

ELISEU ANTONIO CAVALINI

FILMES FINOS OBTIDOS A PLASMA EM REAGENTES CONTENDO ÁCIDO
CÍTRICO/ETILENOGLICOL.

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mecânica

Orientador. Prof. Dr. Rogério Pinto Mota

Co-orientador: Prof. Dr. Elson de Campos

Guaratinguetá.

2012

C376f	Cavalini, Eliseu Antonio Filmes finos obtidos a plasma em reagentes contendo ácido cítrico/etilenoglicol / Eliseu Antonio Cavalini. – Guaratinguetá: [s.n.] ,2012 66 f. : il. Bibliografia: f. 61-66 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012 Orientador: Prof. Dr. Rogério Pinto Motta Co-orientador: Prof. Dr. Elson de Campos 1. Plasma (Gases ionizados) 2 Filmes fino.I. Título CDU 533.9
-------	--

ELISEU ANTONIO CAVALINI

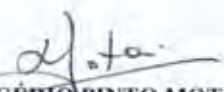
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO
Unesp-Sorocaba


Prof. Dr. NAZIR MONTEIRO DOS SANTOS
INPE

Julho de 2012

DADOS CURRICULARES

ELISEU ANTONO CAVALINI

NASCIMENTO	13. 01. 1956 – PIRATININGA / SP
FILIAÇÃO	Eliseu Moisés Cavalini Ana dos Santos Cavalini
1969/1974	Curso Ginásial e Colegial no Colégio Estadual e Escola Normal Professor Eduardo Velho Filho – Piratininga, SP, Brasil.
1977/1979	Curso de Formação de Sargentos Especialistas, Escola de Especialistas de Aeronáutica – Guaratinguetá, SP. Brasil.
1993/1999	Curso de Graduação de Licenciatura em Física, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista – UNESP.
1997/1997	Curso de Armament System Specialist na Inter-America Air Force Academy, nível técnico, San Antonio, Texas, Estados Unidos.
2011/2012	Curso de Pós – Graduação em Engenharia Mecânica, Área de Materiais, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista – UNESP.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela inspiração que recebi ao retornar aos meios acadêmicos.

Em memória de meus pais, que não tiveram oportunidade de receber uma formação escolar adequada em sua época, mas investiu, confiou e incentivou minha vocação.

A minha família; esposa Maria José e as filhas Amábile, Ana Carolina e Mariani, que sempre apoiou e incentivou-me em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rogério Pinto Mota pela confiança, apoio, paciência, e tratamento amigável durante a produção deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Elson de Campos que convidou e incentivou me retornar aos meios acadêmicos.

Ao Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões, pelo auxílio no preparo do monômero e pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. José Roberto Bortoleto pelo auxílio na caracterização da microscopia de força atômica e valiosas discussões.

À Prof. Dra. Nazir Monteiro dos Santos pelo auxílio na caracterização por espectroscopia de raios-X e apoio para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Izumy Honda pelo valioso apoio técnico e orientação referente ao funcionamento do reator a plasma.

Ao técnico em metalurgia Sr. José Benedito Galhardo, pela disposição em auxiliar os alunos do laboratório de Plasmas na realização de suas experiências.

Aos alunos da pós-graduação Elver e Alessandro e da graduação Luciano e Felipe pela valiosa contribuição na produção deste trabalho, pela atenção e amizade.

Por último, agradeço todos os professores que participaram da minha formação acadêmica desde os Ensinos Fundamental, Médio e Superior; e também a todos os funcionários destas instituições.

CAVALINI, E.A. **Filmes finos obtidos a plasma em reagentes contendo ácido cítrico/etilenoglicol**. 2012. Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá

RESUMO

Filmes finos provenientes do monômero ácido cítrico/etilenoglicol foram depositados via plasma a 13,56 MHz e potência de radiofrequência (rf) variando entre 10 e 50 W na pressão de 10 Pa. Os resultados mostraram que os principais modos vibracionais contidos na estrutura molecular do monômero também foram observados na estrutura molecular dos filmes através de espectroscopia infravermelha. Portanto, ocorreram modificações nas mesmas em função da variação nas potências de radiofrequência entre 10 a 50 W. A espectroscopia de fotoelétrons por raios-X mostrou que os filmes continham mais átomos de carbono que oxigênio, apresentando características de filmes poliméricos. Medidas de espessura em função do tempo de deposição (taxa de deposição) apresentaram valores entre 1,8 e 6,2 nm/min para deposições entre 10 e 30 W e diminuição deste valor para 2,4 nm/min na potência de 50 W. Os filmes apresentaram índices de refração de 1,8 a 1,51 para potências de 10 a 50 W, investigadas por espectroscopia ultravioleta visível. Medidas de ângulo de contato com resultados entre 15° e 43° indicaram que os polímeros são hidrofílicos, independentemente da potência rf de deposição. A microscopia de força atômica foi uma técnica importante na caracterização das amostras. A morfologia da superfície do filme com espessura de 25 nm foi similar a do substrato de vidro.

PALAVRA-CHAVE: monômero, ácido cítrico/etilenoglicol, plasma, filme fino, propriedades estruturais e morfológicas, índice de refração, molhabilidade.

CAVALINI, E.A. **Plasma thin film obtained from citric acid/ethylene glycol mixture.**
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista,
Guaratinguetá

ABSTRACT

Thin films derived from citric/acid/ethylene glycol monomer were deposited by 13,56 MHz radio-frequency (rf) plasma, from 10 to 50 W at 10 Pa. The results showed that the principal vibrational modes contained in the molecular structure of the monomer have also been observed in the molecular structure of the films by infrared spectroscopy. However, there were modifications in the molecular structure of the films when they were deposited in the radio-frequency power from 10 to 50 W. The X-ray photoelectron spectroscopy showed that the films contained more carbon atoms than oxygen, presenting characteristic of polymeric films. Thickness measurements as a function of the deposition time (deposition rate) presented values between 1,8 to 6,2 nm/min for depositions from 10 to 30 W and decreasing of this value till 2,4 nm/min at the 50 W radio-frequency power. The films presented refractive index from 1,48 to 1,51 as a function of the rf power from 10 to 50 W, investigated by UV – visible spectroscopy. Contact angle measurement between 15 to 43 degree indicated that the polymers are hydrophilic, independently of the deposition power. Atomic force microscopy was an important technique to characterize the sample. The surface morphology of the film with a thickness of 25 nm was similar to the glass substrate used for film deposition.

KEYWORDS: citric acid/ethylene glycol monomer plasma, thin film, structural and morphological properties, refractive index, wettability

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Mecanismos presentes nos processos de formação do filme e/ou polímero via plasma.....	16
FIGURA 2 – Diagrama esquemático do sistema de deposição.....	22
FIGURA 3 – Fotografia mostrando uma visão global do sistema.....	22
FIGURA 4 - Modos vibracionais moleculares.....	25
FIGURA 5 – Fotografia do espectrofotômetro com transformada de Fourier – FTIR....	27
FIGURA 6 - Fotografia do sistema XPS.....	28
FIGURA 7 - Transmitância em função do número de onda.....	30
FIGURA 8 – Fotografia do espectrômetro Lambda 25.....	31
FIGURA 9 - Fotografia mostrando em a) o microscópio de força atômica e em b) o sistema de aquisição dos dados.....	32
FIGURA 10 – Fotografia de uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida.....	33
FIGURA 11 – Diagrama da gota com suas respectivas tensões.....	33
FIGURA 12 – Fotografia do sistema contendo goniômetro automatizado.....	35
FIGURA 13 – Espectros infravermelhos dos compostos químicos: ácido cítrico, etilenoglicol e da mistura destes compostos para a formar o monômero.....	36
FIGURA 14 – Espectro infravermelho típico para o polímero depositado a plasma a partir do monômero obtido da mistura ácido cítrico/etilenoglicol.....	37
FIGURA 15 – Espectros moleculares dos filmes poliméricos depositados nas potências de 10 a 50 W.....	38
FIGURA 16 - Densidade de ligações C – OH, CH ₂ , CO e C –C (normalizadas à unidade levando em consideração as espessuras dos filmes) em função da potência de radio-freqüência.....	40
FIGURA 17 – Espectros de longa varredura do substrato de aço AISI 304.....	41
FIGURA 18 – Espectro de longa varredura do substrato revestido com filme polimérico obtido em 10 W	41
FIGURA 19 – Deconvoluções dos espectros de alta resolução do pico do carbono (C1s) dos filmes poliméricos obtidos em diferentes potências, a)10, b)20, c)30, d)40 e e) 50 W.....	43
FIGURA 20 – Proporção relativa de cada tipo de carbono do pico C1s em função da potência.....	44

FIGURA 21 – Deconvoluções dos espectros de alta resolução do pico (O1s) dos filmes obtidos em diferentes potências, a)10, b)20, c)30, d)40 e e)50 W.....	46
FIGURA 22 - Proporção relativa de cada tipo de ligação de oxigênio do pico O1s em função da potência de deposição.....	47
FIGURA 23 – Concentração atômica de carbono e oxigênio dos filmes poliméricos obtidos em diferentes potências.....	48
FIGURA 24 – Índice de refração dos filmes obtidos em diferentes potências de deposição de radiofrequência.....	49
FIGURA 25 - Taxa de deposição dos filmes em função da potência de radiofrequência aplicada ao plasma.....	51
FIGURA 26 -Imagem de AFM 2 μ m x 2 μ m. (a) deposição feita por 8 minutos de plasma operante, (b) deposição feita por 12 minutos de plasma	53
FIGURA 27 - Imagens de AFM de 5 μ m x 5 μ m (a) do substrato de vidro com rugosidade quadrática média de 4,072 nm (b) do filme com rugosidade quadrática média de 5,825 nm.	54
FIGURA 28 – Ângulo de contato dos filmes depositados a diferentes potências de radiofrequência.....	55
FIGURA 29 – Energia de superfície para filmes depositados a diferentes potências radiofrequência.....	56
FIGURA 30 - Ângulo de contato em função do tempo de deposição	57
FIGURA 31 – Ângulo de contato em função do envelhecimento em horas.....	58
FIGURA 32 – Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento em semanas.	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Identificação dos modos vibracionais.....	39
TABELA 2 – Ligações químicas, energias de ligação e proporções relativas dos componentes do pico C1s dos filmes preparados em diferentes potências.....	42
TABELA 3 – Ligações químicas de oxigênio, energias de ligação e proporções relativas derivadas das componentes de pico O1s dos filmes preparados em diferentes potências do plasma.....	45
TABELA 4 – Concentração atômica dos picos de carbono (C1s) e de oxigênio (O1s)..	47

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO LITERATURA.....	14
2.1 O plasma polimerizante um breve histórico.....	15
2.2 Os mecanismos envolvidos no plasma polimerizante.....	15
2.3 Fatores operacionais vinculados ao processo de deposição polimérica a plasma...	17
2.4 O monômero ácido cítrico/etilenoglicol.....	19
2.4.1 Ácido cítrico.....	19
2.4.2 Etilenoglicol.....	19
2.4.3 Mistura ácido cítrico-etilenoglicol.....	19
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERI- ZAÇÕES.....	21
3.1 Sistema utilizado para a deposição dos filmes finos.....	21
3.2 Preparo dos substratos.....	23
3.3 Espectroscopia Infravermelha.....	24
3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	27
3.5 Espectroscopia Ultravioleta-visível.....	29
3.6 Microscopia de Força Atômica.....	31
3.7 Ângulo de contato e energia de superfície.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1 Estrutura molecular.....	36
4.2 Composição Química.....	40
4.3 O índice de refração.....	48
4.4 Espessura e taxa de deposição.....	50
4.5 Morfologia superficial.....	52
4.6 Ângulo de contato e energia de superfície.....	55

5 CONCLUSÕES.....	60
6 PERSPECTIVAS.....	61
REFERÊNCIAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

Ácidos orgânicos constituem uma classe importante de moléculas que contém ácidos carboxílicos, aminoácidos e surfactantes (MAX, 2000; MAX, 2004). Eles têm se mostrados muito interessantes no desenvolvimento de filtros para melhorar a qualidade da água, pois quando diluídos em meios apropriados, podem reagir com metais formando novos materiais (YANG, 1998; SCIBAN, 2004; MCSWEENY, 2006). O ácido cítrico pode ser um agente quelante natural capaz de solubilizar componentes minerais no solo, entre eles, espécies metálicas.

Materiais cerâmicos, com alta constante dielétrica, armazenadores de grandes quantidades de carga em volumes pequenos, assim como materiais ferroelétricos podem ser obtidos a partir do ácido cítrico diluído em etilenoglicóis estabilizados em metais ou ametais utilizando técnicas tais como: sol gel, decomposição organometálica, decomposição química de vapor metalorgânico, abrasão a laser e “sputtering” entre outras (HIRANO, 1993; SCHWYN, 1992; YOON, 1994; XING, 1986).

Até então, a mistura contendo etilenoglicol e ácido cítrico, ainda não foi utilizada como precursor na produção de filmes finos ou poliméricos, por meio da polimerização a plasma

Ao misturar ácido cítrico com etilenoglicol, obtém-se uma mistura líquida volátil, e não tão estável com o tempo. Aproximadamente 3 meses após a confecção da mistura, cristais precipitam. Contudo, se a esta mistura for adicionado algum metal que tenha afinidade química com ela, uma nova mistura estável quimicamente será formada no estado líquido.

Quando um gás ou vapor orgânico, contendo organometálico é exposto a um ambiente de plasma, ele é convertido em filme fino pelo plasma, principalmente em meios que tenham hidrocarbonetos, siloxanos, silazanos, etilenoglicóis, éteres e outros, (MARINS, 2011; ALGATTI, 2009; GRIMOLD, 2009). Os filmes polimerizados a plasma são muito aderentes a vários tipos de substratos, não se dissolvem em meios químicos ácidos e básicos, apresentam propriedades óticas, mecânicas e de biocompatibilidade que os tornam muito atraentes em diversas indústrias tais como: eletro/ eletrônico, revestimentos, biomateriais e outras (RATNER, 2004; d’AGOSTINO, 2005; INAGAKI, 1996). Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo a produção inicial de um novo material na forma do filme fino, através da polimerização a plasma a partir da mistura etilenoglicol/ácido cítrico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O plasma polimerizante, um breve histórico

Nos primeiros anos do século XX, observou-se a formação de películas ou pós no interior de paredes de tubos de vidro contendo óleo, e no exterior de isoladores elétricos, quando ocorria algum tipo qualquer de descarga elétrica próxima daqueles meios. Aquelas películas e pós apresentavam características dielétricas e até então eram indesejáveis. No entanto, não foram estudadas.

Alguns anos mais tarde, por volta de 1960 (GOODMAN, 1960), aqueles tipos de descargas e seus produtos na forma de filme fino e/ou pó começaram a ser investigados. A razão da investigação era que os filmes ou pós não se dissolviam em meios ácidos ou básicos (MILLARD, 1980).

O interesse maior era saber como e porque se formavam filmes finos através de descargas elétricas em meios orgânicos. Até então, só se compreendia a formação de material sólido orgânico, na forma de película, quando produzidos por métodos químicos envolvendo íons e radicais (MILLARD, 1980).

Para explicar aqueles fenômenos, muitos pesquisadores passaram a discutir os efeitos das condições de descargas, tais como: tempo de polimerização, correntes e tensões elétricas, temperaturas de substratos, entre outros. Destas investigações, foram propostos alguns mecanismos iniciais que relacionavam o crescimento daqueles filmes a recombinação de radicais por polimerização atômica (YASUDA, BUMGARNER, 1976). Logo, este campo da ciência passou a despertar grande interesse científico (YASUDA, 1985). Na reunião quadrianual da associação internacional de química realizada em 1974 ficou estabelecido que a obtenção de materiais sólidos na forma de pó ou filme, através de descargas elétricas em meios orgânicos, caracterizava um outro meio de se produzir polímeros. Estava reconhecida com rigor científico, a polimerização a plasma.

O plasma é um estado que contém uma mistura de elétrons, partículas carregadas positiva e negativamente, átomos e moléculas neutras, radiação ultravioleta, etc. Nele, a densidade de partículas carregadas positivamente se iguala à de partículas negativas, tudo confinado em uma região delimitada. (CHAPMAN, 1980). Portanto, a polimerização a plasma é o processo de formação de um filme fino, onde o filme deposita diretamente sobre as superfícies dos substratos, podendo o material orgânico ou mistura de orgânico com inorgânico começar a se

organizar na fase de suspensão, no estado de plasma. Neste processo, o mecanismo de crescimento, pode não ser único. A deposição do filme a plasma normalmente ocorre em situação onde o monômero ou monômeros orgânicos são mantidos a baixa pressão. Contudo, ele pode também ser produzido na pressão atmosférica, como foi observado no recobrimento de partes de isoladores elétricos por camadas finas de dielétricos, oriundos de compostos orgânicos do meio atmosférico (HARKINS, 1933). Tanto numa situação quanto na outra, o processo de deposição do filme foi iniciado a partir dos elétrons do plasma.

Para se estudar um sistema, devem-se estabelecer condições de contorno sobre ele de modo a delimitá-lo. Logo, nos plasmas constituídos de descargas luminescentes em vapores e/ou gases orgânicos a baixa pressão, os elétrons do plasma apresentam energia cinética com valores entre centésimos a poucos elétron-volts, o que caracteriza este tipo de deposição, como um plasma frio. Nele, a distribuição de velocidades de seus elétrons segue aproximadamente uma distribuição tipo Maxwelliana (BITTENCOURT, 2004). Estes elétrons, por serem leves e velozes podem provocar ionizações, excitações ou quebrar ligações químicas nas moléculas orgânicas, criando espécies ativas quimicamente, como átomos, moléculas excitadas, íons e radicais livres que poderão desencadear ou iniciar um processo de subseqüentes reações. Tanto para a ionização de átomos, assim como as dissociações de moléculas orgânicas, são necessárias décimos de elétron-volt a poucos elétron-volts (BITTENCOURT, 2004), após colisões destas espécies com elétrons do plasma. Foi observado por Bell (BELL, 1974) que a quebra de ligações durante o plasma ocorre com maior frequência que a formação de íons, e ainda, que a concentração de radicais livres superava a concentração de íons em pelo menos cinco ordens de grandeza. Logo, entre as várias espécies ativas presentes no plasma a quantidade de radicais livres era bastante significativa.

