

ALESSANDRO LUIZ RIBEIRO DOS SANTOS

ESTUDO DE POLÍMEROS COMERCIAIS TRATADOS A
PLASMA EM PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a
obtenção do título de Mestre em Física na
área de Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

Guaratinguetá
2010

S237e

Santos, Alessandro Luiz Ribeiro dos

Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica. / Alessandro Luiz Ribeiro dos Santos – Guaratinguetá : [s.n], 2010.

82f. : il.

Bibliografia: f. 77

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

Orientador: Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda

1. Polímeros 2. Física de plasma I. Título

CDU 541.6

ALESSANDRO LUIZ RIBEIRO DOS SANTOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM FÍSICA”


PROGRAMA: FÍSICA


APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Marcelo Batista Hott
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. KONSTANTIN GEORGIEV KOSTOV
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. ROGÉRIO PINTO MOTA
Unesp-Feg


Prof. Dr. GILBERTO PETRACONI FILHO
ITA/CTA

fevereiro 2010

DADOS CURRICULARES

ALESSANDRO LUIZ RIBEIRO DOS SANTOS

NASCIMENTO	04.03.1984 – CUNHA /SP
FILIAÇÃO	Benedito Batista dos Santos Maria Aparecida Ribeiro dos Santos
2004/2008	Curso de Graduação em Licenciatura em Física, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.
2008/2010	Curso de Pós-Graduação em Física, nível de Mestrado, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos meus pais, que em todas as dificuldades sempre estiveram presentes,

ao meu orientador, *Prof. Dr. Konstantin Georgiev Kostov* por ter confiado em minha capacidade e permitido que este trabalho se tornasse uma realidade,

ao meu co-orientador *Prof. Dr. Roberto Yzumi Honda* pelas valiosas discussões, aos professores do Grupo de Física de Plasmas e Aplicações (FEG-UNESP) pelo apoio e auxílio prestado,

ao técnico *José Benedito Galhardo* pela ajuda na construção dos reatores e outros acessórios,

ao *Prof. Dr. Pedro A. P. Nascente*, da UFSCar, pela realização das análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios – X (XPS),

ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais - INPE pela realização das análises de microscopia de força atômica (AFM),

aos amigos de graduação e pós-graduação pelo incentivo.

Este trabalho contou com apoio das seguintes entidades

- FAPESP – processo 2008/01586-0
- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

SANTOS, A. L. R. **Estudo de polímeros comerciais tratados a plasma em pressão atmosférica**. 2010. 82 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

RESUMO

Materiais poliméricos têm sido amplamente utilizados em várias áreas tecnológicas e biomédicas, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. No entanto, estes materiais têm baixa energia de superfície e, portanto, não aderem facilmente a outros materiais. Por isso, para muitas aplicações é necessário modificar a superfície do polímero, a fim de aumentar a sua energia de superfície. Tratamentos a plasma à pressão atmosférica têm sido muito utilizados para modificar as propriedades superficiais de polímeros comerciais, devido aos baixos custos do processo. Este trabalho apresenta os resultados do tratamento de tereftalato de polietileno (PET), poliuretano (PU) e de politetrafluoretileno (PTFE) em plasma de descargas com barreira dielétrica (DBD) em ar, nitrogênio e argônio, à pressão atmosférica. As superfícies tratadas foram caracterizadas por medidas de ângulo de contato, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e microscopia de força atômica (AFM). A superfície polimérica, modificada nas DBD a pressão atmosférica, mostraram uma redução significativa no ângulo de contato da água, embora uma recuperação parcial da molhabilidade ocorresse nos primeiros dias após o tratamento. Todavia, a recuperação foi insuficiente para que as amostras tratadas recuperassem a sua molhabilidade original. Análises de XPS mostraram um aumento na concentração de oxigênio na superfície, devido à formação de grupos polares, tais como C-O e O-C=O. Um pequeno aumento na concentração de nitrogênio também foi observada. Imagens de AFM mostraram um aumento da rugosidade de polímeros tratados, decorrentes da interação física entre as espécies geradas na descarga e a superfície do polímero. A superfície ativada e a elevada tensão superficial dos polímeros tratados devem levar a um aumento da aderência do polímero a tintas e revestimentos.

PALAVRAS-CHAVE: Plasma, Descarga com Barreira Dielétrica (DBD), Tratamento, Polímeros

SANTOS, A. L. R. **Study of commercial polymers treated by plasma at atmospheric pressure.** 2010. 82 f. Dissertation (Master in Physics) – Faculty of Engineering in Guaratinguetá, State University of São Paulo, Guaratinguetá, 2010.

