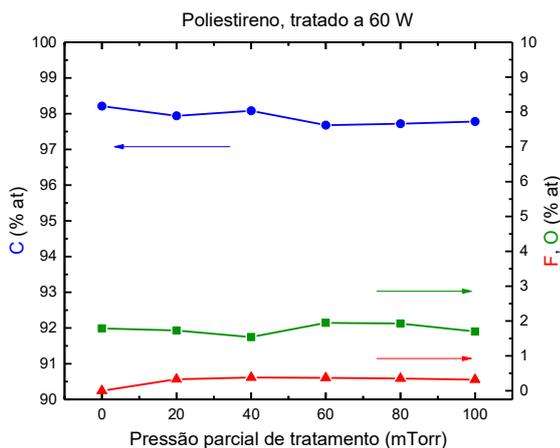
substratos de poliestireno mostram quantidades parecidas de flúor para todos os tratamentos. Embora estas quantidades não aumentem ou diminuam exatamente como os valores de ângulo de contato da série, este é o substrato em que o ângulo de contato e a presença de flúor mostram certa relação. Importante lembrar que a análise de EDS atinge profundidades da ordem de micrômetros, e os tratamentos a plasma provocam modificações apenas na superfície dos substratos, ou seja, apenas alguns nanômetros. Desta maneira, as análises de EDS foram importantes para evidenciar que os tratamentos incorporaram flúor nos substratos, mas não é sensível o suficiente para relacionar as alterações superficiais com a quantidade deste elemento mostrada nos resultados. Para isto, análises de XPS são mais adequadas e serão apresentadas na Seção 6.10.



(a) Filme do tipo a-C-H



(b) Polipropileno



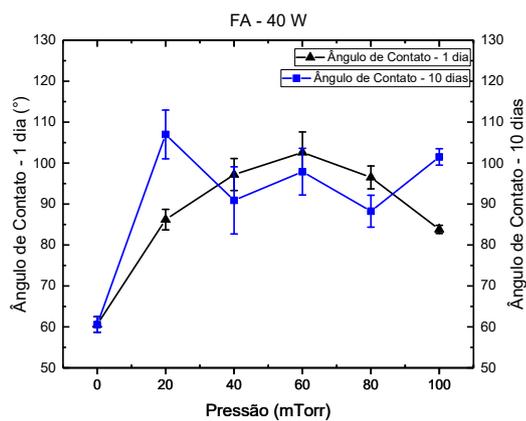
(c) Poliestireno

Figura 25 - Elementos encontrados nas análises de EDS dos substratos: (a) filme do tipo a-C-H tratados a 40 W em função da pressão, (b) polipropileno tratados a 40 mTorr em função da potência e (c) poliestireno tratados a 60 W em função da pressão.

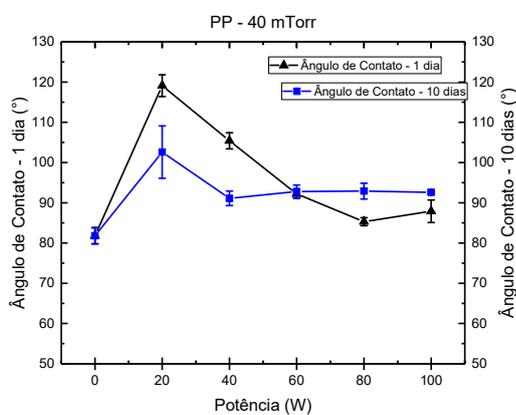
6.8 ENVELHECIMENTO

A Figura 26 mostra o ângulo de contato medido após dez dias da realização do tratamento a plasma para: (a) filme amorfo do tipo a-C-H tratado a 40 W em função da pressão, (b) polipropileno tratado a 40 mTorr em função da potência e (c) poliestireno tratado a 60 W em função da pressão. Em todos os substratos ocorre redução do ângulo de contato em relação aos valores obtidos inicialmente, pelo menos em três pontos de cada série de substrato. Foi observado também aumento do ângulo de contato em algumas condições, o que é inesperado.