2.2 Os mecanismos envolvidos no plasma polimerizante

Quando o plasma é gerado, em um ambiente contendo algum tipo de gás ou vapor orgânico os elétrons no plasma iniciam processos de reações que fragmentam aquele gás ou vapor. Destes fragmentos surgem radicais livres espécies ionizadas, excitadas, neutras e outros produtos gasosos. Nesta mistura complexa, podem ocorrer vários processos químicos, estando o plasma fora do equilíbrio termodinâmico. Assim, várias energias associadas às diferentes espécies estão presentes, o que propicia várias temperaturas simultâneas para o plasma.

Neste tipo de plasma são identificados dois caminhos principais, como mostra a figura 1. O caminho 1 é formado por ruptura direta de ligações químicas de moléculas do gás ou vapor e recombinação imediata de nova estrutura com característica de cadeia química ordenada. Este mecanismo é conhecido como polimerização induzida pelo plasma. Nele, o polímero se deposita diretamente sobre o substrato e se assemelha a polímeros feitos por mecanismos convencionais. (YASUDA, 1976).

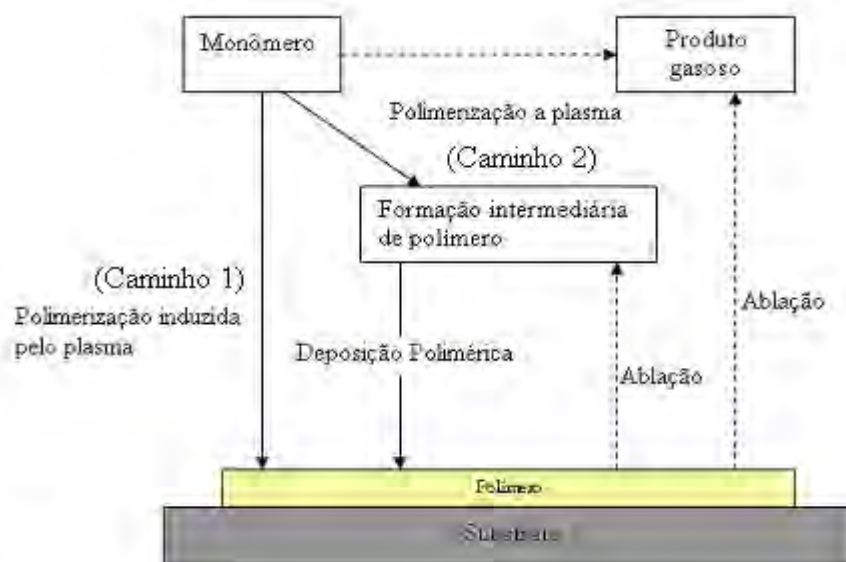


Figura 1- Mecanismos presentes nos processos de formação do filme e/ou polímero via plasma.

Para que ocorra a polimerização induzida pelo plasma é necessário que o monômero possua estrutura polimerizável do ponto de vista químico convencional. Isto é: o monômero deve apresentar estrutura molecular que tenha ligações duplas ou triplas entre carbonos o que favorecerá conservar a estrutura ou parte dela no polímero. Em alguns casos a literatura trata o processo de polimerização induzido pelo plasma como um processo molecular (YASUDA, 1976). A polimerização induzida pelo plasma ocorre no processo, porém a formação do filme no substrato com característica de polímero convencional é praticamente improvável. No instante em que as recombinações moleculares ordenadas, estejam ocorrendo, elas são destruídas através de colisões com outros elétrons.

A polimerização a plasma indicada no caminho 2 da figura 1, é conhecida como polimerização atômica (YASUDA, BUMGARNER, 1976). Nela, o monômero ou elemento de partida sofre extensa fragmentação entre seus átomos e moléculas na fase intermediária, antes mesmo do contato com superfícies sólidas no reator. Na sequência, ocorrem recombinações entre átomos, moléculas e radicais, formando estruturas maiores que se

depositam sobre o substrato. O material depositado como filme ou pó, não reproduz a estrutura original do monômero ou elemento de partida. Assim, a polimerização a plasma produz um material resultante, muito diferente daquele obtido por processo químico convencional, ainda que seja o mesmo monômero (YASUDA, BUMGARNER, 1976). Este caminho 2 prevalece predominantemente quando se utiliza plasma para depositar filme fino.

Durante a deposição do filme ou pó, também ocorre no plasma um processo chamado de “ablação”. Ele atua como destruidor do filme fino depositado. A ablação ocorre de duas formas distintas: por “sputtering” ou por “etching” do material sólido depositado. No “sputtering”, ela é causada pelo impacto dos íons mais pesados do plasma com a superfície do filme depositado. Neste caso, há transferência de momentum acarretando ejeção de material do filme na forma de espécies atômicas. A ablação por “sputtering” depende de vários fatores, tais como: do tipo de material, do potencial do substrato em relação ao plasma, da massa do íon incidente, dos parâmetros do plasma como pressão no interior do reator e potência incidente, entre outros (CHAPMAN, 1980).

Na ablação por “etching”, contrariamente ao processo de “sputtering”, ocorre reação química propriamente dita. As espécies químicas reativas eventualmente existentes no plasma, tais com flúor, oxigênio e nitrogênio atômicos reagem com o filme formando espécies voláteis do tipo vapor CF_4 , CO_2 e NH_3 etc que desorbem do filme e são eliminadas do reator através do sistema de vácuo (CHAPMAN, 1980). Como polimerização e ablação ocorrem simultaneamente durante a formação do filme fino, a deposição é a diferença entre as taxas de polimerização e ablação, que não podem ser medidas separadamente.

2.3 Fatores operacionais vinculados ao processo de deposição polimérica a plasma

A taxa de deposição de um filme polimérico qualquer, produzido num mesmo reator, depende de diversos fatores, e entre eles pode-se citar a pressão de operação do sistema, a energia fornecida para a geração do plasma: por tensão contínua, ou alternada, a potência elétrica fornecida ao sistema, o fluxo de gás ou de vapor do monômero, o tipo de monômero, entre outros (YASUDA, 1985; d’AGOSTINO, 1997). Estes são fatores e parâmetros externos ao plasma. Todavia, temperaturas e densidades iônicas e eletrônicas e potencial de plasma se caracterizam como parâmetros internos ao plasma. Para que ocorra o controle preciso dos parâmetros internos, é necessário que um conjunto de diagnósticos elétricos/eletrostáticos, como sondas eletro/eletrostáticas, sejam inseridas no plasma. Para acompanhar ou investigar as massas e energias das espécies geradas no plasma, elas devem ser monitoradas por

espectroscopias de massa e ótica. Alguns destes diagnósticos podem ser intrusivos ao processo do plasma polimerizante. Isto depende na maioria das vezes dele estar inserido dentro ou fora da câmara de polimerização. Já, os fatores externos, são facilmente controlados (YASUDA, 1985). A variação de pressão e/ou potência fornecida ao plasma faz com que a taxa de deposição do filme seja imediatamente alterada, pois nestes casos, os livres caminhos médios das espécies presentes no plasma são afetados, interferindo nos processos de colisões elásticos e/ou inelásticos. Isto pode alterar a variação nas taxas de deposições poliméricas obtidas, por exemplo, a partir de um mesmo tipo de monômero. A variação nestes parâmetros pode produzir diferentes polímeros com diferentes estruturas moleculares. Outro fator que também pode alterar a taxa de deposição dos filmes é a forma geométrica do reator e a disposição dos substratos dentro do mesmo. Isto se deve ao fato do caminho percorrido pelo gás ou vapor que constitui o monômero estar próximo ou distante das posições de entrada e saída dos mesmos em função das posições das válvulas de admissão e da saída do sistema de evacuação na câmara.

A natureza ou o tipo de monômero também afeta a taxa de deposição do filme. Tomando como exemplo uma categoria de monômero cuja estrutura molecular seja constituída apenas por átomo de carbono e hidrogênio com ligações, simples ou duplas ou triplas, a taxa de deposição do filme é maior para aquelas monômeras com ligações carbono-carbono triplas e diminui quando as ligações carbono-carbono são duplas e simples sucessivamente. O monômero etino ou acetileno produzirá filmes mais espessos que os monômeros eteno e etano, nas mesmas condições de plasma. A razão disto decorre do fato do etino propiciar mais radicais livres e mais ligações pendentes que o eteno ou etano, mediante a ação do plasma polimerizante (YASUDA, 1985). Como os radicais livres ao se recombinarem, constituem a principal fonte de crescimento das cadeias, a descarga com etino promoverá filmes mais espessos e depositados mais rapidamente.

Os monômeros cujas estruturas moleculares tenham átomos de carbono ligados a átomos de flúor, cloro e enxofre por ligações simples, apresentam taxa de deposição polimérica muito baixa. Neste caso, quando o plasma é estabelecido e o polímero está sendo depositado, os processos entre deposição e ablação se tornam competitivos, ocorrendo taxas elevadas de “etching” durante a descarga.

2.4 O monômero ácido cítrico/etilenoglicol.

2.4.1 Ácido cítrico

O ácido cítrico é um ácido orgânico tricarboxílico fraco, encontrado sob o estado sólido em temperatura ambiente, de cor branca ou translúcida, inodora, de sabor azedo, solúvel em água, biodegradável, baixo ponto de fusão, atóxico, não inflamável e presente nos compostos cítricos. Ele apresenta propriedades antioxidantes, acidulantes, flavorizantes e reguladoras de acidez.

Quimicamente, o ácido cítrico apresenta fórmula $C_6H_8O_7$. Ele pode existir na forma anidra (sem água), ou como monohidratado que contém uma molécula de água para cada molécula de ácido cítrico. A forma anidra se cristaliza em água quente, enquanto a forma monohidratada se cristaliza em água fria.

A acidez do ácido cítrico é devido aos três grupos carboxilas - COOH que podem perder um próton em soluções. Como consequência, forma-se um íon citrato. Os citratos podem quelar íons metálicos, e utilizar como conservantes e suavizadores de água.

2.4.2 Etilenoglicol

É um álcool com dois grupos OH, um composto químico largamente utilizado como anticongelante automotivo (ALMOF, 1995). Na sua forma pura, é um composto inodoro, incolor, xaroposo líquido com sabor doce. Ele é tóxico e apresenta forma molecular $C_2H_4(OH)_2$ sendo solúvel em água.

2.4.3 Mistura ácido cítrico-etilenoglicol

Cerâmicas com efeito de memória a partir de lítio, manganês, ferro, nióbio e cromo (LEI, 2002), síntese de pigmentos pretos à base de ferro, cobalto e cromo, nanopartículas de titanato de lítio (GONÇALVES Jr, 2006) entre outros são produzidos seguindo rotas de precursores poliméricos, através de métodos “sol gel” (LEI, 2002) e “Pechini” (PECHINI, 1987). Nestas rotas, ácidos são misturados a pós de óxidos metálicos e dissolvidos em alcoóis. Ácidos também podem ser dissolvidos em alcoóis e nesta mistura se dissolve pós de óxidos metálicos. Assim, tanto nos métodos “sol gel” como “Pechini”, o ácido cítrico bem como o etilenoglicol têm sido os compostos mais utilizados. Eles são misturados com razão

molar 1:4 e na seqüência, a mistura é aquecida até 140° C por 4 horas. Havendo excessos de etilenoglicol, a remoção é feita por destilação a vácuo.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

3.1 Sistema utilizado para a deposição dos filmes finos.

A deposição dos filmes finos provenientes do monômero etilenoglicol/ácido cítrico foi realizada no Laboratório de Plasmas e Aplicações do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá – UNESP.

O sistema experimental foi constituído por uma câmara de vidro pyrex com formato cilíndrico 15,0 cm de altura por 19,0 cm de diâmetro, contendo dois eletrodos internos de aço inox com formatos circulares, planos e paralelos medindo 10 cm de diâmetro cada um deles. Eles foram mantidos na configuração capacitiva e espaçados por 3,0 cm. O eletrodo superior foi acoplado a um sistema de rádio-frequência Tóquio HY-POWER, modelo RF – 300 operando na frequência de 13,56 MHz com potência variável de 0 a 300 W.

O gerador de rádio-frequência foi conectado a um casador de impedâncias TOKIO HY-POWER modelo MB 3CO, para permitir maior eficiência de acoplamento da potência da rádio-frequência à câmara de deposição. O eletrodo inferior medindo 10,0 cm de diâmetro foi aterrado e utilizado como porta-substrato.

Antes do início de cada deposição, a câmara era evacuada por um sistema constituído por uma bomba mecânica de duplo estágio, modelo E2M18 Edwards com velocidade de bombeamento de 25m³/h capaz de atingir pressão de fundo de 0,5 Pa. Para evitar refluxo de óleo da bomba para a câmara de deposição, instalou-se junto á bomba mecânica uma válvula mecânica solenóide modelo IPVA – 10 EK Edwards. A tubulação entre a bomba e a câmara é de aço inox e parte dela sanfonada, a fim de minimizar vibrações mecânicas. A pressão no interior da câmara de deposição foi avaliada por um sensor tipo Pirani TM, Edwards, operando entre 10⁵ e 10⁻² Pa. A leitura do valor da pressão foi feita por meio de uma unidade digital controladora de pressão modelo D 3866 Edwards, composta por seis canais independentes capaz de efetuar leituras de pressão de 2 x 10⁻⁸ a 2 x 10⁵ Pa.

A figura 2 mostra o diagrama esquemático do sistema utilizado para deposição dos filmes. Uma fotografia deste sistema é mostrada na figura 3.

O etilenoglicol/ácido cítrico, na forma líquida, foi mantido num reservatório cilíndrico de aço inox com volume de 100 ml. A entrada do vapor do monômero foi controlada por válvula agulha de precisão, Edwards, modelo LV10K 2.1. Apenas por diferença de pressão entre o reservatório contendo o monômero e a câmara de deposição não foi possível a admissão dele.

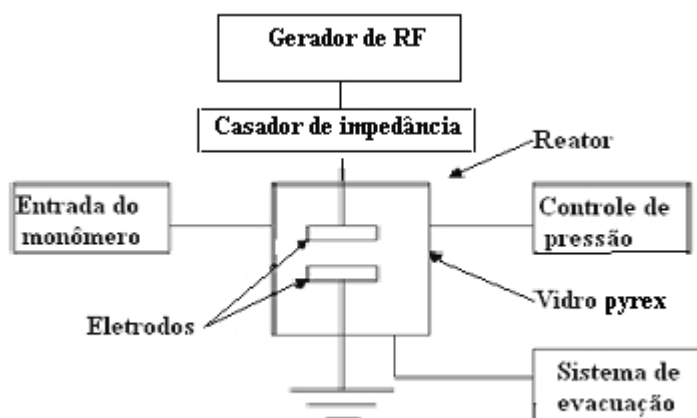


Figura 2- Diagrama esquemático do sistema de deposição.

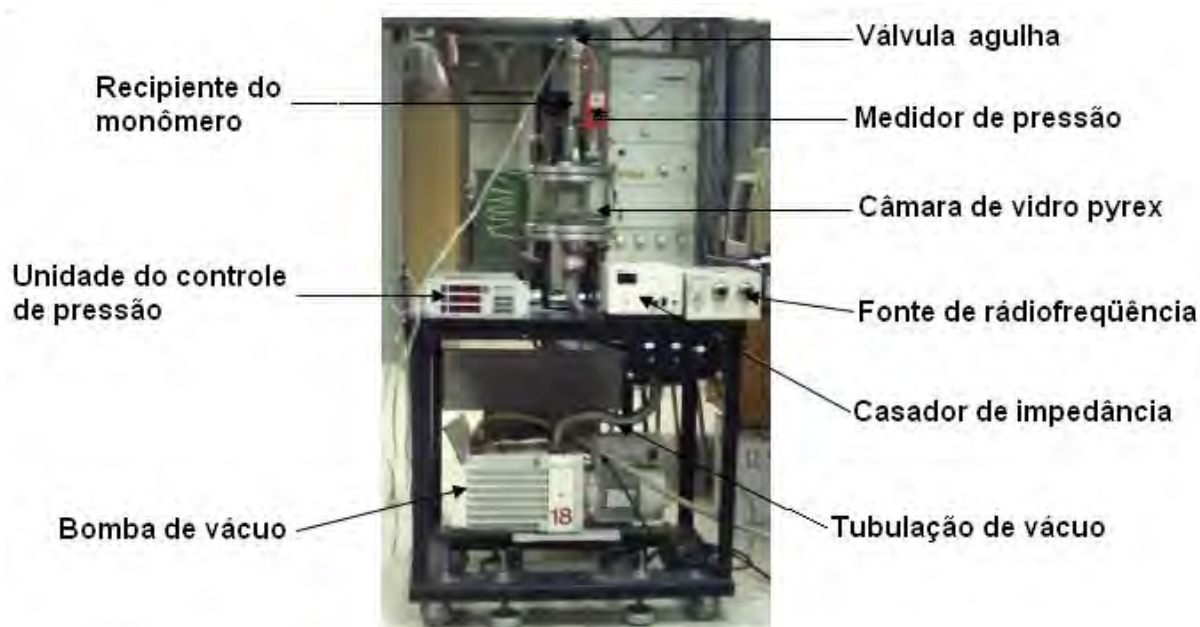


Figura 3 - Fotografia mostrando uma visão global do sistema.

Foi necessário aquecer o reservatório metálico e parte da tubulação até a câmara, utilizando mantas térmicas aquecidas resistivamente com temperaturas entre 55 a 60 °C controladas por termopar e lidas com multímetro digital. Isto favoreceu a evaporação do monômero e a não condensação do mesmo no interior do reator.

Para a deposição dos filmes finos poliméricos foram utilizados os seguintes parâmetros de operação do sistema:

- Pressão de fundo da câmara de deposição próxima de 1,0 Pa.
- Pressão de operação após admissão do monômero à câmara mantida fixa em 10,0 Pa.

- Potência de excitação do plasma de 10, 20 30, 40 e 50 W com o gerador operando na frequência de 13,56 MHz .
- Tempo de deposição dos filmes variando de 4 a 30 minutos.

3.2 Preparo dos substratos

Para caracterizar os filmes finos visando estudar suas composições químicas, estruturas moleculares, morfologias de superfícies, molhabilidades, espessuras e índices de refração, foram utilizados diferentes tipos de substratos, medindo 2,0 x 1,0 cm.