ABSTRACT

Polymeric materials have been widely used in various biomedical and technological applications, due to their excellent mechanical, thermal and electric properties. However, these materials have low surface energy, and thus not easily adhere to other materials. Therefore, for many applications it is necessary to modify the polymer surface in order to increase its surface energy. Plasma treatments at atmospheric pressure have been frequently used to modify the surface properties of commercial polymers, due to their low process costs. This work reports the results of polyethylene terephthalate (PET), polyurethane (PU) and polytetrafluoroethylene (PTFE) treatments in plasma by dielectric barrier discharges (DBDs) in air, nitrogen and argon at atmospheric pressure. The plasma-modified surfaces were characterized by contact angle measurements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The polymer surface, modified by DBD at atmospheric pressure, showed a significant decrease in water contact angle although a partial recovery of the surface wettability occurred during the first few days after the treatment. However, the process of hydrophobic recovery was insufficient for complete recovering of the samples original wettability. XPS analysis showed an increase of the oxygen concentration on the surface, due to the formation of polar groups, such as C-O and O-C=O. A small increase in the concentration of nitrogen was also observed. AFM images exhibit an increased roughness of the treated polymers because of the physical interaction between the species generated in the discharge and the polymer surface. The activated surface and high surface tension of treated polymers should promote an enhancement of the polymer adhesion to paints and coatings.

KEYWORDS: Plasma, Dielectric Barrier Discharge (DBD), Treatment, Polymers

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Configurações típicas dos eletrodos de um reator DBD: geometria planar, geometria cilíndrica e geometria coplanar	16
FIGURA 2 – Forma de onda típica da tensão e da corrente de uma DBD.	17
FIGURA 3 – Fotografia das microdescargas de uma DBD em xenônio	18
FIGURA 4 – Configuração de um único dielétrico e circuito elétrico equivalente.	20
FIGURA 5 – Forma de onda da tensão e da corrente de uma descarga corona com barreira dielétrica	21
FIGURA 6 – Arranjo experimental para medidas de tensão, corrente e carga transferida na DBD.....	22
FIGURA 7 – Figura de Lissajous Q - V de uma DBD.	23
FIGURA 8 – Ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície plana horizontal	25
FIGURA 9 – Superfície hidrofóbica e hidrofílica.....	26
FIGURA 10 – Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.....	30
FIGURA 11 – Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada no estudo das DBD	33
FIGURA 12 – Reator 1 e diagrama esquemático.....	34
FIGURA 13 – Fotografia da DBD em ar no Reator 1 (sem amostras).	35
FIGURA 14 – Reator 2 fechado e aberto, e seus diagramas esquemáticos visto de lado e visto de cima.	36
FIGURA 15 – Fotografias das DBD em ar, nitrogênio e argônio no Reator 2 (sem amostras).....	37
FIGURA 16 – Fotografia do goniômetro (Lab. Plasmas e Aplicações, FEG-UNESP)	38
FIGURA 17 – Fotografia do microscópio de força atômica (Lab. de Sensores e Materiais – LAS, INPE)	40
FIGURA 18 – Forma de onda da tensão e da corrente da DBD gerada no Reator 1, e figura de Lissajous Q - V da descarga, sem inserção das amostras entre os eletrodos.....	41

FIGURA 19 – Potência consumida em um ciclo da descarga em função da tensão pico-a-pico aplicada ao reator para dois valores de espaçamento entre o eletrodo superior e o dielétrico.	42
FIGURA 20 – Ângulo de contato do PET e do PU como função do tempo de tratamento no Reator 1 (30 kV pico-a-pico).....	44
FIGURA 21 – Evolução temporal do ângulo de contato do PET e do PU, para vários tempos de tratamento a plasma em ar no Reator 1 (30 kV pico-a-pico)	45
FIGURA 22 – Evolução temporal da energia de superfície e de suas componentes do PET e do PU tratados a plasma em ar no Reator 1 por 10 minutos (30 kV pico-a-pico)	46
FIGURA 23 – Cadeias poliméricas do PET e do PU	48
FIGURA 24 – Espectro <i>survey</i> do PET e do PU não tratados	49
FIGURA 25 – Espectro C 1s das amostras de PET e de PU não tratadas e tratadas.....	50
FIGURA 26 – Espectro N 1s das amostras de PET tratadas.....	51
FIGURA 27 – Imagens de AFM em 3D do PET não tratado e tratado, obtidas nas análises de AFM.....	52
FIGURA 28 – Formas de onda da tensão e da corrente das DBD geradas no Reator 2 em ar, nitrogênio e argônio.	54
FIGURA 29 – Figuras de Lissajous Q-V das DBD em ar, nitrogênio e argônio sem inserção das amostras entre os eletrodos	55
FIGURA 30 – Variação da potência da descarga com a tensão pico-a-pico aplicada, mantendo a fluxo constante e sem inserção das amostras entre os eletrodos.....	55
FIGURA 31 – Variação da potência da descarga com o fluxo do gás, mantendo a tensão constante e sem inserção das amostras entre os eletrodos	55
FIGURA 32 – Ângulo de contato do PET e do PU como função do tempo de tratamento nas DBD em ar e nitrogênio	57
FIGURA 33 – Energia de superfície e suas componentes polar e dispersiva em função do tempo de tratamento do PET e do PU tratados nas DBD em ar e nitrogênio.....	58