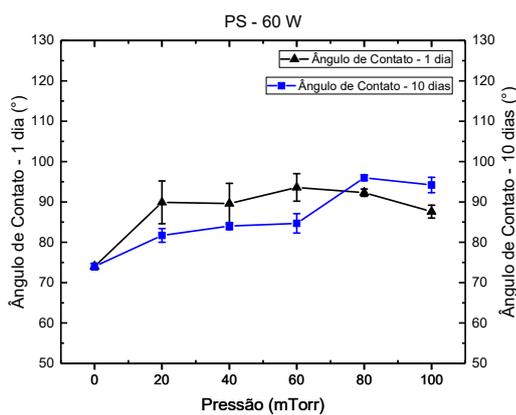
A recuperação em parte da característica hidrofílica de polímeros pode ser atribuída à reorganização das cadeias poliméricas e grupos funcionais, na tentativa de minimizar sua energia superficial (BERGBREITER, 1994).



(a) Filme do tipo a-C-H



(b) Polipropileno



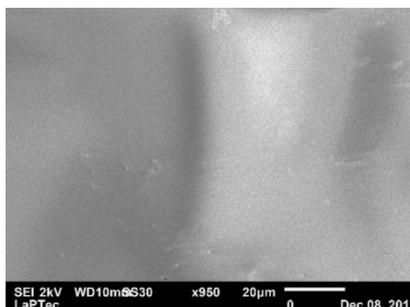
(c) Poliestireno

Figura 26 - Ângulo de contato medido após dez dias da realização do tratamento.

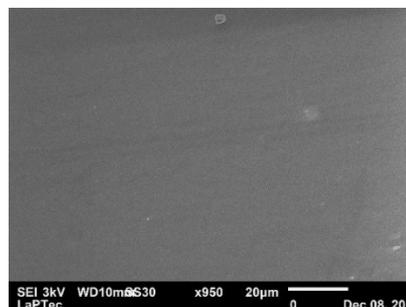
- (a) Filme amorfo tratado a 40 W, em função da pressão.
 (b) Polipropileno tratado a 40 mTorr, em função da potência.
 (c) Poliestireno tratado a 60 W, em função da pressão.

6.9 MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE

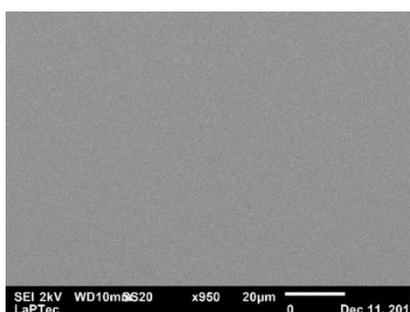
A Figura 27 mostra micrografias dos três substratos sem tratamento, lado a lado de um exemplo de sua respectiva superfície tratada.



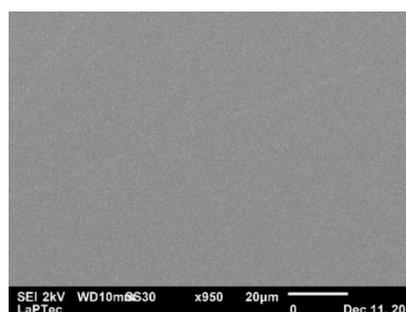
(a) Filme do tipo a-C-H
Sem tratamento



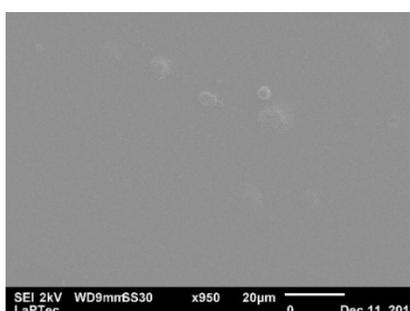
(b) Filme do tipo a-C-H tratado
40W – 100 mTorr



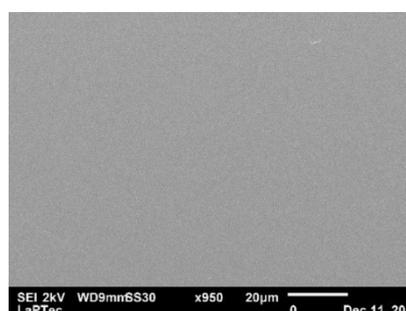
(c) Polipropileno
Sem tratamento



(d) Polipropileno tratado
100 W – 20 mTorr



(e) Poliestireno
Sem tratamento



(f) Poliestireno tratado
60 W – 100 mTorr

Figura 27 – Micrografias de MEV da superfície de substratos.
(a) filme amorfo sem tratamento, (b) filme amorfo tratado a 40 W e 100 mTorr, (c) polipropileno sem tratamento, (d) polipropileno tratado a 100 W e 20 mTorr, (e) poliestireno sem tratamento, (f) poliestireno tratado a 60 W e 100 mTorr.