Para as medidas de espessura e morfologia de superfície foram usadas lâminas de vidro de microscópio, planas e polidas previamente limpas. Substratos de vidro espelhado com alumínio foram usados para a determinação da estrutura molecular, enquanto substratos de aço AISI-304 polidos foram empregados para a determinação da composição química. Lamínulas planas e polidas de quartzo foram utilizadas para a investigação dos índices de refração das amostras.

A limpeza dos substratos de vidro, quartzo e alumínio obedeceram às seguintes etapas:

- 1) Inicialmente os substratos foram limpos com gaze embebida em acetona.
- 2) Aquecimento a 40° C em banho de acetona P.A. por 20 minutos em meio ultra-sônico.
- 3) Aquecimento a 40° C em banho de éter de petróleo P.A. por 20 minutos em meio ultra-sônico.
- 4) Por último os substratos foram limpos em banho de álcool isopropílico P.A. em meio ultra-sônico.

Para os substratos de aço inox AISI 304 a limpeza obedeceu ao seguinte critério:

- 1) Enxágüe em meio ultra-sônico com água destilada contendo detergente neutro, seqüenciado por acetona P.A. e álcool isopropílico P.A. .
- 2) Por último, os substratos foram aquecidos em estufa a 70°C por um período de 60 minutos.

3.3 Espectroscopia Infravermelha

As moléculas são formadas por átomos que se unem por ligações químicas. Cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração vinculada a uma banda de absorção cuja intensidade dependerá da quantidade de grupos absorventes e de seus respectivos momentos dipolares. As moléculas quando absorvem radiação no infravermelho, são excitadas de modo a atingirem um maior estado de energia.

Este tipo de absorção é um processo quantizado, portanto uma molécula absorve apenas frequências ou energias selecionadas de radiação infravermelha com alterações de radiações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol. Nesta faixa de energia, a radiação engloba frequências vibracionais de esticamentos e de deformações das ligações na maioria das moléculas.

Como cada tipo de ligação apresenta sua própria frequência natural de vibração, e tipos idênticos de ligações em diferentes compostos estão em ambientes diferentes, os padrões de absorção no infravermelho para moléculas de estruturas diferentes não são idênticas. Apesar das frequências absorvidas poderem se igualar, os espectros infravermelhos ou padrões de absorção não serão idênticos. Desta forma, o espectro infravermelho será único e poderá ter uma correspondência para as moléculas como se fosse sua impressão digital. Logo, esta técnica é um meio eficiente de reconhecer a estrutura molecular de um material. A região vibracional do infravermelho inclui radiação com comprimentos de onda entre 2,5 a 25 μm . A maior parte dos usuários da radiação infravermelha, voltada para a caracterização estrutural de materiais, refere-se a esta radiação em termos de uma unidade conhecida por número de onda, em vez de comprimento de onda. Os números de onda são expressos em centímetros recíprocos (cm^{-1}) e são computados ao calcular o recíproco do comprimento de onda expresso em centímetro como mostra a relação (1), sendo J o número de onda e λ o comprimento (PAVIA, 2010).

$$J(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda (\text{cm}) \quad (1)$$

O principal motivo da escolha para este tipo de unidade consiste dela ser diretamente proporcional à energia. Logo, em função do número de onda, o infravermelho vibracional abrange o intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Os modos de movimento vibracional em uma molécula ativa no infravermelho e que são responsáveis pelas absorções, são de duas naturezas: esticamento ou estiramento e dobramento ou deformação.

As vibrações de estiramento são de natureza simétrica e assimétrica e as de deformação são tipo tesoura, leque, balanço e torção (PAVIA, 2010), representados na figura 4.

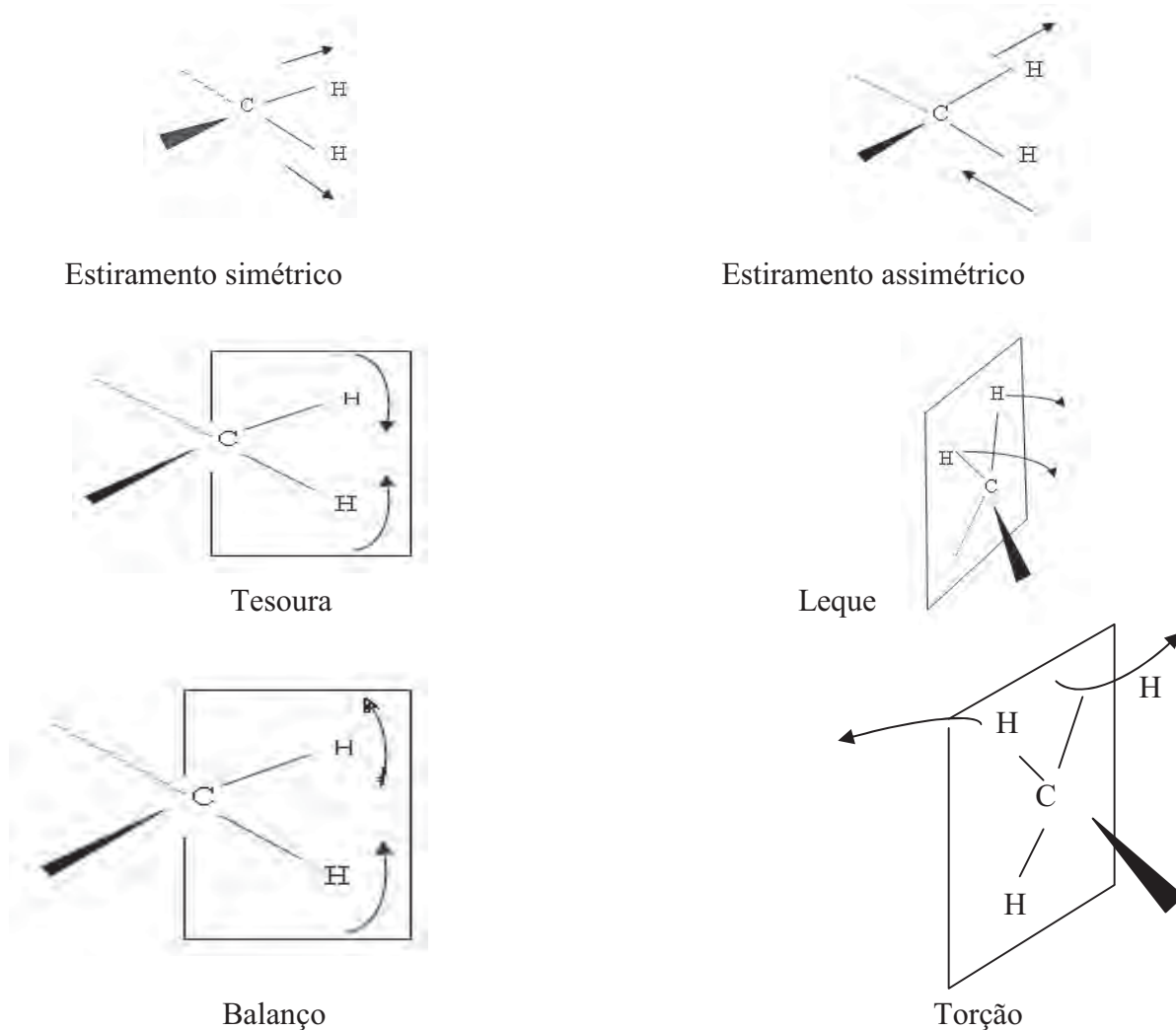


Figura 4 - Modos vibracionais moleculares.

Em um gás rarefeito onde não há interação entre as moléculas, a absorção numa banda é linearmente proporcional à concentração deste gás. Esta relação de linearidade pode ser utilizada para a determinação da concentração de uma dada espécie. Este princípio pode ser também usado para se calcular as concentrações de grupos funcionais de filmes poliméricos, a partir de suas bandas de absorção.

A densidade de ligação em uma banda é dada pela expressão (2), (MOTA, 1992)

$$N = \gamma \int_{banda} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2)$$

N = número de ligações químicas por unidade de volume.

γ = constante de proporcionalidade dependente do tipo de ligação, composição e estrutura do material;

$$\int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega = I = \text{absorção integrada sobre a banda em estudo.}$$

ω = frequência do fóton;

α = coeficiente de absorção determinado na banda correspondente.

A integração da expressão (2) pode ser aproximada para:

$$I = \int_{\text{banda}} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \approx \frac{\alpha_{\text{máx}} \Delta\Gamma}{\Gamma_{\text{máx}}} \quad (3)$$

Sendo I a absorção integrada (densidade de ligações), $\alpha_{\text{máx}}$ o coeficiente de absorção, $\Delta\Gamma$ a largura da banda e $\Gamma_{\text{máx}}$ o número de onda correspondente à transmitância T_0 . Com a expressão (3) é possível calcular a área integrada numa banda de absorção do espectro infravermelho. Este procedimento foi descrito por Mota e Lanford (MOTA, 1992; LANFORD, 1988)

O espectro de absorção no infravermelho de um composto é obtido a partir de um espectrômetro, que pode operar nos modos: absorção, transmissão e reflexão. Os espectrômetros atuais apresentam um traçado de caminho ótico que produz um padrão conhecido como interferograma que é um gráfico de intensidade versus tempo, ou seja: um espectro no domínio temporal. Porém é mais usual trabalhar com um espectro que seja um gráfico de intensidade versus frequência no domínio da frequência. Logo, o equipamento dispondo do artifício de uma operação matemática contendo Transformada de Fourier pode separar as frequências das absorções contidas no interferograma e o resultado é o domínio das frequências. O espectrômetro com Transformada de Fourier produz um interferograma em menos de um segundo, possibilitando coletar diversos interferogramas da mesma amostra e guardá-los na memória de um computador. A Figura 5 mostra a fotografia do espectrômetro infravermelho com Transformada de Fourier pertencente ao Laboratório de Plasmas e Aplicações FEG-UNESP, modelo Spectrum 100 Perkin Elmer, operando entre 4000 e 400 cm^{-1} no qual foram investigadas as estruturas moleculares dos filmes poliméricos.



Figura 5- Fotografia do espectrofotômetro com transformada de Fourier – FTIR.

3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Para quantificar a composição química dos filmes finos, irradiou-se sobre as amostras fótons monocromáticos de raios-X com energia $h\nu$, tal que eles ejetassem elétrons dos átomos das amostras por efeito fotoelétrico. Na espectroscopia de fotoelétrons por raios-X, os fotoelétrons apresentam uma distribuição de energia cinética E_c com picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Compensando o termo associado à função trabalho, a energia cinética do fotoelétron é dada por (4):

$$E_c = h\nu - E_L \quad (4)$$

sendo $h\nu$ a energia do fóton incidente, e E_L a energia de ligação do elétron no átomo (WATTS, 2008). Conhecidas as energias do fóton incidente e a função trabalho do espectrômetro XPS, obtém-se a energia de ligação do elétron ao se medir a energia cinética após ele abandonar o átomo. Tais energias são características de cada elemento e possibilitam a identificação de todos os tipos de átomos existentes nos filmes finos, excetuando-se hidrogênio e hélio. Elas também podem fornecer informações sobre o ambiente químico,

uma vez que podem produzir deslocamentos detectáveis da ordem de vários elétrons-volts na energia final dos materiais. Tais deslocamentos são de grande importância na identificação dos tipos de ligações químicas presentes nos filmes finos. Num processo XPS de emissão de fotoelétrons aparecem picos devido à fotoemissão de níveis internos, fotoemissão de níveis de valência e picos devidos às transições Auger.

Um sistema XPS típico é constituído por uma câmara mantida em alto vácuo, uma fonte de raios-X com anodo duplo (Mg/Al), um canhão de íons, um canhão de elétrons, um neutralizador de cargas, um detector de elétrons, um analisador de energia de elétrons de alta resolução, normalmente esférico e eletrostático, um manipulador de amostras e um sistema computadorizado para aquisição e tratamento dos dados. Neste trabalho, as amostras foram analisadas com um equipamento XPS do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas, utilizando um analisador Phoibos-Hs 3500 versão 150, SPECLAB II mostrado na fotografia da Figura 6.



Figura 6 - Fotografia do sistema XPS.

A identificação dos elementos presentes nos filmes finos foi feita diretamente pela determinação das energias de ligações dos picos fotoelétricos entre 0 e 1200 eV. A análise procedeu-se em ambiente de ultra-alto vácuo próximo de 10^{-7} Pa utilizando uma fonte de radiação $K\alpha$ de alumínio como fonte excitadora, emitindo energia de 1486,6 eV. O ajuste dos picos foi feito com o programa Casa XPS versão 2.B.13 com curvas e subtração de background pelo método de Shirley. O pico fotoelétrico C1s centrado em 284,8 eV foi utilizado como referência de energia de ligação.

Para as análises XPS, as amostras foram colocadas na câmara de ultra-alto vácuo e subme-

tidas a um feixe de raios-X incidente. Uma fenda ajustada de energia de passes filtra alguns dos fotoelétrons ejetados que entram no analisador de elétrons. Este analisador é constituído por duas placas polarizadas por um potencial elétrico que força os elétrons a viajarem com energia cinética conhecida ou filtrada. Estes elétrons são contados pelo detector e utiliza-se um sistema de aquisição de dados para plotar um espectro do número de elétrons por unidade de tempo em função de suas energias de ligações. Assim obtém-se um espectro survey de longa varredura para a amostra analisada. Muitas linhas podem ser observadas neste espectro, as mais intensas, relativamente simétricas e estreitas são os fotoelétrons ou picos principais tais como oxigênio (O1s), carbono (C1s) do filme. A análise quantitativa se faz através da determinação das áreas deconvoluídas sob os picos fotoelétrons, as quais são proporcionais ao número de átomos levando em conta seus fatores de sensibilidade (JACKSON, 1995).

Pelas deconvoluções dos espectros de alta resolução de cada elemento, feitos por programas computacionais gráficos apropriados, então se determina os estados químicos dos elementos ou seus grupos funcionais. Para tanto, utilizam-se valores de energias de ligações conhecidas e/ou tabeladas em consonância com as espécies presentes na estrutura do material investigado.

3.5 Espectroscopia Ultravioleta-visível

Os índices de refrações dos filmes foram determinados através de medidas de transmitâncias na região compreendida entre 200 a 800 nm do espectro eletromagnético para energias do fóton de 1 a 5eV. Foi utilizado o método desenvolvido por Silva (SILVA, 1994), para calcular os parâmetros óticos. Este método considera as reflexões múltiplas e coerentes no substrato. Os passos principais são descritos na seqüência.

Inicialmente a espessura e o índice de refração n do filme são determinados na região I do espectro de transmissão do conjunto filme-substrato, onde a modulação de interferência é pronunciada, como mostra a figura 7. O cálculo é feito usando as expressões 5, 6 e 7:

$$n = \left\{ \frac{B + \left[B^2 - 4(T_{ext}^0)^2 n_s^2 \right]^{1/2}}{2T_{ext}^0} \right\} \quad (5)$$

$$4\pi(nh)_m \overline{v}_m = m\pi \quad (6)$$

$$m = \frac{\bar{V}_m}{V_{m+1} - V_m} \quad (7)$$

sendo:

$$B = [4n_s - T_{ext}^0(n_s^2 + 1)]$$

T_{ext}^0 = transmitância nos extremos de interferência

n_s = índice de refração do substrato

$(nh)_m$ = espessura ótica no extremo de ordem m

m = ordem de interferência, número inteiro

h = espessura do filme

$\bar{V}_m$ = número de onda no extremo

Na região II da figura 7, onde não há modulação de interferência, os valores do índice de refração n do filme são extrapolados segundo relação de dispersão de Wemple (WEMPLE, 1971), a qual utiliza para a dispersão do índice de refração, uma aproximação do tipo oscilador harmônico dado por (8).

$$n^2 - 1 = \frac{E_m E_d}{E_m^2 - E_d^2} \quad (8)$$

Na expressão (8), E_m é a energia do oscilador e E_d é a energia de dispersão.

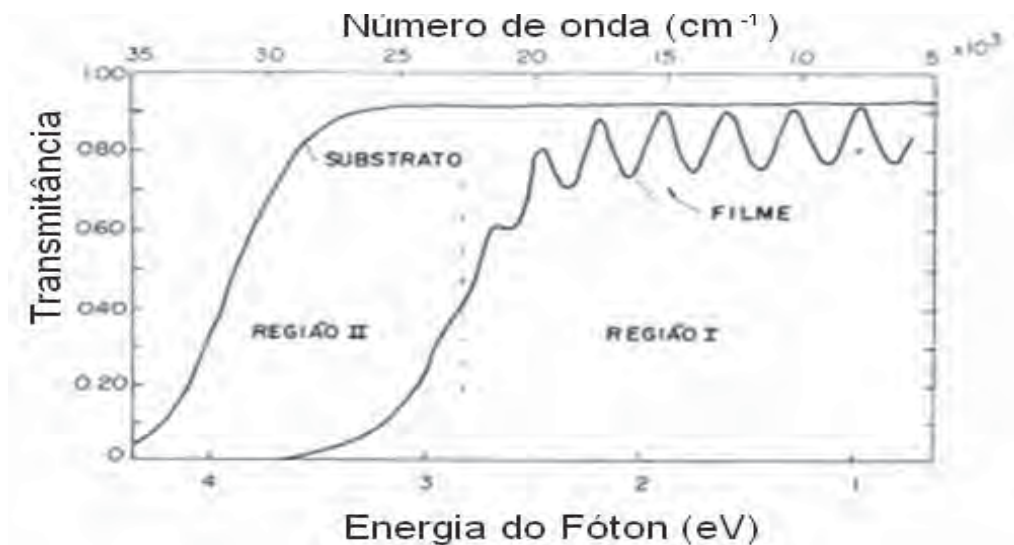


Figura 7 – Transmitância em função do número de onda (SILVA, 1987).

A fotografia apresentada na figura 8 mostra o espectrômetro Perkin Elmer Lambda 25 do Laboratório de Plasmas e Aplicações FEG-UNESP utilizado para a caracterização das amostras.



Figura 8- Fotografia do espectrômetro Lambda 25.