FIGURA 34 – Evolução temporal do ângulo de contato do PET e do PU tratados nas DBD em ar e nitrogênio; para dois tempos de tratamento	59
FIGURA 35 – Evolução temporal da energia de superfície do PET e do PU tratados nas DBD em ar e nitrogênio; para dois tempos de tratamento	60
FIGURA 36 – Evolução temporal da energia de superfície e de suas componentes polar e dispersiva do PET e do PU tratados na DBD em ar e nitrogênio (Tempo de tratamento: 10 minutos).....	61
FIGURA 37 – Evolução temporal do ângulo de contato do PET e do PU tratados na DBD em argônio.....	62
FIGURA 38 – Evolução temporal da energia de superfície do PET e do PU tratados na DBD em argônio	63
FIGURA 39 – Evolução temporal dos ângulos de contato do PET e do PU tratados nas DBD em ar, nitrogênio e argônio.	63
FIGURA 40 – Cadeia polimérica do PTFE.....	63
FIGURA 41 – Ângulo de contato do PTFE como função do tempo de tratamento nas DBD em ar	64
FIGURA 42 – Evolução temporal do ângulo de contato do PTFE para três tempos de tratamento nas DBD em ar.....	65
FIGURA 43 – Espectro C 1s das amostras de PU não tratadas e tratada em DBD em ar, nitrogênio e argônio.....	67
FIGURA 44 – Espectro N 1s das amostras de PU não tratadas, e tratada em DBD em ar, nitrogênio e argônio.....	68
FIGURA 45 – Espectro C 1s das amostras de PET não tratadas e tratada em DBD em ar, nitrogênio e argônio	70
FIGURA 46 – Espectro N 1s da amostra de PET tratada na DBD em nitrogênio...	71
FIGURA 47 – Espectro <i>survey</i> PTFE não tratado	71
FIGURA 48 – Espectro C 1s das amostras de PTFE não tratada e tratada em DBD em ar.....	72
FIGURA 49 – Espectro O 1s das amostras de PTFE tratada em DBD em ar.....	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Parâmetros característicos de uma DBD	16
TABELA 2 – Propriedades das microdescargas de uma DBD em ar	19
TABELA 3 – Energias de ligações moleculares	19
TABELA 4 – Energias de superfície (e suas componentes) do PET e do PU não tratados.....	47
TABELA 5 – Concentrações atômicas das superfícies do PET e do PU tratados e não-tratados	47
TABELA 6 – Rugosidade das amostras de PET e PU tratadas e não tratadas	52
TABELA 7 – Parâmetros de tratamento do PET e do PU no Reator 2.....	56
TABELA 8 – Parâmetros de tratamento do PTFE no Reator 2	56
TABELA 9 – Concentração atômica das superfícies do PU não tratadas e tratadas em DBD em ar, nitrogênio e argônio.....	66
TABELA 10 – Concentração atômica das superfícies do PET não tratadas e tratadas em DBD em ar, nitrogênio e argônio.....	69
TABELA 11 – Concentração atômica das superfícies do PTFE não tratadas e tratadas em DBD em ar.	72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	15
2.1 Descarga com barreira dielétrica (DBD).....	15
2.1.1 Circuito elétrico equivalente.....	19
2.1.2 Parâmetros elétricos.....	21
2.2 Métodos de caracterização dos polímeros.....	24
2.2.1 Ângulo de contato e energia de superfície	24
2.2.2 Espectroscopia por fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)	28
2.2.3 Microscopia de força atômica (AFM)	30
3 METODOLOGIA.....	33
3.1 Reatores de descarga com barreira dielétrica	33
3.1.1 Reator 1.....	34
3.1.2 Reator 2.....	35
3.2 Medidas elétricas das descargas	36
3.3 Materiais	37
3.4 Medidas de ângulo de contato e energia de superfície	38
3.5 Análises de XPS	39
3.6 Análises de AFM.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 Tratamento no Reator 1	41
4.1.1 Caracterização elétrica.....	41
4.1.2 Medidas de ângulo de contato e energia de superfície.....	43
4.1.3 Análises de XPS	47
4.1.4 Análise de AFM	51
4.2 Tratamento no Reator 2	53
4.2.1 Caracterização elétrica.....	53
4.2.2 Medidas de ângulo de contato e energia de superfície	56
4.2.3 Análises de XPS	65
5 CONCLUSÃO.....	74
REFERÊNCIAS	77
APÊNDICE	82

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas formadas por meio de reações de polimerização a partir de unidades estruturais menores: os monômeros. Estes materiais caracterizam-se por um conjunto de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas que os condicionam a diversas aplicações tecnológicas. Grande parte dos polímeros apresenta rigidez, flexibilidade, resistência à corrosão, baixa densidade, além de ser bons dielétricos e estáveis quimicamente. Alguns polímeros apresentam ainda propriedades biocompatíveis, sendo de grande interesse para aplicações biomédicas. Estas propriedades, aliadas ao baixo custo e a facilidade de reciclagem, fazem com que os polímeros sejam cada vez mais utilizados na indústria (WIEBECK; HARADA, 2005).