As micrografias não indicam diferenças que possam ser relacionadas à alguma alteração superficial, por este motivo foi escolhida apenas uma condição de tratamento para cada substrato, com finalidade ilustrativa.

6.10 ANÁLISES DE XPS

Foram selecionadas seis amostras para serem analisadas através de XPS, sendo uma amostra de cada um dos três substratos sem tratamento e uma amostra de cada um dos três substratos que apresentou maior alteração no ângulo de contato após tratamento: 20 W/ 100 mTorr para o poliestireno, 40 W/ 20 mTorr para o polipropileno e 80 W/ 80 mTorr para o filme amorfo.

O pico de C1s do espectro de poliestireno sem tratamento, quando deconvoluído, mostra picos nas energias de ligação de 284,6 eV, correspondente a grupos C-C e C-H e em 286,2 eV, correspondente a grupos C-O-C (ROSSI *et al.*, 2017). As amostras de poliestireno tratado com plasma de SF₆ apresentam, além destes, picos em 288,9 eV, 291,2 eV e 293 eV, que correspondem a grupos CF, CF₂ e CF₃, respectivamente (LOPES *et al.*, 2008).

Em relação ao sinal de F 1s, foram encontrados nos espectros das amostras de poliestireno tratado picos em 688,2 e 689,94 eV, referentes aos grupos (CF)_n. A energia de ligação de 686,7 eV indica a presença de grupos C_xF, com “x” entre 2 e 4 (OLGA, 2000).

O sinal de S 2p nestas análises acusou ainda a presença de enxofre atômico em 164,05 eV (YAGI *et al.*, 2012) e grupos SO₂ e SO₃, em 166,24 e 168,93 eV, respectivamente (AKHAVAN *et al.*, 2014). Compostos adsorvidos SO_x, com “x” igual a 3 ou 4 podem ser encontrados em 167,42 eV (YAGI *et al.*, 2012).

No espectro O1s da amostra de poliestireno sem tratamento encontramos picos em 531,26, 532,78 e 534,27 eV, que indicam, respectivamente C=O (ROSENTHAL *et al.*, 2010), H-O-C e C(=O)OH (ROSSI *et al.*, 2017). Este espectro da amostra tratada indica novamente a presença destes dois últimos grupos.

As análises das amostras de polipropileno sem tratamento para o sinal C1s mostram novamente picos nas energias de ligação de 284,6 eV, correspondente a grupos C-C e C-H e nas energias de ligação 286,2 eV, correspondente a grupos C-O-C. O espectro em O1s apresenta picos em 528,4, 532,3 e 534,2 eV. Eles podem ser atribuídos, respectivamente, a grupos O-OH, H-O-C e grupos C(=O)OH.

Nas amostras tratadas deste substrato temos no sinal C1s novamente picos em 284,6 eV, 286,4 eV, além de 288,3 eV e 290,4 eV. Estes dois últimos correspondem, respectivamente, a C-O e C=O (LOPES *et al.*, 2008) e CF₂ (DURRANT *et al.*, 1996). No espectro O1s, temos novamente o pico em 532,2 eV, além de um pico em 533,8 eV, este último correspondendo a ligações C(=O)OH. No sinal F1s temos picos em 687,1 e 688,22 eV que podem ser atribuídos a grupos CF₂ ou CF₃, além de um pico em 689,47 eV relacionado a grupos CF (OLGA, 2000). Este último também pode ser relacionado à presença de trifluoretileno (C₂HF₃). As análises referentes ao sinal S2p acusam enxofre atômico, espécies não oxidadas, como SH, S-C e S-S nos picos em 163,5 e 164,71 eV, além de compostos SO_x adsorvidos, com "x" igual a 3 ou 4 no pico que aparece em 168,16 eV. A indicação da presença de compostos SO₃H, SO₂ e SO₃ pode ser indicada pela presença do pico em 169,34 eV (AKHAVAN *et al.*, 2014). Aminas NH₂ e o composto N-C=O podem estar presentes, indicados pelos picos em 399,6 e 401,4 eV, nesta ordem.