3.6 Microscopia de Força Atômica.

Microscopia de força atômica é uma técnica que permite a investigação morfológica de superfície de uma amostra até o nível atômico. Ela contribui de forma significativa no estudo de fenômenos de superfícies/interfaces, pois pode avaliar interações entre espécies ali presentes. Permite também observar efeitos da estrutura e da composição das interfaces em processos que envolvem estudos de absorção, entrelaçamento e formação de ligações químicas, adesão entre outros (EATON, 2010; GARCIA, 2010; MORTIA, 2009). Ao se utilizar um microscópio de força atômica para investigar uma superfície, a varredura pode ser feita através de uma agulha fina que é uma ponta de prova montada em uma haste móvel. Varre-se a superfície da amostra onde se avalia as forças de interação entre a amostra e a agulha. Os resultados obtidos são traduzidos em forma de imagens em duas ou três dimensões por meio de softwares apropriados.

Num microscópio de força atômica, as forças de interações ponta/amostra são de atração e repulsão, e através delas se caracterizam os modos básicos de operação que podem ser contato, não-contato e contato intermitente. No modo contato, a ponta é posicionada a poucos angstroms da superfície do material a ser investigado. Neste modo, as forças que envolvem a ponta e a amostra são de origem repulsiva. No modo não-contato, a ponta é

posicionada a distâncias da ordem de 100 angstroms da superfície do material e as forças interativas são de origem atrativa. No modo contato intermitente, a ponta toca a superfície da amostra de forma não contínua.

A figura 9 mostra a fotografia do microscópio de força atômica modelo XE-100 Park Systems do Campus Experimental de Sorocaba–UNESP, utilizado neste trabalho. As medidas foram feitas no modo não-contato utilizando pontas de silício com raio típico de 5nm e frequência de operação em torno 300 kHz.



(a)



Compartimento do AFM

(b)

Figura 9 – Fotografia mostrando em a) o microscópio de força atômica e em b) o sistema de aquisição dos dados .

3.7 Ângulo de contato e energia de superfície

Medidas de ângulo de contato e energia de superfície são normalmente utilizadas para a investigação da molhabilidade de uma superfície. A molhabilidade de uma superfície é dependente do equilíbrio termodinâmico entre um sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor.

Para que a molhabilidade de uma determinada superfície seja estudada, é colocada uma gota de um líquido (água) sobre esta superfície com mostra a figura 10 e determina-se o ângulo de contato θ , o qual é definido como ângulo entre o plano tangente à gota do líquido e

um plano que contém a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme ilustra a figura 11.

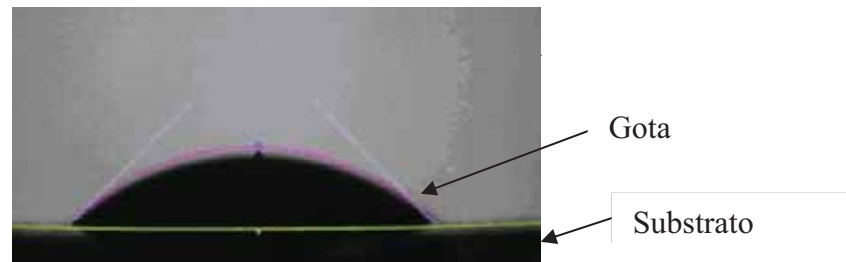


Figura 10 - Fotografia de uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida.

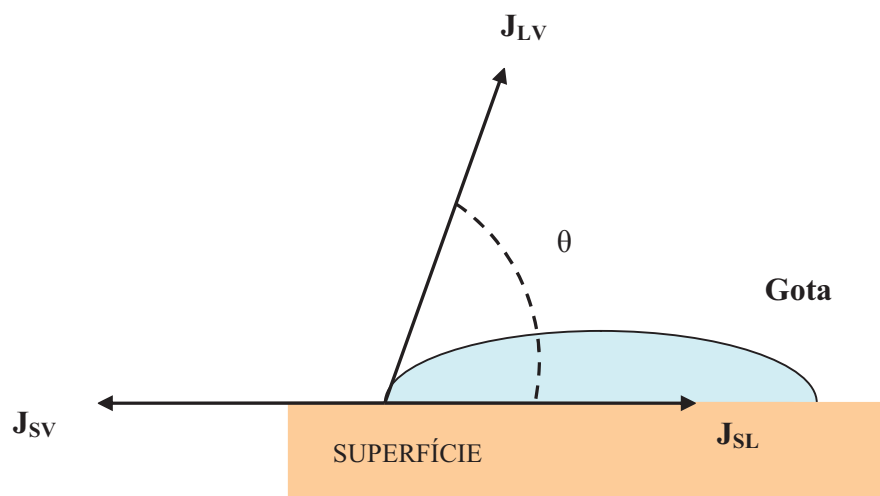


Figura 11- Diagrama da gota com suas respectivas tensões.

Na figura 11, o ângulo de contato θ está relacionado diretamente com as interações das energias superficiais das interfaces: entre o sólido e o vapor (J_{sv}), entre a gota do líquido e o vapor (J_{LV}) e entre sólido e a gota do líquido (J_{SL}).

Utiliza-se a variação da energia livre da superfície para calcular o espalhamento da gota de um líquido (ΔV_s) sobre a superfície sólida (ADAMSON, 1997) dado pela equação (9).

$$\Delta V_s = (J_{SL} - J_{SV})\Delta A + J_{LS} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (9)$$

Nesta equação, ΔA é a variação da área coberta pela gota e $\Delta\theta$ a variação do ângulo de contato.

A equação (9) se simplifica na equação (10) partindo do equilíbrio termodinâmico em que $\lim_{\Delta A \rightarrow 0} (\Delta V_s / \Delta A) = 0$.

$$J_{SV} = J_{SL} + J_{LV} \cos \theta \quad (10)$$

A equação (10) é conhecida como Lei de Young (SAFRAN, 1994) e é utilizada para se determinar o ângulo de contato θ por meio da expressão (11).

$$\cos \theta = (J_{SV} - J_{SL}) / J_{LV} \quad (11)$$

Superfícies sólidas apresentando $\theta < 90^\circ$ podem ser molhadas por um líquido polar e classificadas como hidrofílicas, sendo que o espalhamento total do líquido ocorre para $\theta = 0^\circ$. Sólidos que apresentam $\theta > 90^\circ$ não são molháveis repelindo água e se classificam como hidrofóbicos. Neles, as gotas do líquido se movimentam sobre a superfície (YAAKOV, 1999).

A tensão interfacial, J_{SV} , não é a energia de superfície do sólido, J_S , pois ela é determinada no vácuo. A diferença entre estes valores é a pressão de espalhamento π_0 devido a adsorção de vapor saturado pela superfície sólida (MA, 2000). Assim, a relação entre elas é dada pela equação (12).

$$J_S = J_{SV} - \pi_0 \quad (12)$$

Para superfícies de baixa energia, como filmes finos poliméricos, π_0 é desprezível (YAAKOV, 1999), de modo que $J_S = J_{SV}$.

As medidas dos ângulos de contato de líquidos puros, com tensões superficiais conhecidas, sobre uma determinada superfície sólida são normalmente utilizadas para se obter a energia de superfície (J) do material sólido. Os estudos das forças atrativas nas interfaces (MA, 2000) sugerem que a energia livre total numa superfície seja a soma da contribuição de diferentes forças intermoleculares. Logo a energia de superfície poderá ser dada pela equação (13).

$$J = J_P + J_D \quad (13)$$

J_P e J_D são as componentes polar (P) e dispersiva (D). A componente polar inclui interações do tipo dipolo-dipolo, dipolo induzido, ligações de hidrogênio, etc. A componente dispersiva

vincula-se a dipolos instantâneos devido aos movimentos dos elétrons no interior das moléculas. A partir das componentes polar e dispersiva podem ser utilizados os métodos harmônico e geométrico cujas equações (14) e (15) são utilizadas para o cálculo da energia de superfície. (WU, 1971).

$$J_{LV} (1 + \cos \theta) = \left(4 J_S^D J_{LV}^D / J_S^D + J_{LV}^D \right) + \left(4 J_S^P J_{LV}^P / J_S^P + J_{LV}^P \right) \quad (14)$$

$$J_{LV} (1 + \cos \theta) = 2 \left(J_S^D J_{LV}^D \right)^{1/2} + 2 \left(J_S^P J_{LV}^P \right)^{1/2} \quad (15)$$

Com a utilização de dois líquidos para a medida de ângulo de contato, cujas componentes polar J_{LV}^P e dispersiva J_{LV}^D sejam conhecidas, determinam-se as componentes J_S^P e J_S^D da energia de superfície do sólido, pela solução das equações (14) e (15).

A fotografia mostrada na figura 12 apresenta o goniômetro automatizado Ramé-Hart, modelo F-300 do Laboratório de Plasmas e Aplicações da Faculdade de Engenharia – Campus de Guaratinguetá, utilizado para as medições de ângulo de contato e energia de superfície nos filmes poliméricos. O goniômetro automatizado é constituído de uma plataforma, para as amostras, um reservatório calibrado para a colocação dos líquidos (água deionizada e diiodometano), uma câmara CCD que capta as imagens das gotas depositadas sobre as amostras, e um computador com programas próprios que determinam os perfis das gotas e executa os cálculos dos ângulos de contato. Para garantir bons resultados estatísticos foram utilizadas 3 gotas medindo 20 vezes cada uma delas.



Figura 12 - Fotografia do sistema contendo goniômetro automatizado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estrutura molecular:

Espectros de transmitância, na região do infravermelho, correspondente ao ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) em pó, etilenoglicol ($OHCH_2CH_2OH$) líquido e da mistura ácido cítrico/etilenoglicol são mostrados na figura 13.

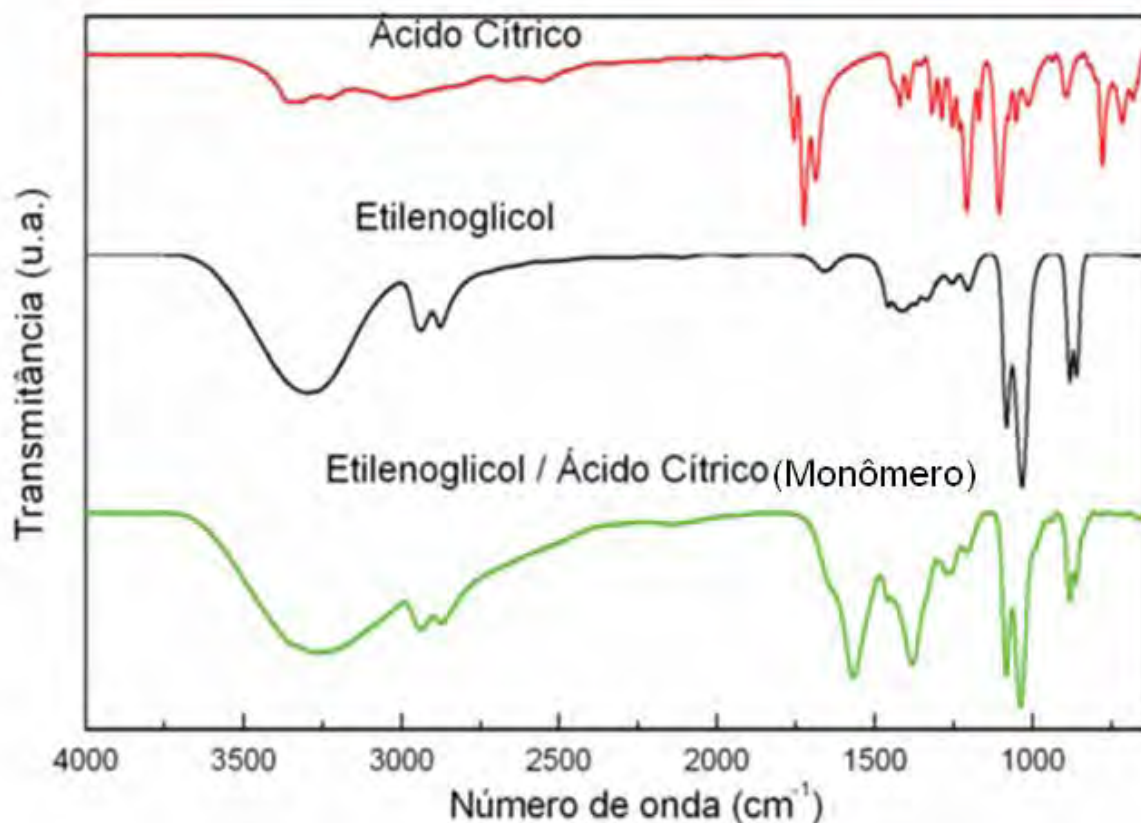


Figura 13- Espectros infravermelhos dos compostos químicos: ácido cítrico, etilenoglicol e da mistura destes compostos para a formar o monômero.

Observa-se nesta figura que os principais modos vibracionais presentes nos espectros infravermelhos dos compostos químicos $C_6H_8O_7$ e $OHCH_2CH_2OH$ precursores do monômero, estão preservados no espectro infravermelho do monômero. O alargamento na região entre 3500 e 3000 cm^{-1} do espectro infravermelho do monômero, pode ser creditado à intensificação de grupo OH no monômero e presentes nos precursores.

Um espectro infravermelho representativo típico para o filme polimérico dotado do monômero está ilustrado na figura 14. Este filme polimérico foi depositado por plasma na pressão de 10 Pa, potência de radiofrequência de 30 W e tempo de deposição de 60 minutos. Com isto foi possível obter um filme bem mais espesso do que aqueles utilizados para obtenção dos espectros infravermelhos mostrados na figura 15. Este filme permitiu melhor evidenciar os modos vibracionais de sua estrutura. No entanto, ele já apresentava descolamento do substrato, razão pela qual as demais amostras foram feitas em tempos menores de deposição.

Comparando os espectros infravermelhos do monômero mostrado na figura 13, com o espectro infravermelho do filme polimérico apresentado na figura 14, observa-se uma grande semelhança entre eles. Isto é indicativo que a mistura dos grupos funcionais presentes no monômero se conservam no polímero.

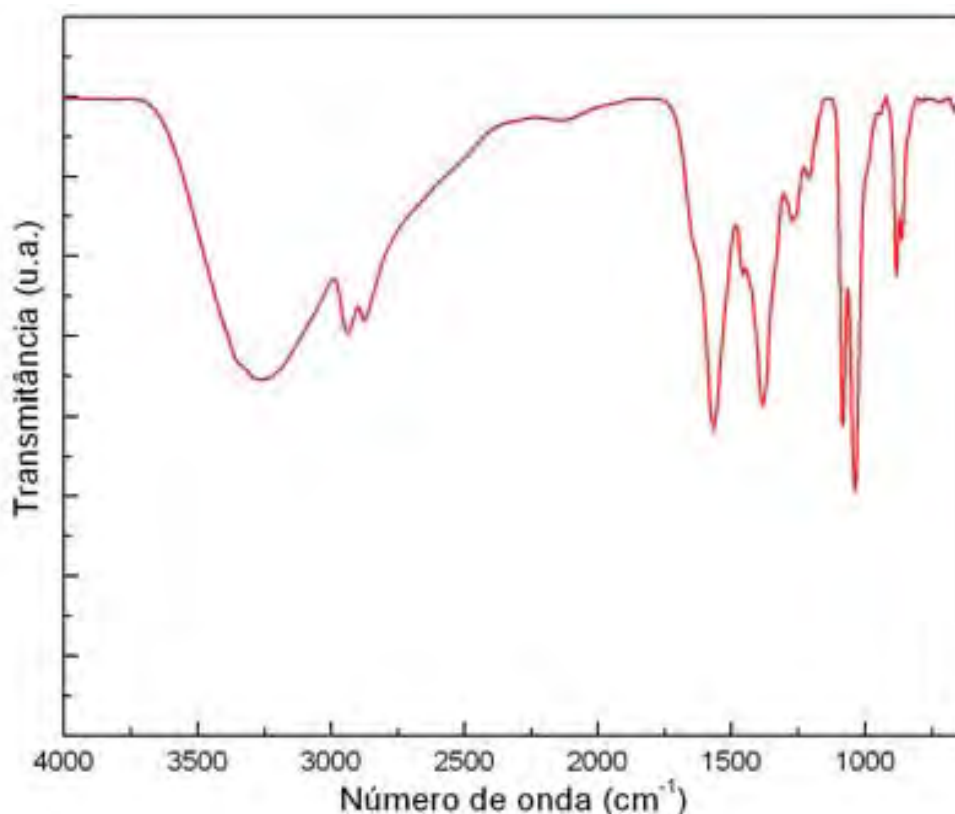


Figura 14 - Espectro infravermelho típico para o polímero depositado a plasma a partir do monômero obtido da mistura ácido cítrico/etilenoglicol.

São apresentados na figura 15, espectros infravermelhos de filmes poliméricos depositados na pressão de 10 Pa e potência de radiofrequência variando entre 10 e 50 W. O tempo de deposição para cada amostra foi mantido em 30 minutos.

Observa-se na figura 15 que os espectros infravermelhos dos filmes depositados a 10, 30, 40 e 50 W apresentam os mesmos grupos funcionais. Contudo suas estruturas moleculares se diferenciam. Isto pode ser visto a partir do cálculo das absorções integradas de uma mesma banda para as diferentes amostras. Para mostrar a diferença nas estruturas, foi utilizada a banda de absorção compreendida na região entre 1150 e 900 cm^{-1} . Esta região contempla os grupos funcionais C – OH, CH_2 , CO e C – C.