Por outro lado, a maioria dos polímeros são fracamente aderentes a outros materiais, o que tem limitado sua utilização em alguns setores da indústria tecnológica e biomédica. A baixa energia de superfície destes materiais os impedem de receberem recobrimentos, seja de tinta ou outro tipo de camada. Desta forma, torna-se necessário que estes materiais recebam algum tipo de tratamento que melhore sua molhabilidade e suas propriedades adesivas, facilitando a interação do polímero com o material que se deseja aplicar sobre ele (PANDIYARAJ et al., 2008).

Tratamentos a plasma têm sido muito utilizados para modificar as características superficiais de diversos materiais, dentre eles os polímeros. As reações químicas induzidas por plasma são intensas e eficientes devido à produção de um grande número de partículas energéticas tais como elétrons, íons positivos e negativos, radicais ativos, moléculas excitadas ou fragmentadas e fótons, que podem iniciar modificações físicas e químicas na superfície polimérica (DE GEYTER et al., 2007). Além disso, o processo não é tóxico nem corrosivo ao contrário de muitos processos químicos convencionais (BENTE et al., 2004).

Em particular, os plasmas não-térmicos a pressão atmosférica, cuja temperatura dos elétrons entre 1 e 10 eV, é muito maior que a temperatura dos íons e do gás ambiente, tem-se mostrado muito promissores nos tratamentos de materiais poliméricos. Tais plasmas caracterizam-se predominantemente por excitações

eletrônicas, fragmentação e dissociação das moléculas, apresentando baixo nível de ionização. Como essas descargas apresentam baixas densidades de energia, não causam danos térmicos às superfícies dos materiais (KOGELSCHATZ, 2004, ELIASSON; KOGELSCHATZ, 1991).

Descargas com barreira dielétrica (DBD) são tipos de descargas que podem produzir plasma não térmico a pressão atmosférica. Desta forma, apresenta-se como uma solução apropriada para o tratamento de materiais em escala industrial, pois dispensa o uso de sistemas de vácuo, reduzindo o tempo e os custos capitais dos processos (FANG; QIU; LUO, 2003; BORCIA et al., 2004). Estudos têm mostrado que o plasma gerado em descargas com barreira dielétrica a pressão atmosférica pode promover alterações superficiais em polímeros, melhorando a adesão e a molhabilidade destes materiais (FANG et al., 2006).

Este trabalho teve como objetivo a caracterização de polímeros comerciais tratados a plasmas gerados em DBD a pressão atmosférica. Os tratamentos foram realizados em ar, nitrogênio e argônio, em reatores com diferentes configurações geométricas. Os polímeros foram caracterizados por meio de medidas de ângulo de contato, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Descarga com barreira dielétrica (DBD)

Descarga com barreira dielétrica, também conhecida como descarga silenciosa ou descarga com barreira, é um tipo de descarga que ocorre no espaço entre dois eletrodos metálicos quando este é preenchido com gás, em pressão atmosférica, e pelo menos uma barreira dielétrica é inserida entre os eletrodos. A presença do dielétrico entre os eletrodos impede a formação de arcos e permite operar em altas tensões alternadas ou pulsadas. Essa descarga constitui um método seguro e econômico de gerar plasmas não térmicos a pressão atmosférica, pois combina o grande volume de plasma da descarga luminescente com a alta pressão de operação da descarga corona (ELIASSON; KOGELSCHATZ, 1991). Isso confere a DBD um grande número de aplicações, incluindo a produção de ozônio, tratamentos de gases poluentes e resíduos tóxicos, excitação de lasers de CO_2 , esterilização de materiais, tratamentos de superfícies poliméricas (modificação superficial, deposição de filmes finos, limpeza, etc.) (KOGELSCHATZ, 2004; ELIASSON; KOGELSCHATZ, 1991; WAGNER et al., 2003; BORCIA; ANDERSON; BROWN, 2004; WANG; HE, 2006).

Plasmas não térmicos ou plasma fora do equilíbrio termodinâmico local são caracterizados principalmente pela temperatura relativamente baixa do gás ambiente comparada à temperatura dos elétrons ($T_i \leq 300 \text{ K}$), enquanto nos plasmas térmicos ou plasma em equilíbrio termodinâmico local todas as espécies têm a mesma temperatura ($T_i = T_e \leq 10^4 \text{ K}$), e a velocidade das partículas pode ser descrita por uma função distribuição de Maxwell (WAGNER et al., 2003).

Um importante parâmetro para os plasmas não térmicos é o campo elétrico reduzido E/n , isto é, o campo elétrico dividido pela densidade do gás. Este parâmetro tem sua unidade própria, o Townsend ($Td = 10^{-17} \text{ Vcm}^2$) (ELIASSON; KOGELSCHATZ, 1991).

O dielétrico é imprescindível para o funcionamento de uma DBD, pois limita a corrente na descarga e a distribui sobre toda a área dos eletrodos (PARK et al., 2007).