Os espectros C1s da amostra de filme amorfo sem tratamento apresentam também picos em 284,6 e 286,7 eV, correspondente a grupos C-C e C-H no primeiro

caso e a grupos C-O-C no último. O sinal O1s apresenta os picos 531,4 e 532,6 eV que indicam, respectivamente grupos C=O e H-O-C. O espectro F1s indica a presença de C_xF , com “x” sendo 2 ou 4 (OLGA, 2000). Grupos C-N e N-C=O são indicados pelos picos em 398,8 e 400,2 no espectro de N1s. Picos em 162,8 e 164 eV no sinal S2p podem indicar enxofre atômico na superfície do substrato. No espectro O1s os picos em 530,7, 532,19 e 533,55 eV são referentes a O=C, H-O-C e água adsorvida, nesta ordem. Interessante notar que este último pico não aparece nos substratos de poliestireno e polipropileno, indicando que o filme amorfo hidrogenado utilizado como substrato neste trabalho tem maior facilidade em absorver água do ambiente.

Na amostra de filme tratado encontramos C_xF , com “x” sendo 2 ou 4, no pico em 686,89 eV, no espectro F1s. Picos em 284,6 e 286,4 eV se repetem no espectro C1s, aparecendo agora também a indicação da presença de grupos C-F em 288,5 eV. Os picos do espectro O1s se repetem, e em N1s temos 398,48 e 399,92 eV, referentes a C-N e NH_2 , respectivamente. O espectro S2p indica enxofre atômico na superfície tratada, em 163,3, 164,4 eV, grupos SO_x , com “x” 3 ou 4 em 165,56 e 167,57 eV e SO_3 em 168,74 eV.

Assim, a presença de flúor após o tratamento com plasma de SF_6 nas amostras de poliestireno pode ser observado não só no espectro F 1s, com grupos C_xF , como também no espectro C 1s, que indicou presença de CF, CF_2 e CF_3 . Nas amostras de polipropileno as indicações da presença de flúor vêm do espectro F 1s, apenas. O filme amorfo, além do espectro F 1s, também há a indicação da presença de flúor no espectro O 1s. Estes grupos, de característica covalente, indicam que pode ter ocorrido a formação de uma superfície parecida com a do politetrafluoretileno, permitindo a característica hidrofóbica dos substratos tratados

(CAVALCANTE CORDEIRO *et al.*, 2018). Os grupos C-C, C-H e C-O-C estão presentes em todos os substratos, indicados pelo espectro C 1s. Também aparecem nos três substratos ligações duplas contendo oxigênio, presentes nas deconvoluções dos espectros O 1s.

As razões entre F e C são mostradas na Tabela 3. Ela evidencia a incorporação de flúor na superfície dos substratos de polipropileno e poliestireno após tratamento com plasma de SF₆.

O substrato de filme amorfo indica uma razão F/C de 0,0008 antes do tratamento. Isto provavelmente se deve à contaminação no sistema de alimentação de gases do reator, já que a razão F/C após do tratamento é duas ordens de grandeza maior: 0,03.

Tabela 3 - Razões F/C para amostras dos substratos tratados e não tratados.

	Razão F/C Antes do tratamento	Razão F/C Após o tratamento
FA - 80 W/ 80 mTorr	0,0008	0,03
PP - 40 W/ 20 mTorr	0	0,14
PS - 20 W/ 100 mTorr	0	0,60

6.11 Investigação do efeito de vizinhança nas amostras tratadas

Os tratamentos a plasma dos três substratos investigados neste trabalho foram realizados ao mesmo tempo. Isto é, para as mesmas condições de pressão e potência, os três substratos foram posicionados juntos na câmara, lado a lado, a fim de aproveitar o tempo de utilização do equipamento e tornar viável a investigação de todas as condições. Outra questão relacionada ao aproveitamento de tempo é referente às diversas análises necessárias para caracterização, onde se faria necessário um ciclo de tratamento para cada amostra, se fosse adotado o procedimento de submetê-las a tratamento isoladamente. Isto também poderia acentuar possíveis diferenças entre um ciclo de tratamento e outro, devido aos

parâmetros do equipamento, alterações sutis na composição do oxigênio atmosférico da pressão de fundo, entre outros fatores. As posições de amostras reservadas para as diferentes análises foram preservadas para todas as séries de tratamentos. Para aprofundar o estudo e verificar a influência que os substratos vizinhos podem causar nas amostras, foram realizadas séries de tratamentos nas condições que resultaram em maior aumento de ângulo de contato para os substratos poliméricos, variando-se a vizinhança conforme a Tabela 4:

Tabela 4 – Condições de vizinhança investigadas

	Poliestireno	Polipropileno
Condição de Tratamento	20 W/ 100 mTorr	40W/ 20 mTorr
Vizinhança	Apenas PS	Apenas PP
	PS + PP	PP + PP
	PS + PS	PP + PS
	PS + FA	PP + FA