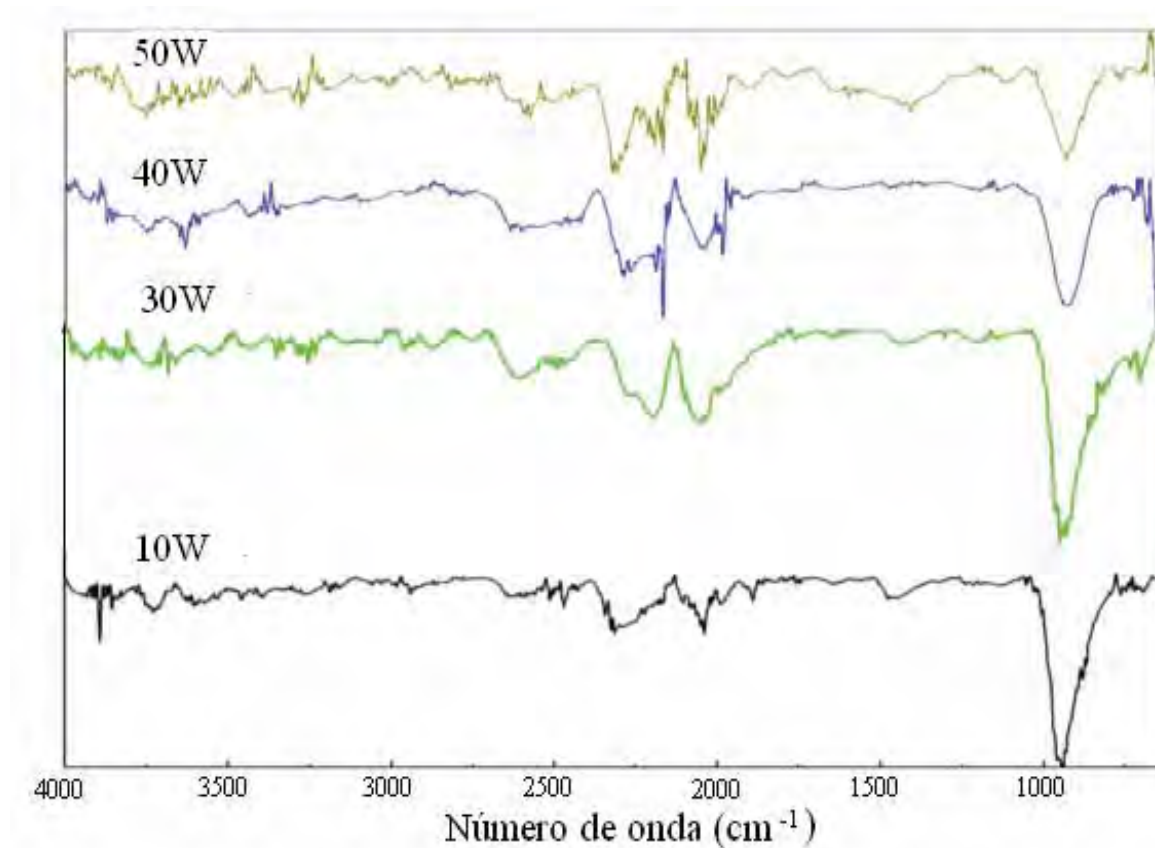


Figura 15 - Espectros moleculares dos filmes poliméricos depositados nas potências de 10 a 50 W.

Na tabela 1 estão identificados os principais modos vibracionais do ácido cítrico, etilenoglicol, do monômero, assim como os filmes finos poliméricos que foram produzidos por plasma a partir da mistura ácido cítrico/etilenoglicol (monômero).

Tabela 1- Identificação dos modos vibracionais (WEYER, 2006; MATSURA, 1972)

BANDA DE ABSORÇÃO (cm⁻¹)	IDENTIFICAÇÃO
779,00	C—C, estiramento
862,00	C—C, estiramento, CO, estiramento
882,00	CH, deformação balanço; CO, estiramento
894,00	C—C, estiramento
943,00	C—OH, deformação torção
1038,00	CO, estiramento
1084,00	CH ₂ , deformação balanço
1106,00	C—OH, estiramento
1201,00	CH ₂ , deformação torção; CH ₂ , deformação balanço
1271,00	CH ₂ , deformação torção; CH ₂ , deformação balanço
1381,00	COH, deformação leque; CH ₂ , deformação torção; CH ₂ , deformação balanço
1418,00	C—C, estiramento
1450,00	CH, deformação balanço
1567,00	CH, deformação tesoura
1686,00	COO, estiramento
1754,00	C=O, estiramento
2865,00	CH ₂ , estiramento
2936,00	CH ₂ , estiramento
3269,00	CH ₂ , estiramento
3331,00	OH, estiramento

A concentração relativa desta banda em função da potência de deposição do filme polimérico está mostrada na figura 16. Na região $1150 - 900 \text{ cm}^{-1}$ os grupos funcionais nela contidos se sobrepõem, uns nos outros. Não há como identificar pela técnica infravermelha qual deles é mais abundante, ou qual deles é mais influenciado pela potência de radiofrequência na deposição.

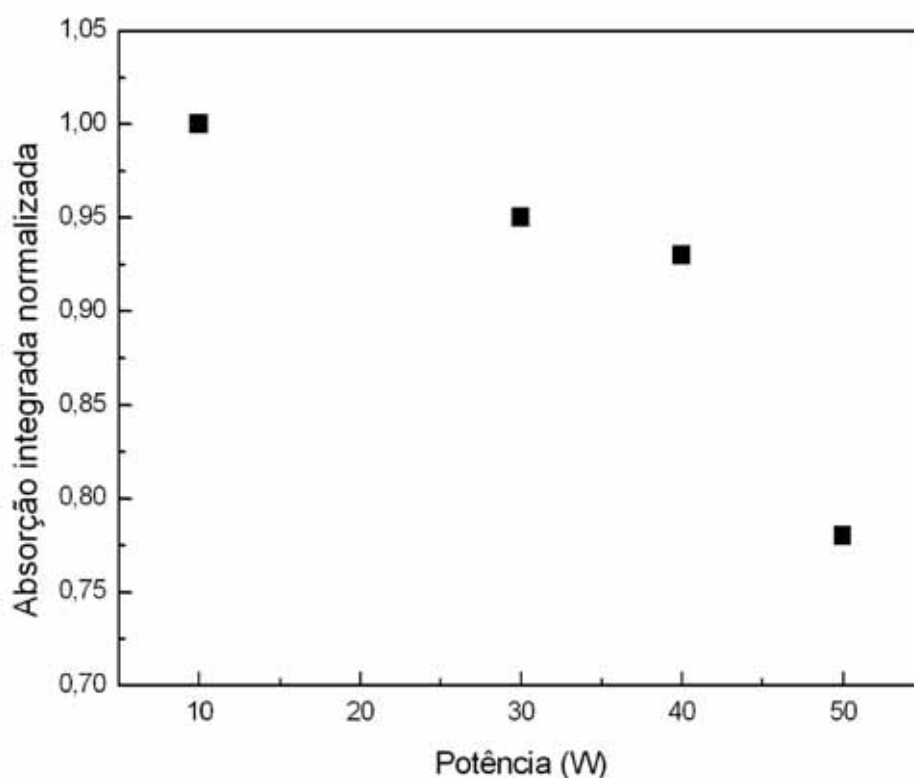


Figura 16 – Densidade de ligações C – OH, CH₂, CO e C – C (normalizadas à unidade, levando em consideração as espessuras dos filmes) em função da potência de radiofrequência.

4.2 Composição Química

A figura 17 mostra o espectro XPS de longa varredura do substrato de aço AISI 304. Surgem, neste espectro, contribuições relacionadas aos elementos constituintes do aço.

A figura 18 mostra um espectro XPS de longa varredura do substrato de aço revestido com filme polimérico obtido em 30 W e pressão de 10 Pa para um tempo de deposição de 30 minutos. Surge, neste espectro, contribuições relacionadas ao carbono C1s (285,8 eV) e oxigênio O1s (532,0 eV).

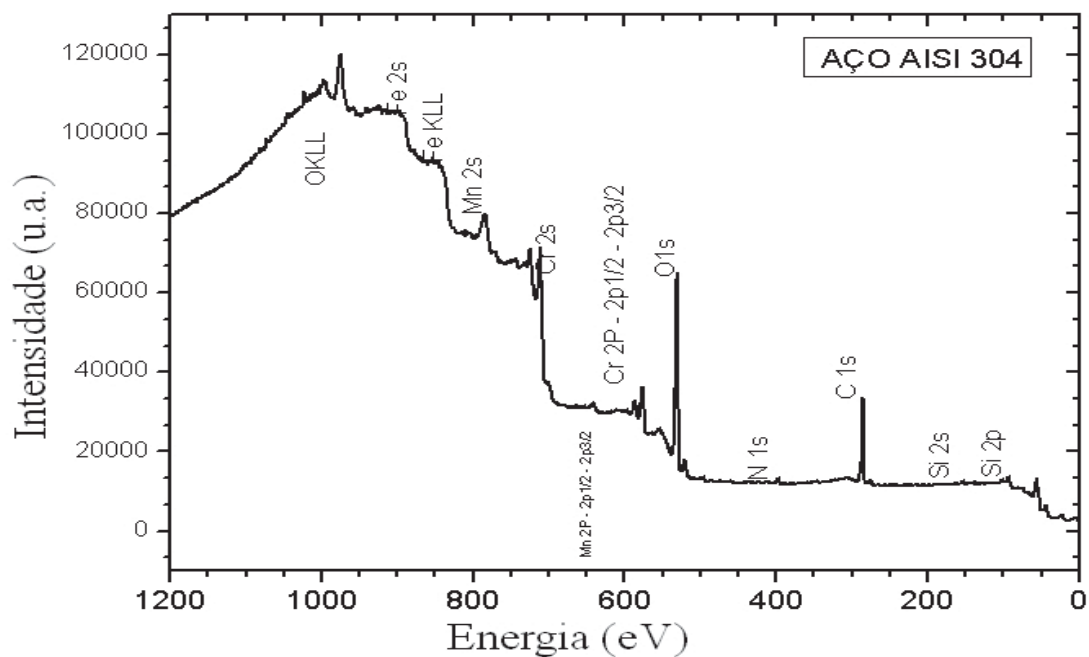


Figura 17 – Espectros de longa varredura do substrato de aço AISI 304.

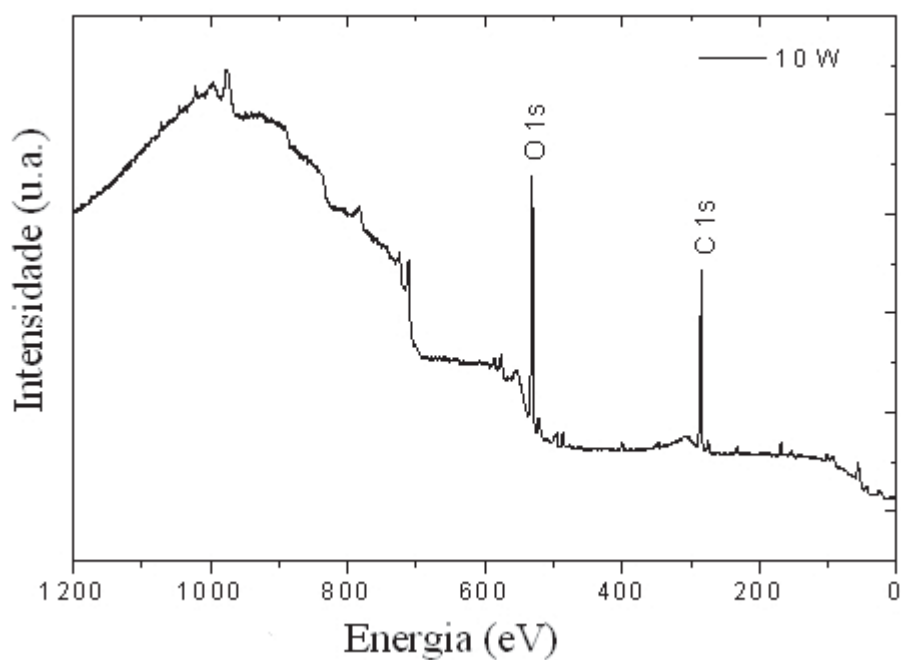


Figura 18 – Espectro de longa varredura do substrato revestido com filme polimérico.

Espectros de alta resolução do pico do carbono (C1s) também foram feitos e suas deconvoluções resultaram em componentes com presenças de ligações C-C e/ou C-H, C-O e C=O. Na tabela 2 são listadas as ligações químicas, energias de ligação e proporções relativas

de cada ligação presente nas amostras investigadas por XPS, depositadas a plasma nas potências de 10 a 50 W.

Espectros de alta resolução do pico do carbono (C1s) também foram feitos e suas deconvoluções resultaram em componentes com presenças de ligações C – C e/ou C – H, e C = O. Na tabela 2 são listadas as ligações químicas, energias e proporções relativas de cada ligação presente nas amostras investigadas por XPS, depositadas a plasma nas potências de 10 a 50 W e pressão de 10 Pa.

Tabela 2 – Ligações químicas, energias de ligação e proporções relativas das componentes do pico C 1s dos filmes preparados em diferentes potências de plasma.

Potência (W)	Ligação de carbono	Energia de ligação (eV)	Proporção (%)
10	C – C e/ou C - H	284,88	67,04
	C - O	285,87	25,28
	C = O	286,74	7,68
20	C – C e/ou C - H	284,66	58,41
	C - O	285,87	30,90
	C = O	286,37	10,69
30	C – C e/ou C - H	284,71	61,64
	C - O	285,91	30,76
	C = O	286,54	7,60
40	C – C e/ou C - H	284,6	64,67
	C - O	285,9	29,49
	C = O	286,6	5,83
50	C – C e/ou C - H	284,8	57,60
	C - O	285,9	34,24
	C = O	286,6	8,16

Para melhor analisar os resultados apresentados nessa tabela, foi construído através dela, a figura 19, que mostra as deconvoluções do espectro de alta resolução do C1s para cada potência de deposição.

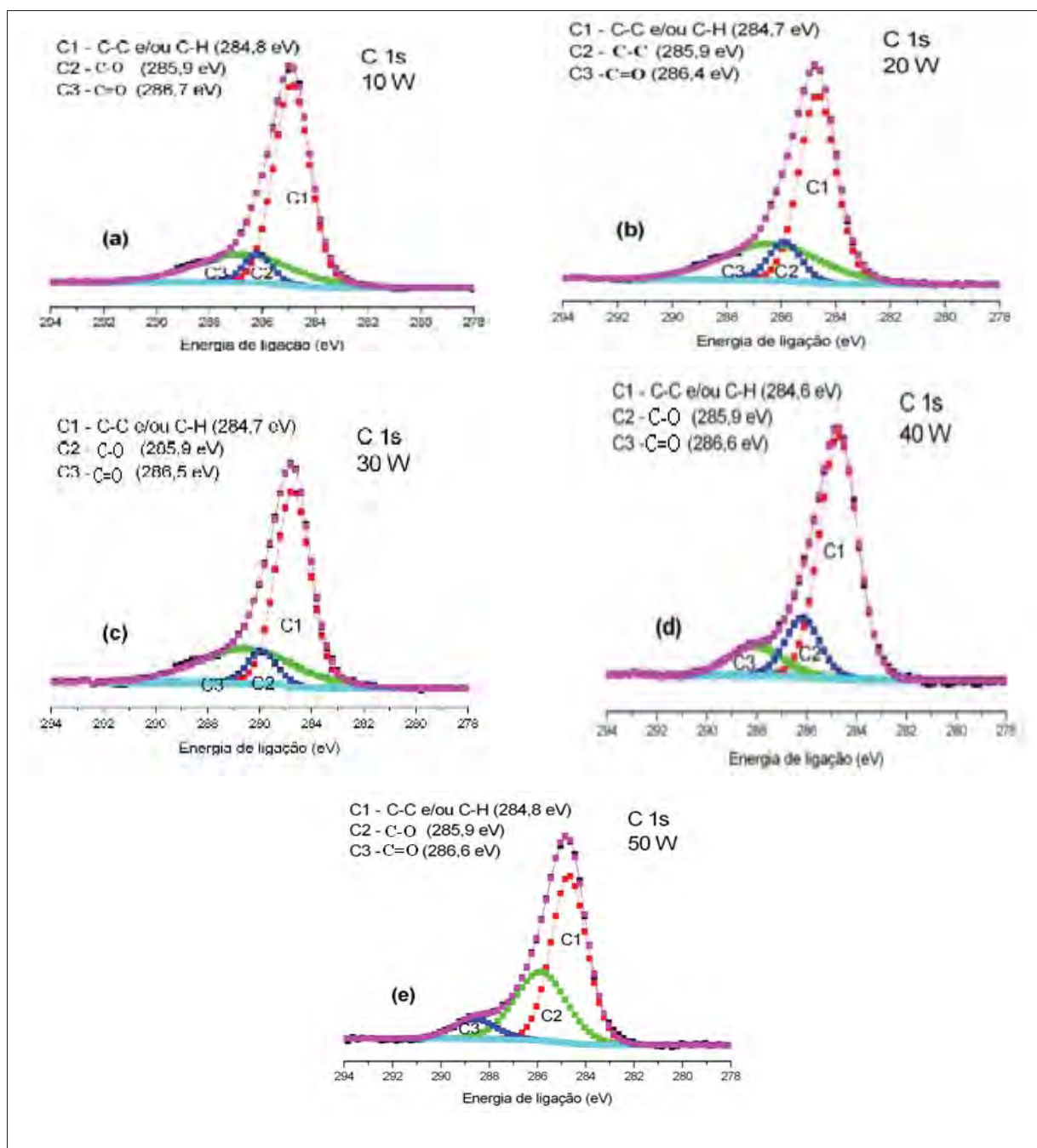


Figura 19 – Deconvoluções dos espectros de alta resolução do pico do carbono (C 1s) dos filmes poliméricos obtidos em diferentes potências, (a)10, (b)20, (c)30, (d)40 e (e)50 W.

Observando-se as proporções relativas de cada componente, nota-se que as ligações C-C e/ou C-H são predominantes, o que é característico de filmes poliméricos. Os grupos C-O e C=O seguem tendência oposta, para maiores proporções de hidrocarbonetos, menores proporções de grupos carboxilas. Embora os grupos C—C e/ou C—H estejam em maior proporção nos filmes, feitos nas diferentes deposições, eles diminuem lentamente naqueles depositados a potências mais elevadas. O contrário ocorre para os grupos C—O e C=O.