Os eletrodos são geralmente dispostos em geometria planar, cilíndrica ou coplanar, como mostra a Figura 1. As tensões aplicadas em uma DBD variam normalmente de 5 a 40 kV pico-a-pico, e utiliza-se freqüentemente como barreira dielétrica vidro, quartzo, cerâmicas ou alguns tipos de polímeros (poliéster, teflon, etc). Os parâmetros típicos de uma DBD em ar são mostrados na Tabela 1.

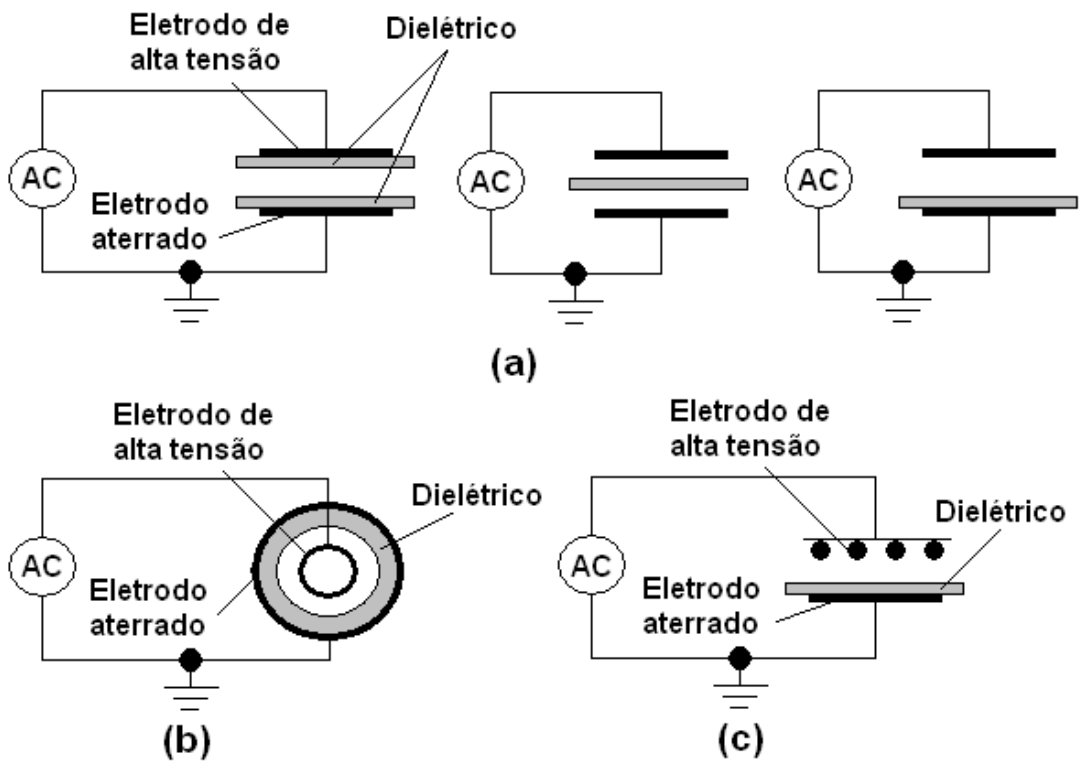


Figura 1: Configurações típicas dos eletrodos de um reator DBD: (a) geometria planar, (b) geometria cilíndrica e (c) geometria coplanar (WAGNER et al., 2003).

Tabela 1: Parâmetros característicos de uma DBD (ELIASSON; KOGELSCHATZ, 1991; WAGNER et al., 2003).

Tensão aplicada	5 - 40 kV pico-a-pico
Frequência	50 Hz – 80 kHz
Densidade de elétrons	10^{14} cm^{-3}
Temperatura eletrônica	1 – 10 eV
Grau de ionização	10^{-1}
Pressão	1 bar
Campo elétrico reduzido	1-500 Td

Existem basicamente dois regimes diferentes de operação de uma DBD: regime filamentar e regime difuso. Na maior parte das aplicações industriais, as DBD são geradas no modo filamentar. A ruptura dielétrica do gás que preenche o espaço entre

os eletrodos leva a formação de um grande número de microdescargas. As microdescargas são pequenos canais que contém plasma e têm diâmetro da ordem de 10^{-4} m. Elas duram alguns nanossegundos e se distribuem uniformemente sobre a superfície do dielétrico.

No regime difuso, conhecido como descarga “*glow*” a pressão atmosférica (*Atmospheric pressure glow discharge, APGD*), a descarga é mais homogênea, sem a formação de filamentos, e exige condições especiais de operação que são principalmente determinadas pelo gás de operação. Estas descargas são obtidas mais facilmente em gases como hélio, neônio e nitrogênio (SIRA et al., 2008). A concentração de impurezas no ambiente da descarga ou a instabilidade dos parâmetros de operação podem levar a descarga ao regime filamentar (WAGNER et al., 2003; BORCIA; ANDERSON; BROWN, 2004).

A partir da forma de onda da corrente de uma DBD, mostrada na Figura 2, permite-se observar que durante a descarga a corrente apresenta uma série de picos de amplitude variável. Cada um desses picos corresponde a um grupo de microdescargas que ocorrem simultaneamente (PONS; MOREAU; TOUCHARD, 2005).