As condições de vizinhança “Apenas PS” e “Apenas PP” foram realizadas com uma única amostra de poliestireno e polipropileno, respectivamente, no reator. As condições “PS + PP”, “PS + PS” e “PS + FA” foram realizadas com uma amostra de poliestireno mais sete amostras de polipropileno, poliestireno e filme amorfo, respectivamente, dentro do reator. Da mesma maneira foram realizadas as condições de vizinhança “PP + PP”, “PP + OS” e “PP + FA”. A posição da amostra a ser analisada foi mantida a mesma utilizada na condição original, com todos os substratos na câmara.

A comparação entre as modificações no ângulo de contato obtidas nos tratamentos com as condições originais e as obtidas com os três substratos na vizinhança estão mostrados na Figura 28 para o poliestireno, e na Figura 29 para o polipropileno.

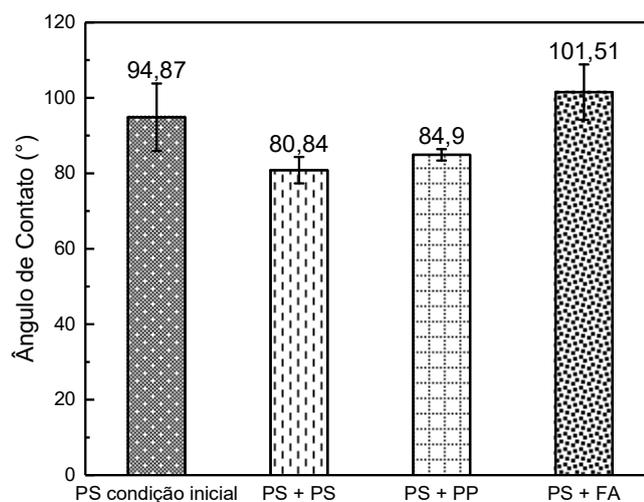


Figura 28 - Comparação entre as modificações obtidas no ângulo de contato do poliestireno para a condição de tratamento original, de 20 W e 100 mTorr, e as vizinhanças investigadas

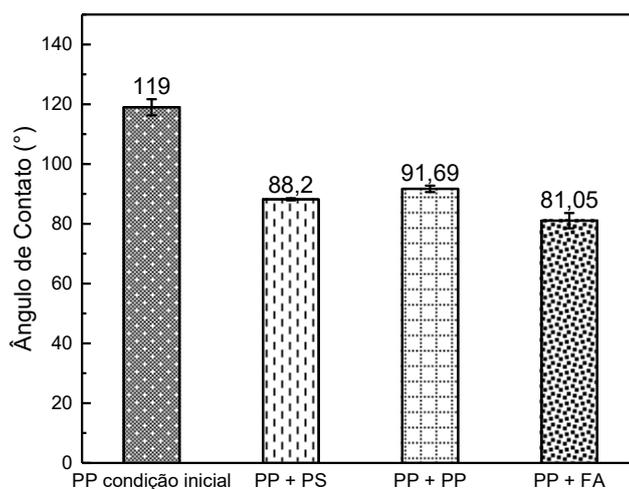


Figura 29 - Comparação entre as modificações obtidas no ângulo de contato do polipropileno para a condição de tratamento original, de 40 W e 20 mTorr, e as vizinhanças investigadas.

A vizinhança do poliestireno tem menos efeito no ângulo de contato das amostras analisadas do que para o polipropileno. Para aquelas, o filme amorfo tem maior influência, provavelmente devido à sua estrutura mais suscetível aos efeitos do plasma, conforme já discutido neste trabalho. Assim, durante o tratamento o filme

amorfo pode contribuir com mais espécies para a atmosfera do plasma, influenciando no ângulo de contato.

Os resultados para o polipropileno apresentam modificações mais acentuadas, onde em todos os casos o ângulo de contato foi diminuído em relação à condição inicial, para além do erro esperado. A estrutura do polipropileno, mais suscetível às alterações, é uma possível causa destes efeitos.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os tratamentos a plasma de SF₆ de polímeros convencionais e depositados a plasma provocaram modificações superficiais em relação ao ângulo de contato nos três substratos investigados neste trabalho. O filme amorfo do tipo a-C-H se mostrou mais suscetível a estas modificações.