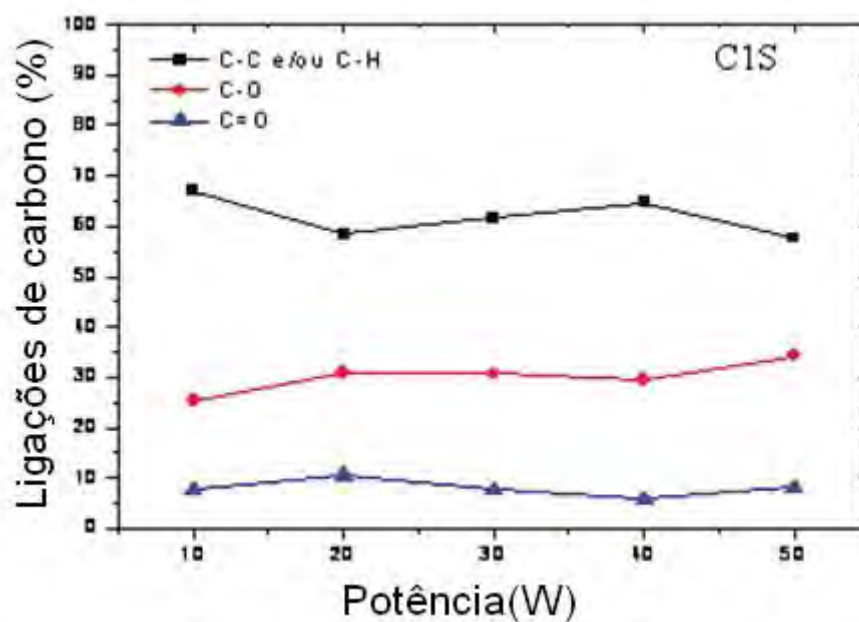


Figura 20 – Proporção relativa de cada tipo de ligação de carbono do pico C1s em função da Potência.

Espectros de alta resolução XPS do pico de oxigênio O1s também foram obtidos, e suas deconvoluções como mostra a figura 21, resultaram em três componentes, nos quais suas energias de ligações e respectivas proporções estão listadas na tabela 3. O componente mais intenso, que surgiu por volta de 533,0 eV, é atribuído ao grupo C = O, enquanto o componente em aproximadamente 531,8 eV está associado ao grupo C – O. Já o componente de mais alta energia, 535,0 eV, revela a presença de hidroxila (-OH) nos filmes.

Tabela 3 – Ligações químicas de oxigênio, energias e proporções relativas derivadas das componentes do pico O 1s dos filmes preparados em diferentes potências do plasma.

Potência (W)	Ligação de oxigênio	Energia (eV)	Proporção (%)
10	C - O	532,00	88,38
	C = O	533,12	11,62
	OH	-	-
20	C - O	531,88	80,50
	C = O	533,00	15,60
	OH	535,82	3,90
30	C - O	531,70	80,11
	C = O	533,3	12,03
	OH	534,6	7,86
40	C - O	530,9	79,01
	C = O	532,9	17,30
	OH	534,9	3,69
50	C - O	531,6	70,68
	C = O	532,9	23,71
	OH	534,7	5,61

A partir da tabela 3 foram construídos os gráficos apresentados na figura 22 que mostram os comportamentos dos grupos C—O, C=O e OH presentes na superfície dos filmes depositados nas potências de 10 e 50 W.

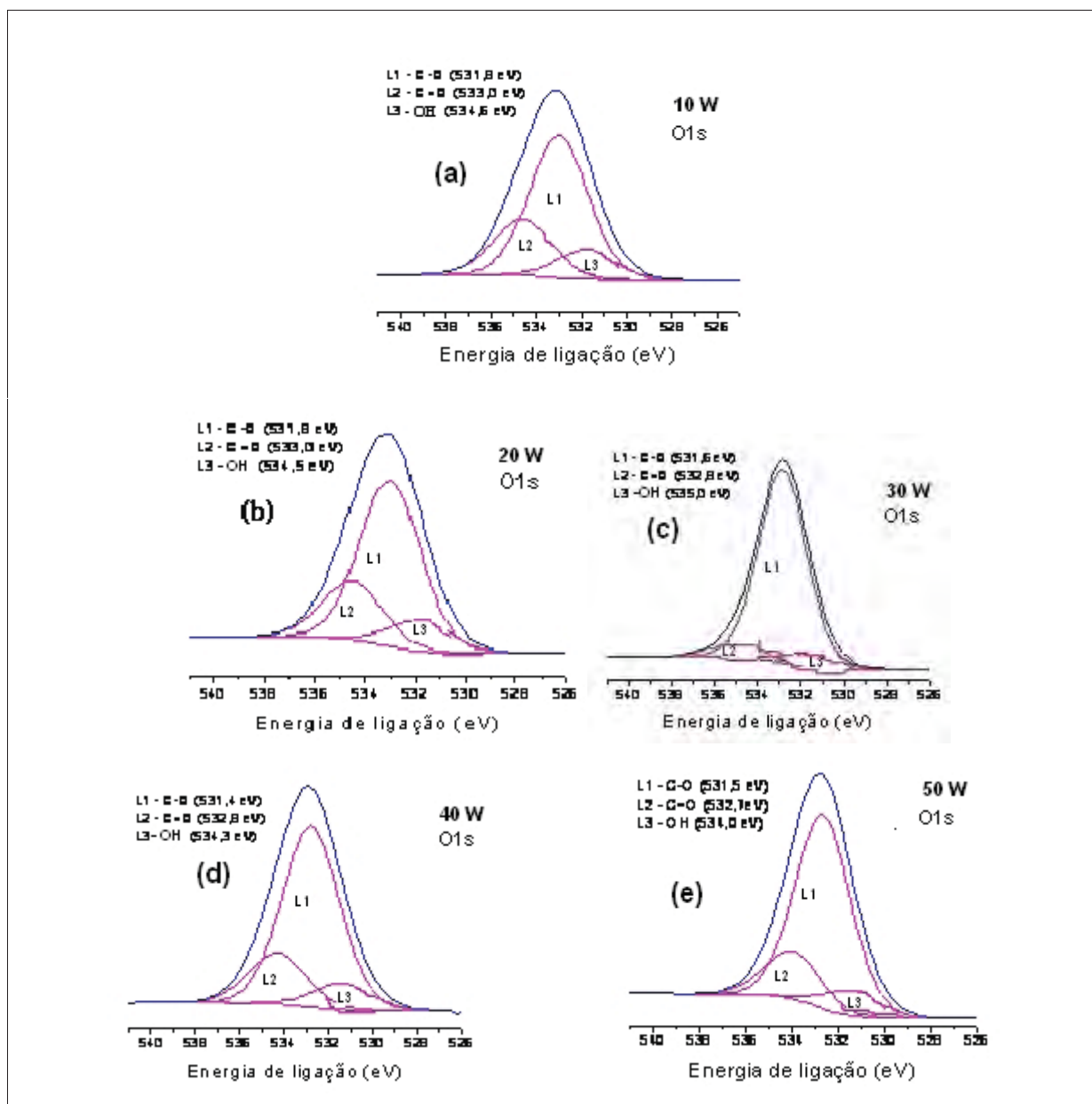


Figura 21 – Deconvoluções dos espectros de alta resolução do pico (O1s) dos filmes obtidos em diferentes potências, a)10, b)20, c)30, d)40 e e)50 W.

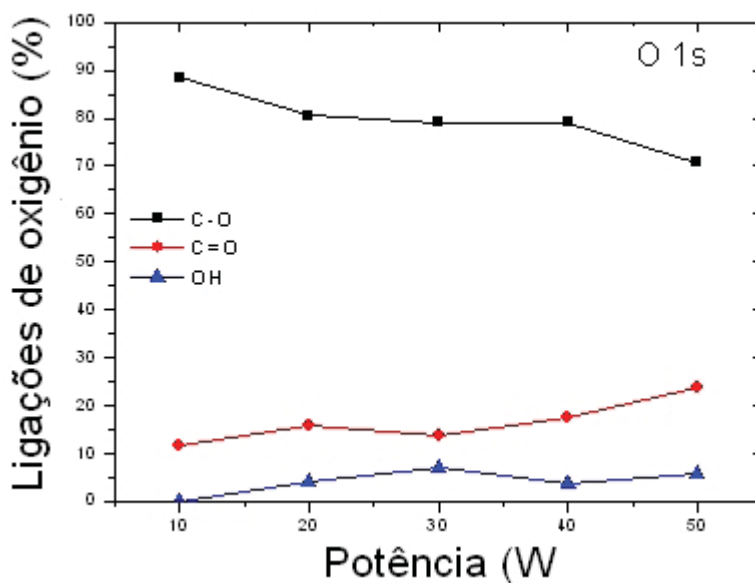


Figura 22 – Proporção relativa de cada tipo de ligação de oxigênio do pico O1s em função da potência de deposição.

A partir do espectro de alta resolução dos picos de carbono (C1s) e oxigênio (O1s), foram calculadas suas concentrações atômicas e os resultados são apresentados na Tabela 4 e na figura 23.

Tabela 4 – Concentração atômica de carbono (C1s) e do oxigênio (O1s)

Potência (W)		Posição (eV)	Conc. Atômica (%)
10	C 1s	284.80	78.91
	O 1s	531.07	21.09
20	C 1s	284.80	72.10
	O 1s	531.34	27.90
30	C 1s	284.8	72,15
	O 1s	531.4	27,85
40	C 1s	284,8	71,91
	O 1s	531,7	28,09
50	C 1s	284,8	69,71
	O 1s	531,7	30,29

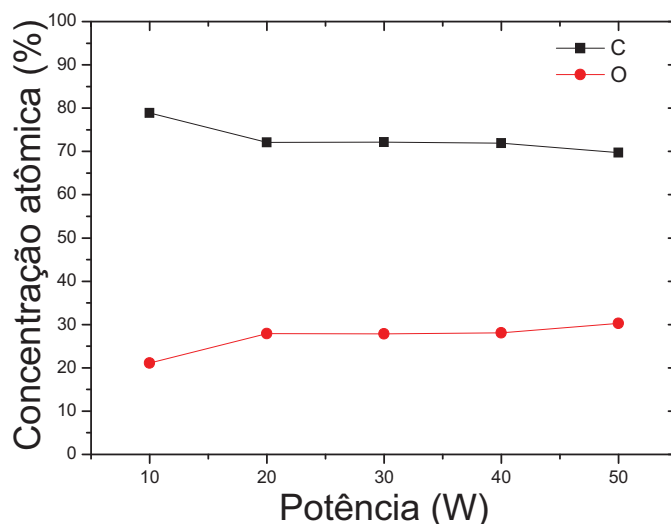


Figura 23 – Concentração atômica de carbono e oxigênio dos filmes poliméricos obtidos em diferentes potências.

A partir da figura 23, observa-se que a concentração atômica do carbono é no mínimo predominantemente nas primeiras camadas ou superfícies dos filmes, independentemente da potência de radiofrequência utilizada para a deposição dos mesmos. Isto é, característico de deposição de filme fino polimérico (MOTA, 2011; ALGATTI, 2009; MARINS, MOTA, 2011). Logo, o carbono presente nos filmes, oferece as condições de vínculo de ligações para construir as cadeias formadoras dos polímeros.

4.3 O índice de refração.

O índice de refração, n , foi calculado a partir dos espectros de transmitância dos filmes, segundo roteiro descrito no procedimento experimental deste trabalho e utilizando medidas de espessuras dos filmes feitas por técnica perfilométrica. Os valores de n , apresentados na figura 24, para amostras depositadas nas potências de radiofrequência de 10 a 50 W, foram tomados no comprimento de onda de referência padrão de 624,8 nm (MOTA, 2011; HONDA, 2009).

Observa-se nesta figura uma pequena variação nos índices de refração dos filmes, depositados sobre substratos de quartzo, cujo índice de refração era de 1,46. Nos filmes o índice aumentou de 1,48 para 1,51 para potências de deposição entre 10 e 50 W. Embora

estes e valores sejam próximos, o pequeno aumento de n , pode ser creditado às modificações nas estruturas moleculares dos polímeros observados pela espectroscopia infravermelha e nas composições químicas das mesmas, segundo análise XPS. Os filmes poliméricos depositados nas potências mais elevadas tiveram diminuição nas suas ligações carbono-carbono e/ou carbono-hidrogênio como mostrou a figura 20. Isto pode ter contribuído para pequenas alte -

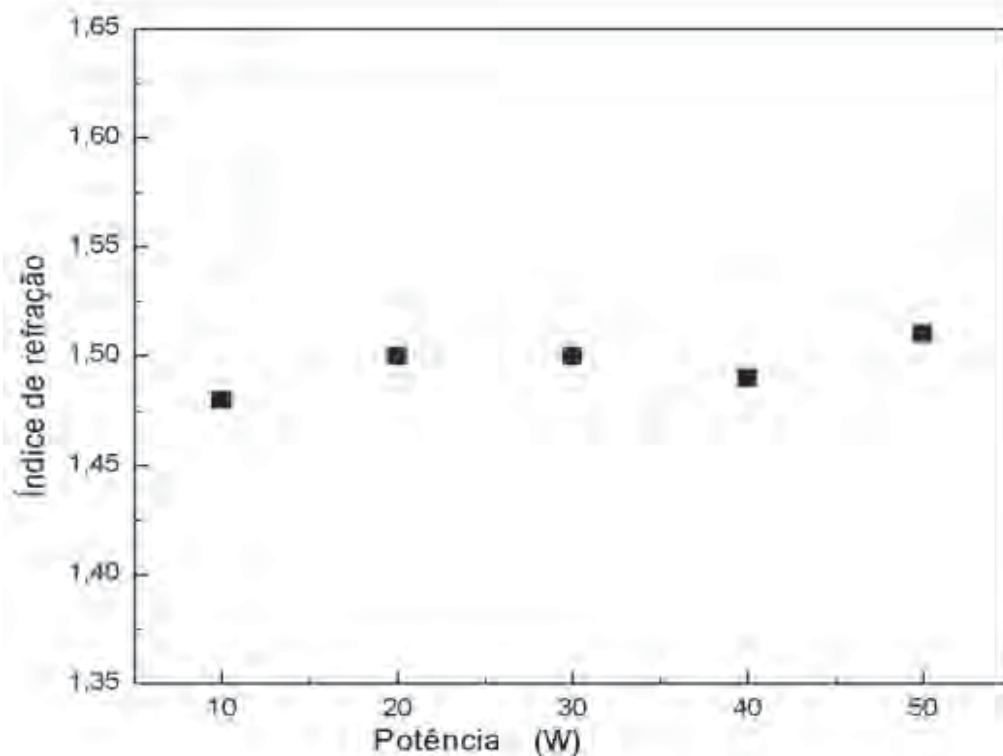


Figura 24- Índice de refração dos filmes obtidos em diferentes potências de deposição de Radiofrequência.

rações na transmitância ótica das amostras. Foi observada mudança de coloração nas mesmas, entre transparente quando depositadas a 10 W, para ligeiramente translúcidas nas deposições acima de 40 W. A literatura tem mostrado (MOTA, 2011; HONDA, 2009), embora de forma qualitativa, que filmes finos polimerizados a plasma cuja quantidade de hidrogênio em suas composições diminui em função de algum parâmetro de deposição, tem propiciado filmes finos com "gap" óticos mais elevados que aqueles com maiores teores de hidrogênio. Ao mesmo tempo, tais filmes, apresentam aumento no índice de refração. Normalmente o comportamento do gap ótico é inverso ao do índice de refração. Embora neste trabalho não se tenha calculado o "gap" ótico, o comportamento obtido para o índice de refração destes filmes, se assemelha aos índices de refração entre 1,49 e 1,63 obtidos na literatura (MOTA, 2011; HONDA, 2009). Contudo, uma explicação conclusiva para o estudo do "gap" ótico e índice de refração de polímeros a plasma é pouco precisa. Estes

estudos demandam um completo conhecimento da estrutura molecular e composição química desta classe de polímeros. Como por exemplo: a identificação de toda a simetria de seus átomos e moléculas através dos comprimentos de ligações, ângulos de ligações e outros, além de processamento computacional elevado, para montar estas estruturas. Pela complexidade dos cálculos e da demanda elevada em horas de computação, esta pesquisa está apenas iniciando.

4.4 Espessura e taxa de deposição.

A figura 25 mostra a taxa de deposição dos filmes produzidos nas potências de 10 a 50 W. Este resultado corrobora o fato de monômeros cuja estrutura molecular rica em átomos de oxigênio e os de carbonos serem ligados a carbonos apenas por ligações simples possuírem baixa capacidade de deposição como foi discutido no capítulo 2. As espessuras dos filmes produzidos neste trabalho atingiram valores de 54 a 190 nm. Os maiores tempos de deposição foram próximos de 30 minutos, tempo de em que as descargas ainda se mantiveram estáveis e o reator sofreu pouco sobreaquecimento. Nas potências mais altas o porta-substrato se aquecia mais rapidamente que nas deposições a potências mais baixas. Salienta-se que o mesmo não era refrigerado e que o acréscimo na temperatura entre potências de deposições de 10 para 50 W, era próximo de 70° C, medido por termopar, no porta-substrato.

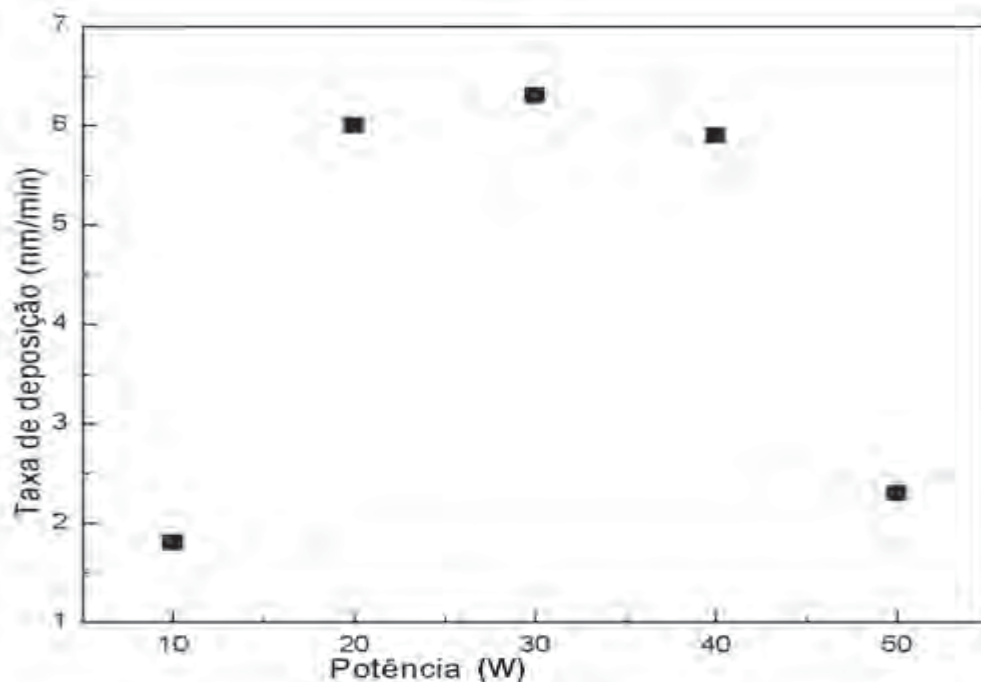


Figura 25:- Taxa de deposição dos filmes em função da potência de radiofrequência aplicada ao plasma.