Quando a tensão aplicada atinge seu valor absoluto máximo ($dV / dt = 0$), as microdescargas deixam de ocorrer (XU, 2001; PONS; MOREAU; TOUCHARD, 2005), como pode ser observado na Figura 2.

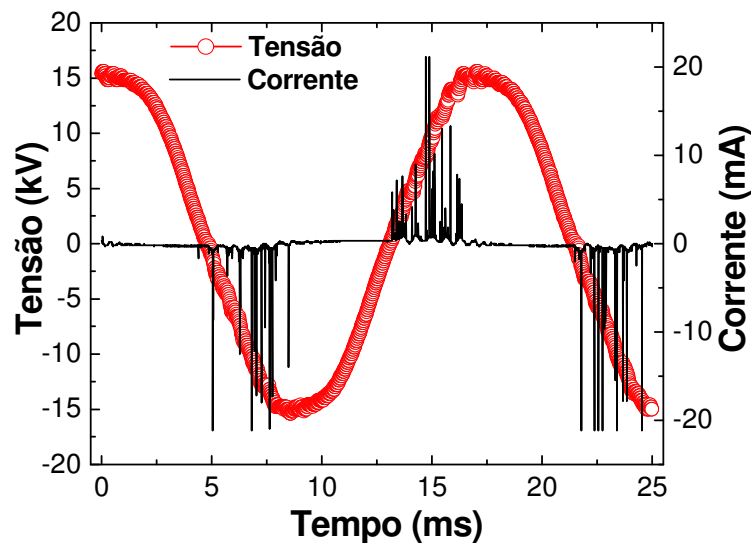


Figura 2: Forma de onda típica da tensão e da corrente de uma DBD.

Sendo a corrente de deslocamento I_D , no dielétrico, dada pela expressão (1):

$$I_D = C_d \frac{dV}{dt} \quad (1)$$

onde C_d é a capacitância do dielétrico, então a descarga se extingue quando a corrente de deslocamento através do dielétrico torna se nula, reiniciando novamente no próximo meio ciclo de tensão alternada aplicada.

Uma microdescarga é governada por um processo de ionização e excitações atômicas e moleculares que se desenvolvem do ânodo para o cátodo (WAGNER et al., 2003). O acúmulo de cargas sobre a superfície do dielétrico reduz o campo elétrico externo, levando ao desaparecimento da microdescarga neste local. A duração e o diâmetro de uma microdescarga dependem da pressão, das características efetivas de ionização do gás e das propriedades do dielétrico (ELIASSON; KOGELSCHATZ, 1991; YEHA; MIZUNO, 2005; ABDEL-SALAM et al., 2003; FRANCKE; RUDOLPH; MIESSNER, 2003). A Figura 3 mostra uma fotografia das microdescargas de uma DBD em xenônio, obtida por meio da sensibilização de uma placa fotográfica fixada sobre o dielétrico. Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades características das microdescargas de uma DBD em ar a pressão atmosférica.

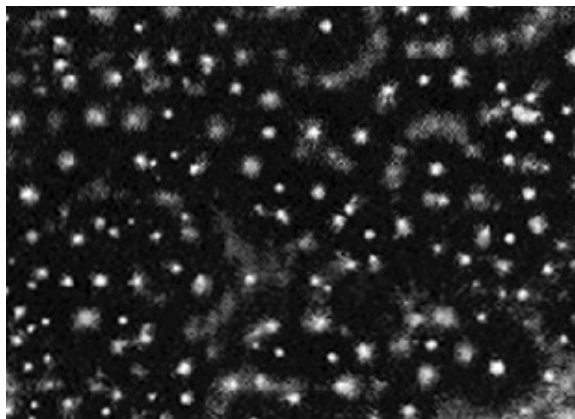


Figura 3: Fotografia das microdescargas de uma DBD em xenônio (WAGNER et al., 2003).

Tabela 2: Propriedades das microdescargas de uma DBD em ar (WAGNER et al., 2003).

Duração	$\sim 10^{-9}$ s
Raio	$\sim 0,1$ mm
Densidade de corrente	$10^6 - 10^7$ A.m ⁻²
Carga total transferida	$10^{-10} - 10^{-9}$ C
Temperatura eletrônica	1 – 10 eV

A temperatura eletrônica em um plasma gerado numa DBD varia de 1 a 10 eV, superando a energia de algumas ligações moleculares da superfície dos polímeros, como mostra a Tabela 3. Os elétrons energéticos gerados numa DBD podem promover excitações atômicas e de espécies moleculares e dissociação molecular (SANTOS, 2004; BORCIA; ANDERSON; BROWN, 2004). Os radicais ativos do plasma podem então reagir com a superfície, modificando suas propriedades químicas.

Tabela 3: Energias de ligações moleculares (SANTOS, 2004).