Todos os tratamentos com SF₆ tornaram as superfícies mais hidrofóbicas, e o grau em que isto ocorre depende da combinação dos parâmetros de potência e pressão. Não foram identificados padrões rígidos para os três polímeros, mas de maneira geral é possível afirmar que uma maior quantidade de espécies presentes no plasma precisa de mais potência para ser excitada a ponto de causar reações químicas na a superfície tratada.

O filme amorfo permite identificar com maior clareza este comportamento, mostrando pontos de saturação na relação entre potência e pressão com o aumento de ângulo de contato. O polipropileno também apresenta pontos de saturação, de maneira menos sistemática. No caso do poliestireno, também ocorre aumento do ângulo de contato após os tratamentos a plasma de SF₆, mas a variação de parâmetros ao longo das séries não resulta em grandes alterações entre eles. Isto mostra que a microestrutura dos substratos tem forte influência na maneira como sua superfície interage com o plasma.

Análises realizadas através de perfilômetro não permitiram identificar relação entre os tratamentos e alterações na rugosidade. As micrografias obtidas através de MEV também não acusam alterações entre elas.

Ensaio de EDS apontaram a presença de flúor após os tratamentos com SF₆, sendo possível atribuir o aumento de ângulo de contato, pelo menos em parte, a este elemento.

Os ensaios de ângulo de contato após dez dias mostraram que os tratamentos a plasma destes polímeros têm seus efeitos diminuídos em relação aos valores iniciais obtidos após um dia de tratamento, com algumas exceções em que foram obtidos valores maiores.

As análises de XPS indicaram a presença de flúor após o tratamento com plasma de SF₆, evidenciada através de picos de energia de ligação nos espectros C 1s e F 1s da amostra de poliestireno, espectro F 1s da amostra de polipropileno e espectros O 1s e F 1s da amostra de filme amorfo. A característica covalente dos grupos contendo flúor encontrados indicam que pode ter ocorrido a formação de uma superfície parecida com a do politetrafluoretileno, possibilitando que os substratos apresentassem características hidrofóbicas após tratamento com plasma de SF₆. Além disso, as razões F/C calculadas também indicam incorporação de flúor após o tratamento.

Para trabalhos futuros, seria interessante realizar os tratamentos a plasma do filme amorfo logo após a sua deposição, sem expor as amostras ao ar atmosférico, evitando assim a incorporação de grupos contendo oxigênio, por exemplo. É pertinente ainda um estudo de suas alterações ópticas após e durante o tratamento, este último sendo viabilizado através da incidência de um laser nas amostras dentro do reator, posteriormente captado por um sensor que permitisse avaliar tais alterações. A influência de amostras vizinhas dentro do sistema de tratamento, como discutido na seção 6.10, merece também aprofundamento, conforme os objetivos desejados para diferentes aplicações.

8 REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.

AKHAVAN, B.; JARVIS, K.; MAJEWSKI, P. **Development of oxidized sulfur polymer films through a combination of plasma polymerization and oxidative plasma treatment**. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 30, n. 5, p. 1444, 2014.

AKKAN, C. K. et al. **Plasma and short pulse laser treatment of medical grade PEEK surfaces for controlled wetting**. *Materials Letters*, v. 109, p. 261-264, nov. 2010.

ARIAS-DURÁN, A. et al. **Thin films of polymerized acetylene by RF discharge and its benzene absorption ability**. *Surface and Coatings Technology*, v. 216, n. Supplement C, p. 185-190, 2013.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. Oxford: OUP Oxford, 2006.

BERGBREITER, D. E. **Polyethylene Surface Chemistry**. *Progress in Polymer Science*, v. 19, n. 3, p. 529-560, 1994.

BUTT, H. J. Ã.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. Darmstadt: Wiley, 2006.

CAVALCANTE CORDEIRO, R. et al. **Effects of different plasma treatments of short fibers on the mechanical properties of polypropylene-wood composites**. *Polymer Composites*, v. 39, n. 5, p. 1468-1479, 2018.

D'AGOSTINO, R.; FAVIA, P.; FRACASSI, F. **Plasma Processing of Polymers**. Springer Netherlands, 1997.

D'AGOSTINO, R.; FLAMM, D. L.; AUCIELLO, O. **Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers: The Treatment and Etching of Polymers**. Elsevier Science, 1990.

DURRANT, S. F.; MOTA, R. P.; MORAES, M. A. B. d. **Relationships between the plasma environment and the composition and optical properties of plasma-**

polymerized thin films produced in rf discharges of C₂H₂-SF₆ mixtures. Journal of Applied Physics, v. 71, n. 1, p. 448-455, 1992.