Para interpretar o comportamento da taxa de deposição apresentado na figura 25, salienta-se que durante o estado de plasma, os elétrons nele presentes, além de contribuírem para a formação de blocos formadores do filme, e das espécies corrosivas via colisões na fase gasosa/vapor, eles podem produzir também sítios ativos via colisões com a superfície do filme em deposição durante seu crescimento. d'Agostino e outros (d'AGOSTINO, 1997) propuseram um mecanismo que pode ser aplicado no crescimento de filmes polimerizados via plasma, conhecido como modelo do crescimento ativado. Este mecanismo considera a interação da descarga com o filme em crescimento, através de uma interação contínua de partículas apresentando sobre os sítios ativos nos polímeros em crescimento e promovendo mudanças estruturais nos mesmos. Esta interação pode ser creditada a partículas energéticas tais como elétrons e íons positivos e negativos. Os sítios ativos criados na superfície do filme se originam da quebra de ligações e/ou através de excitações de átomos ligados à superfície polimérica. Logo, enquanto o filme é depositado, ele também sofre ablação mediante as reações destes sítios ativos com as espécies químicas existentes no plasma. Assim, até certo nível de potência aplicada ao plasma, o crescimento do filme é mais rápido com aumento na taxa de deposição. Contudo, para potências elevadas, observa-se uma diminuição no crescimento dos filmes. Com isto é bastante provável que os átomos tipo oxigênio presentes na descarga possam assumir maiores quantidades e além de contribuírem parcialmente para a formação do filme, eles também possam promover efeito de ablação no polímero, por mecanismo de “etching”. Este fato ainda é favorecido pelo aquecimento do substrato ao se aumentar às potências de deposição. Isto facilita a quebra nas cadeias poliméricas e a ação do efeito “etching”, com a formação de espécies voláteis, tais como CO_2 , eliminadas pelo sistema de vácuo.

4.5 Morfologia superficial

A microscopia de força atômica é uma técnica muito importante que neste trabalho, abordou aspectos fundamentais no crescimento dos filmes. Como foi discutido anteriormente, o monômero ácido cítrico/etilenoglicol apenas por diferença de pressão não chegava à câmara de deposição. Houve necessidade de aquecer o recipiente metálico que continham o monômero por mantas térmicas, assim como a tubulação que levava o mesmo ao reator e parte da câmara de deposição. No todo, o sistema aquecido estava sujeito a possíveis gradientes térmicos. Para temperaturas abaixo de 50°C praticamente não se observava crescimento dos filmes, o que indicava a não entrada do monômero na câmara de

deposição, mesmo que o plasma apresentasse uma luminescência tênue. Esta luminescência possivelmente era resultante residual no interior do reator. Para temperaturas de aquecimento térmico acima de 100°C , o plasma se mostrava enriquecido de monômero, com alta luminescência para potências de excitação do mesmo, de 10 a 50 W. Nestas condições o consumo do monômero era rápido. Algumas vezes se observava picos de pressão nos medidores e instabilidade do sistema, mesmo havendo deposição polimérica.

As imagens mostradas na figura 26 ilustram respectivamente deposição de material proveniente do monômero sobre substratos de vidro. A deposição ocorreu na potência de 30 W e pressão de operação de 10 Pa com temperatura de aquecimento próxima de 100°C .

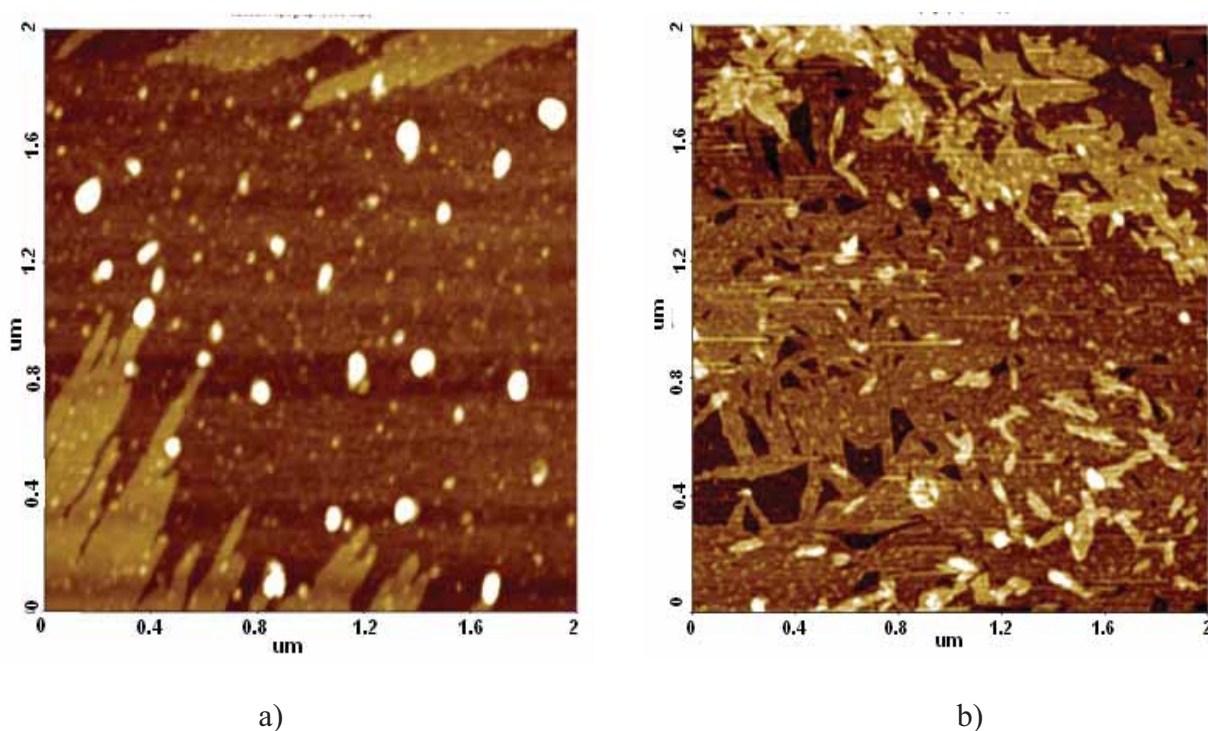


Figura 26 – Imagem AFM 2 x 2 μm (a) deposição feita por 8 minutos de plasma operante, (b) deposição feita por 12 minutos de plasma operante.

Observa-se nesta figura um comportamento com formações de estruturas alongadas, sendo, mais intensificado para o material crescido para maior tempo de plasma operante. Estas imagens são características típicas de deposições simultâneas de líquido e sólido sobre deposição de filme na forma sólida. Isto reflete o fato que em temperatura de aproximadamente 100°C de aquecimento do monômero, houve condensação de parte do monômero já no interior do reator e conseqüente precipitação sobre o substrato de vidro, enquanto também ocorria deposição de filme na forma sólida. Portanto, o aquecimento do monômero próximo de 100°C não contribuiu para uma condição de deposição favorável.

Já nas mesmas condições anteriores de deposição, diminuindo apenas a temperatura de aquecimento do monômero entre 55 a 60° C, o material depositado se mostrou na forma de filme fino como ilustra a figura 27.

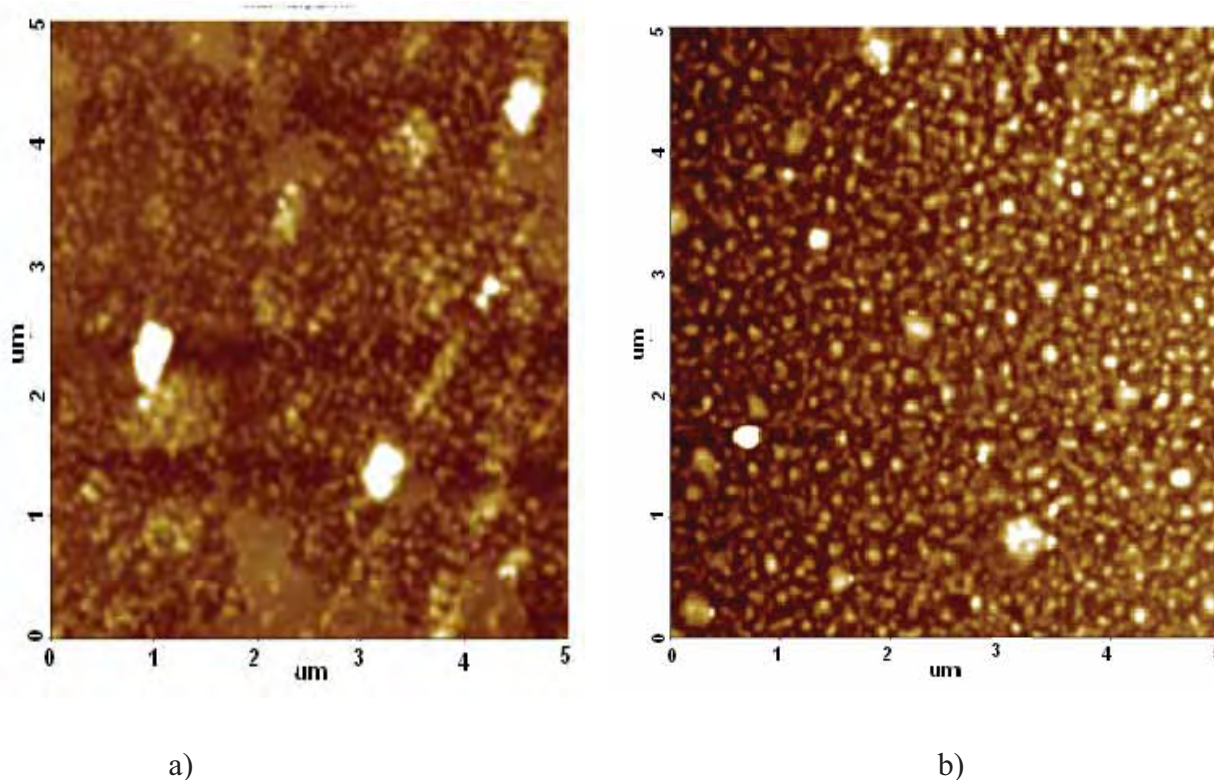


Figura 27 – Imagem de AFM de 5μm x 5μm (a) do substrato de vidro, rugosidade quadrática média de 4,072 nm, (b) do filme, com rugosidade quadrática média de 5,825 nm.

O filme depositado sobre o substrato de vidro como indica a figura 27b teve espessura próxima de 25 nm (depositado por 4 minutos), baseando na figura 25 representativa da taxa de deposição dos filmes.

Foi discutido anteriormente que o mecanismo de crescimento do polímero é governado principalmente pela recombinação de radicais livres e ainda que os elétrons no plasma sejam os agentes principais, responsáveis pelas fragmentações do monômero. Em particular, eles são responsáveis pela formação dos radicais livres. Estes elétrons são gerados imediatamente com a excitação do plasma e interagirão com a superfície do substrato durante a formação e a manutenção da bainha do plasma. Tal fato promove um acúmulo de cargas superficiais no vidro, que é um substrato não-condutor. Ao se observar o perfil topográfico ou a imagem da figura 27a com as partes mais claras sendo as mais elevadas, o acúmulo de cargas

preferencialmente como mostra o eletromagnetismo clássico (JACHSON, 1998) se dará no topo da superfície, mediante condições de equilíbrio local. Avaliando a imagem da figura 27b, observa-se que a deposição do filme fino é mantida com regularidade sobre o substrato e acompanha os perfis mais baixos e elevados do mesmo. É provável que este processo se reproduza para filmes crescidos a diferentes espessuras visto que a interação ocorrerá entre plasma e superfície dielétrica, como é o caso deste material polimérico

4.6 Ângulo de contato e energia de superfície

As figuras 28 e 29 mostram respectivamente o comportamento do ângulo de contato e da energia de superfície em função da potência de radiofrequência, para amostras depositadas em 30 minutos.

Na figura 28 observa-se a diminuição do ângulo de contato de 35 para 20°, à medida que as filmes são depositadas entre as potências de 10 a 50 W. Isto indica um aumento na molhabilidade das amostras corroborado também pelo concomitante aumento nas respectivas energias de superfície entre 38 mJ/m² e 46 mJ/m² mostrada na figura 29. Para explicar estes resultados, deve-se inicialmente considerar que a estrutura molecular e a composição química das amostras, de suas superfícies, foram influenciadas pelas diferentes tipos de potência de radiofrequência do plasma

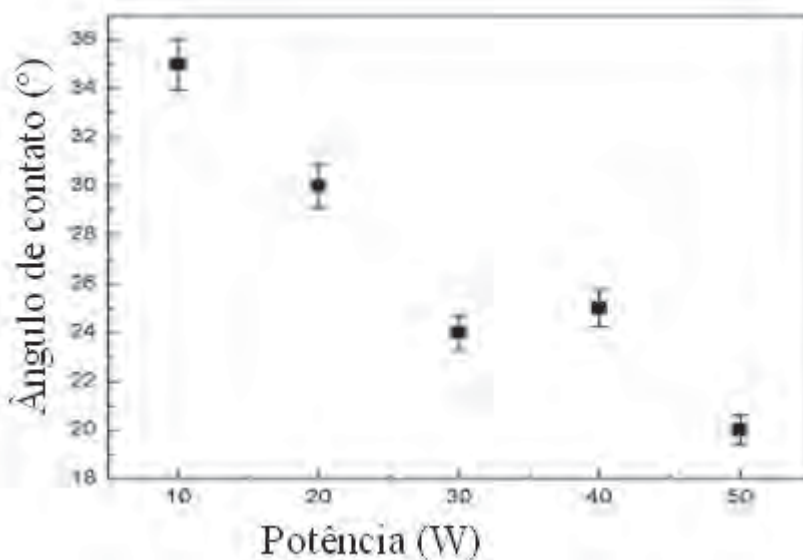


Figura 28 – Ângulo de contato dos filmes depositados a diferentes potências de radiofrequência.

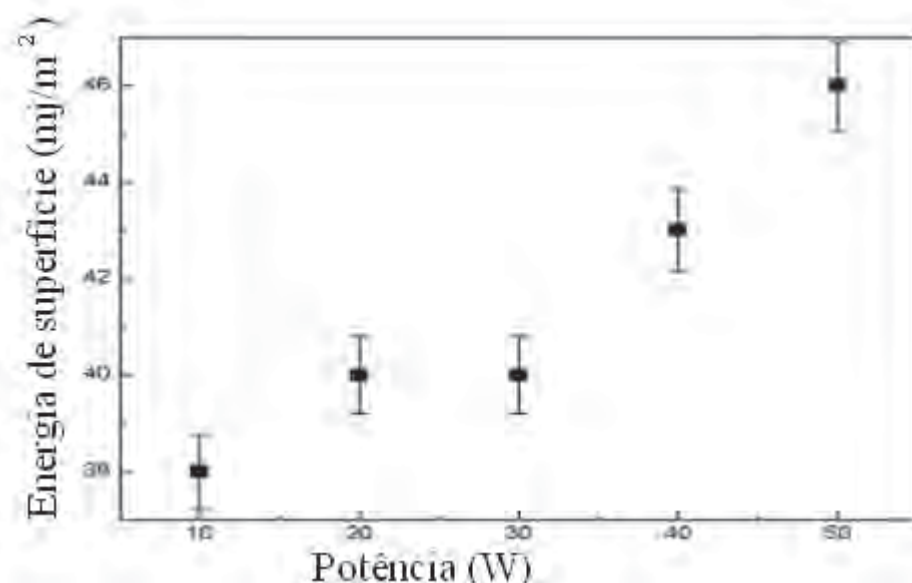


Figura 29 – Energia de superfície total dos filmes depositados a diferentes potências de radiofrequência.

O aumento da potência de radio frequência aumenta as fragmentações do monômero, e também induz quebras de ligações químicas, no filme. Este fato favorece o mecanismo do crescimento ativado, com emissão de espécies atômicas e moleculares, propiciando ligações pendentes ou formando radicais livres nos polímeros. Caso os radicais não sejam totalmente reagrupados por processos de entrelaçamento ou insaturação das cadeias, mas ainda permaneçam retidos dentro da estrutura do filme fino polimérico, eles podem se recombinar com oxigênio ou vapor de água do ar atmosférico. Estas reações químicas geram grupos polares como O—H, C—O, C=O e em O—C=O na superfície dos filmes, contribuindo para diminuir os valores de ângulo de contato e conseqüentemente aumentar a energia de superfície e a molhabilidade. Estes resultados estão de acordo com a análise da composição química dos filmes, que revelou na figura 20 aumentos nas proporções atômicas das ligações OH, C=O e diminuição das ligações apolares C—C e/ou C—H em função do aumento da potência, salientando que as ligações C—C e/ou C—H são predominantes nas superfícies e/ou primeiras camadas dos polímeros.

A figura 30 apresenta valores de ângulo de contato para amostras depositadas na potência de 50 W e em tempos de deposição que variavam de 10 a 50 minutos. As medidas foram feitas logo após o processo de deposição. Como a margem de erro das medidas de ângulo de contato feitas com o goniômetro é da ordem de um a dois graus, praticamente não houve variação de θ para as diferentes espessuras das amostras.