Ligação	Energia (eV)
C – N	3,2
C – C	3,6
C – O	3,7
Si – O	3,8
N – H	4,0
C – H	4,3
O – H	4,8
C = C	6,4
C – F	5,4
C = O	7,8
C = N	9,3

2.1.1 Circuito elétrico equivalente

Para caracterizar o comportamento de uma DBD, pode-se utilizar um circuito elétrico equivalente, como mostrado na Figura 4, para o caso de uma única barreira dielétrica entre os eletrodos. Este circuito é muitas vezes utilizado para verificação teórica das características elétricas de um DBD.

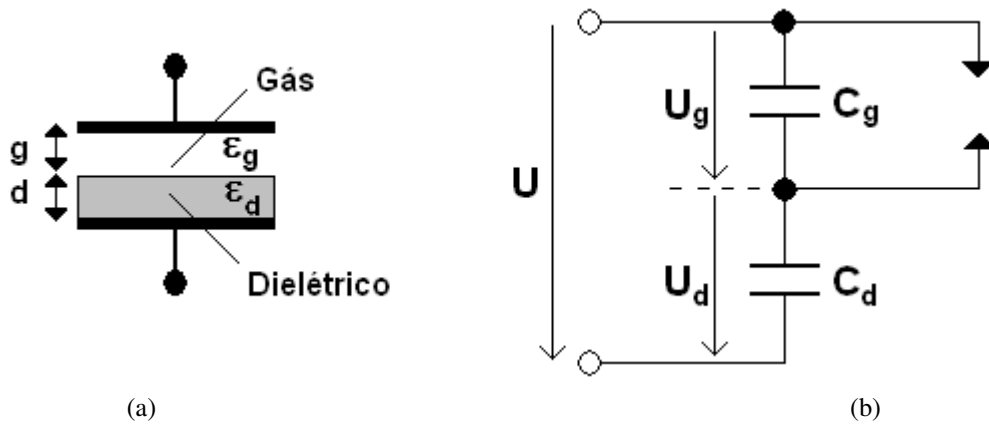


Figura 4: (a) Configuração de um único dielétrico, e (b) circuito elétrico equivalente (WAGNER et al., 2003).

Quando a tensão V_g é menor do que a tensão de ruptura do gás, nota-se que não ocorre a formação de descarga e o sistema comporta-se como uma combinação em série de dois capacitores. A capacitância total C_T é dada pela expressão (2) (WAGNER et al., 2003):

$$C_T = \frac{C_d \cdot C_g}{C_d + C_g} = \frac{C_d}{1 + \frac{\epsilon_d \cdot g}{\epsilon_g \cdot d}} \quad (2)$$

sendo C_d a capacitância do dielétrico e C_g a capacitância do gás que preenche o espaço entre os eletrodos e o dielétrico, ϵ_g é a permissividade do gás, ϵ_d é a permissividade do dielétrico, d é a espessura do dielétrico e g é a distância entre o eletrodo superior e o dielétrico. Neste caso há apenas corrente de deslocamento entre os eletrodos, e a corrente tem forma de uma senóide defasada de $\pi/2$ radianos em relação à forma de onda da tensão. Com a ocorrência da descarga e a ionização do gás, tornando se um bom condutor $\epsilon_g \rightarrow \infty$, de modo que $C_T = C_d$.

2.1.2 Parâmetros elétricos

A forma de onda da corrente tem uma forte dependência com a configuração geométrica dos eletrodos. Configurações assimétricas do tipo ponta-plano, fio-plano ou fio-cilindro produz campos elétricos não uniformes, favorecendo a formação de descarga do tipo corona em torno do eletrodo de menor área, onde o campo elétrico é muito intenso. Conseqüentemente, a forma de onda da corrente aparenta ser de uma descarga corona sobreposta com os pulsos característicos da DBD, como pode ser observado na Figura 5. A combinação da descarga corona com a DBD é, muitas vezes, chamada de descarga corona com barreira dielétrica (*Dielectric Barrier Corona Discharge, DBCD*) (FANG et al., 2004).

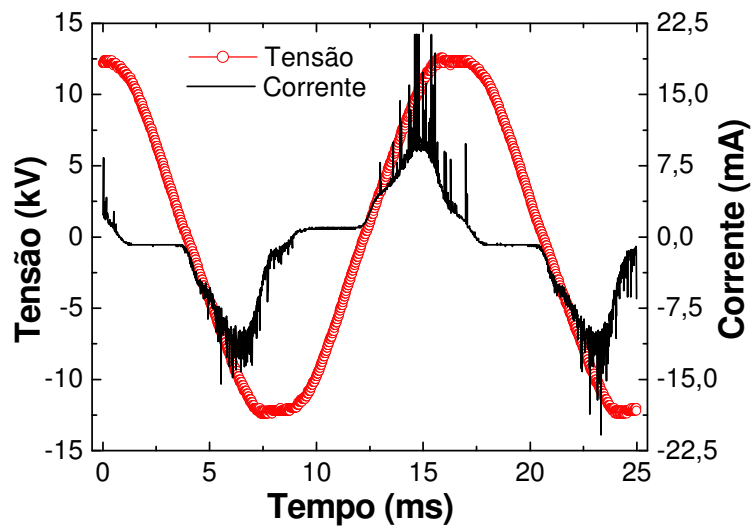


Figura 5: Forma de onda da tensão e da corrente de uma descarga corona com barreira dielétrica.