DURRANT, S. F. et al. **Amorphous hydrogenated fluorinated carbon films produced by PECVD.** Surface and Coatings Technology, v. 86-87, n. 1, p. 443-448, 1996.

FRANCE, R. M.; SHORT, R. D. **Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon Plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, and Polypropylene. A High-Energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study.** Langmuir, v. 14, n. 17, p. 4827-4835, 1998.

GRILL, A. **Cold Plasma Materials Fabrication.** 1. ed. Piscataway: Wiley, 1994.

HAN, Y. et al. **Fluorocarbon Barriers on Starch Foam Tray Surfaces Through SF₆ Cold Plasma Treatment.** Composite Interfaces, v. 16, n. 7-9, p. 813-824, 2009.

IDAGE, S. B.; BADRINARAYANAN, S. **Surface Modification of Polystyrene Using Nitrogen Plasma. An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study.** Langmuir, v. 14, n. 10, p. 2780-2785, 1998.

IMANISHI, Y. **Polymeric biomaterials.** Materials Science and Engineering: C, v. 1, n. 3, p. 143-147, 1994.

INAGAKI, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization.** 1 ed. Lancaster: Taylor & Francis, 1996.

JANSSEN, D. et al. **Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide.** Thin Solid Films, v. 515, n. 4, p. 1433-1438, 2006.

JIANG, G. et al. **Characterisation of carbon fibres recycled from carbon fibre/epoxy resin composites using supercritical n-propanol.** Composites Science and Technology, v. 69, n. 2, p. 192-198, 2009.

JIN SEO, H. et al. **Plasma treatment induces internal surface modifications of electrospun poly(L-lactic) acid scaffold to enhance protein coating.** Journal of Applied Physics, v. 114, n. 7, p. 073304, 2013.

KOLASINSKI, K. W. **Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience.** 1 ed. Chichester: Wiley, 2002.

LANGMUIR, I. **Oscillations in Ionized Gases**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 14, n. 8, p. 627-637, 1928.

LEE, H.; WEI, H.; TAKAHASHI, J. **The influence of plasma in various atmospheres on the adhesion properties of recycled carbon fiber**. Macromolecular Research, v. 23, n. 11, p. 1026-1033, 2015.

LENG, Y. **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. Singapore: Wiley, 2009.

LIU, D. et al. **Effects of argon plasma treatment on the interfacial adhesion of PBO fiber/bismaleimide composite and aging behaviors**. Applied Surface Science, v. 257, n. 23, p. 10239-10245, 2011.

LIU, D. et al. **Improvement and mechanism of interfacial adhesion in PBO fiber/bismaleimide composite by oxygen plasma treatment**. Applied Surface Science, v. 257, n. 15, p. 6935-6940, 2011.

LOPES, B. B. et al. **Controlled fluorination of a-C:F:H films by PECVD of ethylene-hexafluorobenzene mixtures**. Surface & Coatings Technology, v. 203, n. 5, p. 526-529, 2008.

LU, H. Y.; PETRICH, M. A. **NF₃ plasma treatment of polymeric dielectrics**. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, v. 10, n. 3, p. 450-454, 1992.

MANGINDAAN, D. et al. **The Diffusion-reaction Model on the Wettability Gradient Created by SF₆ Plasma**. Plasma Processes and Polymers, v. 9, n. 8, p. 808-819, 2012.

MANGINDAAN, D. et al. **Experimental and Numerical Modeling of the Controllable Wettability Gradient on Poly(propylene) Created by SF₆ Plasma**. Plasma Processes and Polymers, v. 7, n. 9-10, p. 754-765, 2010.

MANSUR, H. S. et al. **FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde**. Materials Science and Engineering: C, v. 28, n. 4, p. 539-548, 2008.

MARINS, N. M. S. et al. **Properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited by PECVD and modified by SF₆ plasma**. Surface and Coatings Technology, v. 206, n. 4, p. 640-645, 2011.

MORETTIN, P. A. B., Wilton de Oliveira. **Estatística Básica**. 5. São Paulo: 2002.

MORTAZAVI, S. H.; GHORANNEVISS, M.; SARI, A. H. **Effect of Low Pressure Nitrogen–Oxygen (N₂/O₂) Plasma Treatment on Surface Properties of Polypropylene Films**. Journal of Fusion Energy, v. 30, n. 1, p. 48-52, 2011.