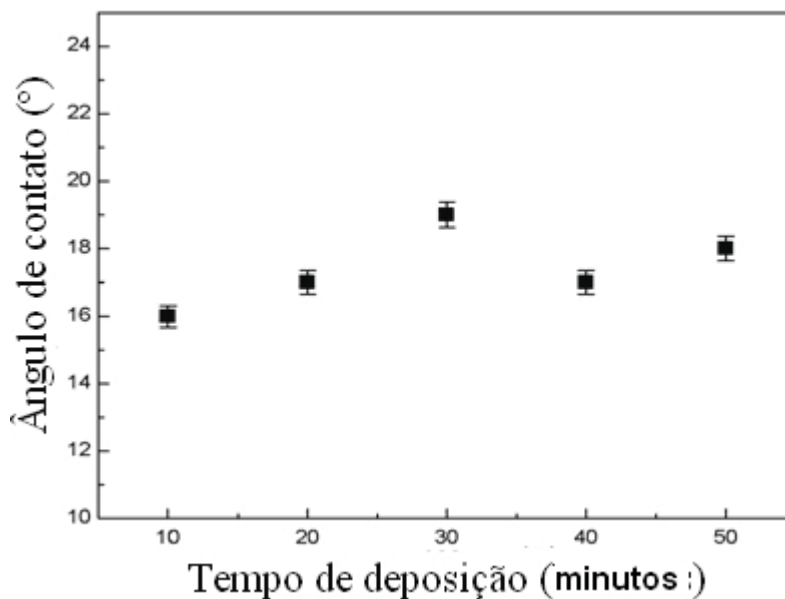


Figura 30 - Ângulo de contato em função do tempo de deposição.

As figuras 31 e 32 mostram o comportamento do ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento para amostras depositadas na potência de 30 W, pressão de 10 Pa e tempo fixo de 30 minutos. As espessuras das amostras foram próximas de 140 nm.

Normalmente observam-se as superfícies de filmes finos processados a plasma ou sintetizados por via química convencionais, podem se alterados com o tempo, buscando equilíbrio com ar ambiente. Este fenômeno é conhecido como envelhecimento (MOROSOF, 1990). As mudanças nos valores de ângulo de contato com o tempo de envelhecimento podem ser atribuídas pela alta mobilidade das moléculas poliméricas, que permitem a rotação dos grupos polares. Quando as ligações C—C da estrutura estão paralelas a interface, a rotação livre em torno destas ligações permite que as partes hidrofílicas e hidrofóbicas que estão sempre ligadas no mesmo carbono, mudem suas posições. Logo, no envelhecimento das amostras, os grupos hidrofílicos podem girar para o interior da estrutura ao passo que aqueles que apresentam alguma contribuição hidrofóbica tendem a voltar à superfície, aumentando os valores dos ângulos de contato.

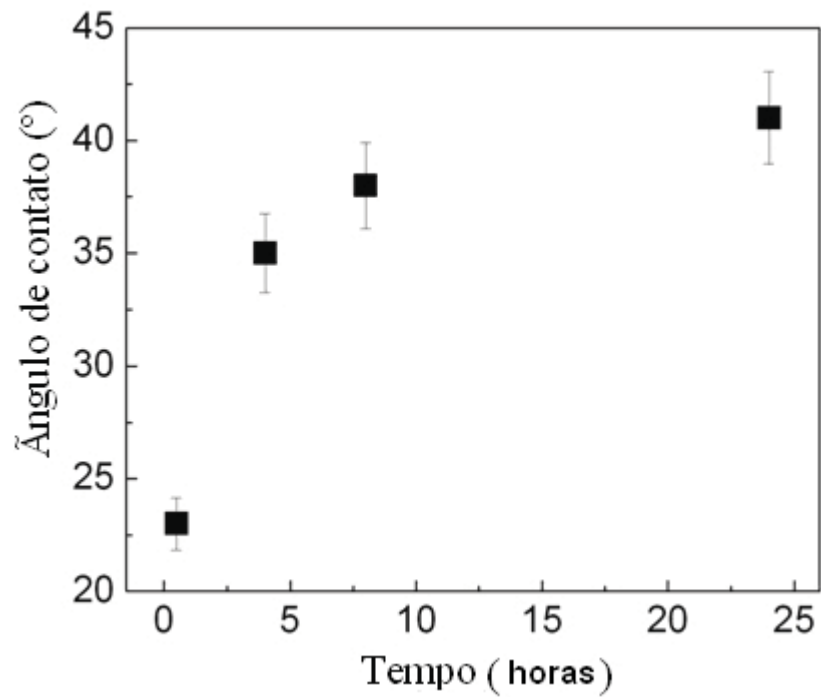


Figura 31- Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento.

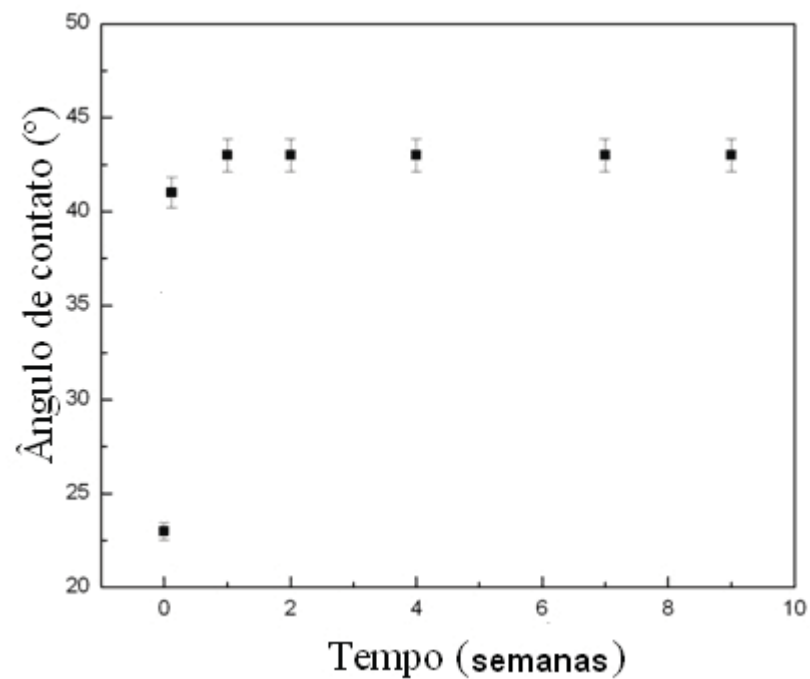


Figura 32 - Ângulo de contato em função do tempo de envelhecimento.

Este tipo de mecanismo de envelhecimento é dependente da densidade de entrelaçamento e de ramificações induzidas pelo processo de polimerização a plasma (MOROSOF, 1990; MATSURA, 1972; SANTOS, 2004). Isto ocorre, devido ao fato do alto entrelaçamento

poder promover o ancoramento das cadeias dos filmes poliméricos, diminuindo os processos de recombinações dos radicais. Com isto, os valores de ângulo de contato aumentaram de 22 para 43° nas primeiras 24 horas de medições, após as deposições das amostras como mostrou a figura 31. Este valor se manteve praticamente inalterado, nas 9 semanas seguintes de medições como ilustra a figura 32. Assim, os radicais livres possivelmente se estabilizaram nas primeiras 24 horas. Em todas as medições de ângulo de contato, as amostras depositadas nas diferentes potências, apresentaram valores de ângulo de contato menores que 90°, evidenciando o caráter hidrofílico destes filmes poliméricos.

5. CONCLUSÕES

O processo de deposição por plasma, estabelecidas principalmente as condições de evaporação do monômero, com temperaturas entre 55 e 60° C, permitiu a obtenção de filmes finos poliméricos provenientes de uma classe de monômero que não é normalmente polimerizável a plasma, devido a alta quantidade de oxigênio na constituição da mistura ácido cítrico/etilenoglicol e que no plasma foi altamente ablativo. Além disto, esta mistura apesar de ser instável do ponto de vista químico, ainda assim, permitiu a obtenção dos filmes.

A potência de radiofrequência de excitação do plasma influenciou na alteração da estrutura molecular e composição química dos filmes poliméricos.

O processo de deposição foi competitivo entre polimerização e ablação. Em todas as condições de deposição, houve formação de filme fino polimérico.

Os valores observados para os índices de refração foram indícios de que os materiais apresentaram diferentes estruturas, contudo não tão acentuadas.

Em todas as condições de deposição, os filmes finos apresentaram caráter hidrofílico.

A microscopia de força atômica se mostrou uma ferramenta importante na caracterização das amostras, juntamente com as outras técnicas utilizadas. Com ela, foi possível inferir que para temperaturas elevadas para a evaporação do monômero, o processo não se mostrou viável. Os filmes finos depositados sob condições controladas, e com espessuras nanométricas, apresentaram morfologias próximas daquela do substrato de vidro.

6. PERSPECTIVAS

Por se tratar de um campo bastante fértil do ponto de vista científico e tecnológico esta pesquisa pretende ser continuada, visando:

- Deposição de filmes variando pressão e fluxo de monômero.
- Estudo de propriedades elétricas desta classe de polímero.
- Investigação de propriedades térmicas.
- Adicionar metais à mistura ácido cítrico/etilenoglicol que possam mantê-la estável quimicamente, e estudar a morfologia, estrutura molecular, composição química, parâmetros óticos entre outros, dos novos filmes finos a serem obtidos a plasma, a partir da nova mistura.

REFERÊNCIAS

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

ALGATTI, M. A; MOTA, R. P; HONDA, R. Y; KAYAMA, M, G; KOSTOV, K. G; FERNANDES, R. S; AZEVEDO, T.C. A. M; CRUZ, N. C. Study of optical properties and molecular structure of plasma polymerized diethylene glycol dimethyl ether. **European Physical Journal D**; v.54, p.325- 328, 2009.

ALMOF, J; STYMNE, H. A conformational study of ethylene glycol. **Chemical Physics Letters**; v. 33, p.118-120, 1995.

BELL, A. T; SHEN, M. KOBAYASHI, H.; Plasma polymerization of saturated and unsaturated hydrocarbons. **Macromolecules**. ; v. 7, p.277 – 283, 1974.

BITTENCOURT, J.A. **Fundamentals of Plasma Physics**. New York. Springer – Verlag, 2004.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York, John Wiley & Sons, 1980.

d'AGOSTINO, R; FAVIA, P; OEHR, C; WERTHEIMER, M.R. Low temperature plasma processing of materials: past, present and future. **Plasma Processes and Polymers**,; v. 2, p.7-15, 2005.

d'AGOSTINO, R; FAVIA, P; FRACASSI, F. **Plasma Processing of Polymers**, NATO ASI SERIES, Dordrecht, Kluwer Academic Publ., 1997.

EATON, P; P. **Atomic Force Microscopy**. New York, Oxford, 2010.

GARCIA, R. **Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy**. Weinheim, Wiley – VCH, 2010.

GONÇALVES Jr, P.R.G; RANGEL, J.H.G; OLIVEIRA, M. M; AZEVEDO, E; SANTOS, L. R. S; LONGO, E; Synthesis of Fe-, Co- and Cr- based black pigments by the polymeric precursor route. **Cerâmica**, v. 52, p.293 – 297, 2006.

GOODMAN, J.; The formation of thin polymer films in the gas discharges. **Journal of Polymer Science**. v. 44, p.551- 552, 1960.

GRIMOLDI, E; ZANINI, S; SILIPRANDI, R.A; RICCARDI, C. AFM and contact angle investigation of growth and structure of pp HMDSO thin films. **European Physical Journal D**; v. 54. p.165 – 172, 2009.

HARKINS, W.B; JACKSON, J. M.; A spectroscopy study of the decomposition and synthesis of organic compounds by electrical discharges electrodeless and glow discharges, **Journal Chemical Physics**.; v.1, p.37, 1933.

HIRANO, S.;YOGO, T.; KIKUTA,K.; ISOBE, Y.; ONO, S, Study of crystallization of LiNbO_3 films from metal alkoxides **Journal of Materials Science**, v. 28, p.4188-4192, 1993.

HONDA, R.Y; MOTA, R. P; BATOCKI, R.G.S; SANTOS, D, C.R; NICOLETI, T. J; KOSTOV,K.G; KAYAMA,M. E; ALGATTI, M. A; CRUZ, N. C: RUGGIERO, I. Plasma polymerized hexamethyldisilazane treatment by nitrogen plasma immersion ion implatation technique. **Journal of Physics. Conference Series**, v. 167, p.012-066, 2009.

INAGAKIN, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Lancaster, Technomic Publishing Company Inc. 1996.

JACKSON, S. T; NUZZO, R. G.; Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C1s envelope. **Applied Surface Science**.; v. 90, p. 195 – 203. 1995.

LEI, J.H; SUN, Y.B; CHEN, N. X; WANG, J.R; XUE, L.H; sol-gel synthesis of spinel LiMn_2O_4 and its characteristics. **Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science**. v. 17, p.1- 4. 2002.

MA, K et al. Investigation of surface energy for organic light emitting polymers and indium oxide. **Thin Solid Films**; v. 371, p.140-147, 2000.

MARINS, N.M; MOTA,R. P; HONDA, R.Y; NASCENTE, P. A.P; KAYAMA, M.E; KOSTOV,K. G; ALGATTI, M. A; CRUZ, N.C; RANGEL, E. C. Properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited by PECVD and modified by SF₆ plasma. **Surface and Coatings Technology**; v, 206, p.640-645, 2011.

MARINS, N, M; MOTA, R.P; HONDA, R. Y; NASCENTE , P. P; KAYAMA, M.E; KOSTOV, K. G; ALGATTI, M. A; RANGEL, E, C. Chemical and structural characterization of fluorinated hydrogenated amorphous carbon films. **Acta Technica.**; v. 56, p.245 – 257, 2011.

MATSURA, H; HIRAISHI, M; MIYAZAWA, T. Raman Spectra and energy difference between rotational isomers of ethylene glycol. **Spectrochimica Acta.**; v. 28A, p.2299-2304, 1972.

MAX J.J.; CHAPADOS, C. Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids: comparison between different acids and their salts. **Journal Phys. Chem. A**; v. 108, p.3824-3337, 2004.

MAX, J.J.; CHAPADOS, C. Infrared tirration of aqueous sulfuric acid. **Journal Phys. Chem. A.**; v. p.104, 2845 - 2858 , 2000.

MCSWEENY, D. J.; ROWELL, R.M.; MIN, S. H. Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper íon. **Journal of Natural Fibers.**; v. p.3, 43 – 58, 2006.

MILLARD, J. **Techniques and Applications of Plasma Chemistry**. New York, Wiley. 1980.

MOROSOFF. N. **An Introduction to plasma polymerization in Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers**. R. d'AGOSTINO ed. San Diego, Academic Press, 1990.

MOTA, R. P.; **Estudos do Processo de Deposição e das Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Poliméricos Preparados em Plasma de C_2H_2 , $C_2H_2 - SF_6$ e Hexametidisiloxano**. Tese de Doutorado em Ciências, Instituto de Física, UNICAMP, 1992.

MOTA, R. P; MARINS, N, M; ALGATTI, M. A; KOSTOV, K. G; HONDA, R. Y; CRUZ, N, C; RANGEL, E. C; KAYAMA, M, E. Molecular structure, hydrophilic character and mechanical properties of diglyme plasma polymer. **Acta Technica**; v. 56, p.21 – 222, 2011.

MORTIA, S; WIESENDANGER, R; MEYER, E. **Noncontact Atomic Force Microscopy**. New York, Springer, 2009.

PANDIYARAJ, N. K; SELVARAJAN, V; DESHMUKH; BOUSMINA, M. The effect of glow discharge plasma on the surface properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET) film, **Surface and Coatings Technology**; v. 202, p. 4220 – 4222, 2008.

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; G. S. VYVYAN, J.R. **Introdução à Espectroscopia** (Traduzido por SANTOS, P. S) Bellingham, Cengage Learnig, 2010.

PECHINI, M. P; Method of preparing lead and alkaline-earth titanates and niobates and coatings method using the same to form a capacitor. **US Patent**. 3.330.697, 1967.

RATNER, B. D; HOFFMAN, A. S. SHOEN, F. T; LEMONS, J.E. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. New York, Academic Press, 2004.

SAFRAN, S. A; **Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes**. New York, Addison-Wesley Publ.Co., 1994.

SANTOS, D. C. R.; **Efeito da Implantação Iônica por Imersão em Plasma em Filmes de Hidrocarbonetos Polimerizados a Plasma**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, FEG/UNESP, 2004.

SCIBAN, M., KLASNJA. Wood sawdust originate materials as absorbents of heavy metals ions. **Holz Roh Werkst.**; v.62, p.69-73, 2004.

SCHWYN, S.; LEHMANN, H. W.; WIDMER, R. Waveguiding epitaxial LiNbO_3 layers deposited by radio frequency sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 72, p.1154-1159, 1992.

SILVA, J. H. D. **Propriedades Ópticas e Vibracionais de Ligas Amorfos de Si1 – xNx:H Preparadas por Sputtering de radiofrequência**. Dissertação de Mestrado, IFGW – UNICAMP, 1987

SILVA, J. H. D. **Propriedades Ópticas e de Transporte Elétrico de Filmes Amorfos Semicondutores do Tipo III – V**. Tese de Doutorado em Ciências, IFGW – UNICAMP, 1994.

WATTS, J. F; WOLSTENHOLME, J. **An Introduction of Surface Analysis by XPS and AES**, New York, Wiley, 2008.

WEMPLE, S. H.; DIDOMENICO, M. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. **Phys. Rev. B**, v.3, p. 1338-1351, 1971.

WEYER, L. G; Lo, S. C. **Handbook of Vibrational Spectroscopy**. New York, Wiley, 2006.

WU, S. Calculation of interface tension in polymer system. **Journal of Polymer Science C**; v, 34. p.19, 1971.

XING, Y.; LOOSER, H.; WUEST.; ARERND, H. H. Progress in KnbO_3 , crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v.78, p.431-437, 1986.

YAAKOV, Z. Work of adhesion of sessile drop to a clean surface. **Journal of Colloid and Interface Science**; v. 313, p.602, 1999.

YANG, C.O.; XA, Y. Paper; wet performance and ester crosslinking of wood, pulp cellulose by polycarboxylic acids. **Journal of Applied Polymer Science.**; v.76, p. 649-056, 1998.

YASUDA, H; BUMGARNER, M. O. MARSH, H. C. MOROSOFF, N.; Plasma polymerization of some organic compounds and properties of the polymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Chem.**; v. 32, p.195 – 224, 1976.

YASUDA, H. **Plasma Polymerization**. Orlando, Academic Press. Inc. 1985.

YASUDA, H.; Plasma for modifications of polymers **Journal of Macromolecules Sci. Part A Chem.**; v, 10, p.383 - 420, 1976.

YOON, J. G.; MKIM, S. Y.; KWIN, S. I. Characterization of ferroelectric lithium niobate thin films prepared by sol-gel process. **Ferrotelectrics**, v. 152, p. 207-212, 1994.