MORTAZAVI, S. H.; GHORANNEVISS, M.; SARI, A. H. **Low Pressure Hexamethyldisiloxane (HMDSO)/Nitrogen Plasma Treatment on the Wettability and Surface Free Energy of Biaxial-Oriented Polypropylene (BOPP) Films**. Journal of Fusion Energy, v. 30, n. 1, p. 83-88, 2011.

MRAD, O.; SALOUM, S.; AL-MARIRI, A. **Effect of a new low pressure SF₆ plasma sterilization system on polymeric devices**. Vacuum, v. 88, n. Supplement C, p. 11-16, 2013.

NICHOLSON, D. R. **Introduction to Plasma Theory**. New York: Wiley, 1983.

OLGA, V. B. **Direct fluorination of fullerenes**. 69: 609-621 p. 2000.

PEYROUX, J. et al. **Enhancement of surface properties on commercial polymer packaging films using various surface treatment processes (fluorination and plasma)**. Applied Surface Science, v. 315, p. 426-431, 2014.

PIMENTA, S.; PINHO, S. T. **Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: Technology review and market outlook**. Waste Management, v. 31, n. 2, p. 378-392, 2011.

RANGEL, E. C. et al. **Enhancement of polymer hydrophobicity by SF₆ plasma treatment and argon plasma immersion ion implantation**. Surface and Interface Analysis, v. 35, n. 2, p. 179-183, 2003.

RESENDE, R. C. et al. **Surface properties and corrosion resistance of SF₆ plasma-treated polyester-based thermoplastic elastomer**. Surface and Interface Analysis, v. 50, n. 1, p. 13-26, 2017.

RESNIK, M. et al. **Comparison of SF₆ and CF₄ Plasma Treatment for Surface Hydrophobization of PET Polymer**. Materials, v. 11, n. 2, p. 311, 2018.

RIBEIRO, R. P. **Efeito do tratamento de oxidação a plasma na produção de uma bicamada SiO_x/SiO_xC_yH_z**. 2017. UNESP-Faculdade de Ciências, Sorocaba.

ROSENTHAL, D. et al. **Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers.** Carbon, v. 48, n. 6, p. 1835-1843, 2010.

ROSSI, D. et al. **Characterization of PECVD a-C:H:Si:O:Cl films.** Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, v. 35, n. 4, p. 04D103-1 - 04D103-8, 2017.

SCHRÖDER, K. et al. **On the Applicability of Plasma Assisted Chemical Micropatterning to Different Polymeric Biomaterials.** Plasmas and Polymers, v. 7, n. 2, p. 103-125, 2002.

SELLI, E. et al. **Characterisation of poly(ethylene terephthalate) and cotton fibres after cold SF₆ plasma treatment.** Journal of Materials Chemistry, v. 11, n. 8, p. 1985-1991, 2001.

SOLOUK, A. et al. **Surface modification of POSS-nanocomposite biomaterials using reactive oxygen plasma treatment for cardiovascular surgical implant applications.** Biotechnology and Applied Biochemistry, v. 58, n. 3, p. 147-161, 2011.

STRAFFORD, K. N. **Surface Engineering: Processes and Applications.** Lancaster: Taylor & Francis, 1994.

THEAPSAK, S.; WATTHANAPHANIT, A.; RUJIRAVANIT, R. **Preparation of Chitosan-Coated Polyethylene Packaging Films by DBD Plasma Treatment.** ACS Applied Materials & Interfaces, v. 4, n. 5, p. 2474-2482, 2012.

VON MÜHLEN, L.; SIMAO, R. A.; ACHETE, C. A. **Surface Modification of a-C:H(N) Thin Films by Plasma Treatment.** Microscopy and Microanalysis, v. 11, n. S03, p. 162-165, 2005.

WATTS, J.; WOLSTENHOLME, J. **An introduction to surface analysis by XPS and AES.** Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003.

XIE, J. et al. **Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment.** Surface and Coatings Technology, v. 206, n. 2-3, p. 191-201, 2011.

YAGI, S. et al. **Spectral studies on sulfur poisoning of Pd/Mg₆Ni by NEXAFS and XPS.** Applied Surface Science, v. 267, 2012.

YASUDA, H.; HSU, T. **Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed R.F. discharge.** Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, v. 15, n. 1, p. 81-97, 1977.

YASUDA, H. K. **Plasma Polymerization.** New York: Elsevier Science, 1985.