A corrente I de uma DBD pode ser obtida experimentalmente medindo a tensão V sobre uma resistência ôhmica R ligada em série ao reator, como mostrado no diagrama da Figura 6, e usando a relação (3):

$$I = \frac{V}{R} \quad (3)$$

Numa DBD, a carga Q transportada entre os eletrodos durante a descarga pode ser obtida experimentalmente medindo a tensão V sobre um capacitor C ligado em série ao reator, como mostrado na Figura 6, e usando a relação (4):

$$Q = C.V \quad (4)$$

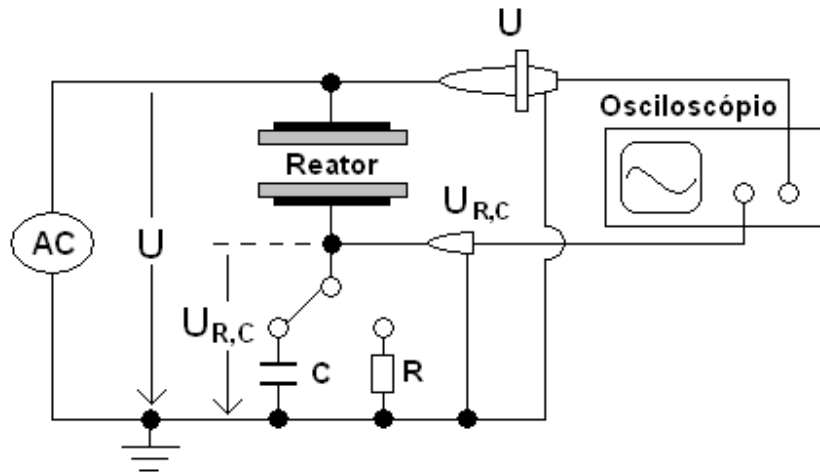


Figura 6: Arranjo experimental para medidas de tensão, corrente e carga transferida na DBD.

A figura de Lissajous $Q-V$, obtida plotando a carga Q em função da tensão alternada V aplicada, é mostrada na Figura 7. A figura de Lissajous tem a forma característica de um paralelogramo, sendo os lados AB e CD correspondente a parte do ciclo onde não há descarga, e BC e DA correspondente a parte do ciclo onde há descarga (FRANCKE; RUDOLPH; MIESSNER, 2003). Este diagrama fornece importantes parâmetros elétricos da descarga, tais como a energia elétrica consumida na mesma e a potência, além da capacitância do reator e do dielétrico utilizado.

A energia elétrica E_{el} consumida em um ciclo da tensão alternada corresponde a área interna da figura de Lissajous $Q-V$ (WAGNER et al., 2003), ou seja:

$$E_{el} = \oint V(t)dQ = \text{Área da figura de Lissajous } Q-V \quad (5)$$

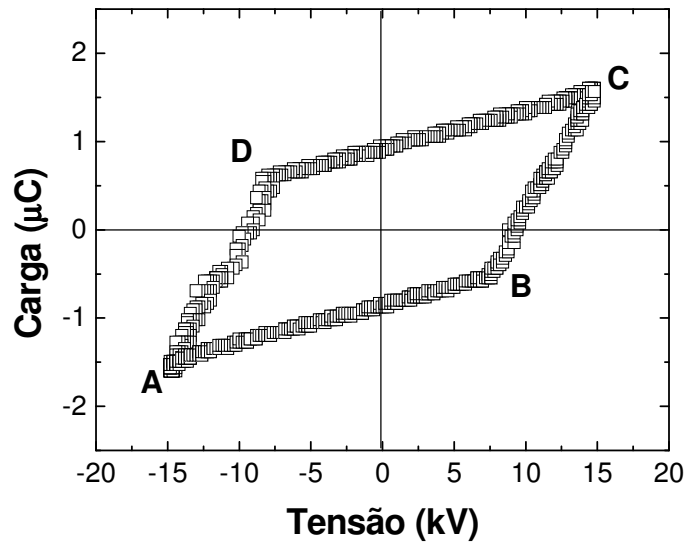


Figura 7: Figura de Lissajous Q - V de uma DBD.

Assim, a potência média P é dada pela expressão (6) (PONS; MOREAU; TOUCHARD, 2005; WAGNER et al., 2003):

$$P = f \cdot E_{el} = f \cdot \text{Área da figura de Lissajous } Q\text{-}V \quad (6)$$

sendo f a frequência da tensão alternada.

A energia elétrica total E_T consumida durante um processo a plasma pode ser calculada através da expressão (7):

$$E_T = \int_{t_0}^{t_1} P dt = f \cdot t \cdot \text{Área da figura de Lissajous } Q\text{-}V \quad (7)$$

sendo $t = t_1 - t_0$ o tempo de duração do processo.

A energia por unidade de área do processo, que é um importante parâmetro para o tratamento de materiais pois está associada a energia dos portadores de carga, pode ser calculada dividindo a energia elétrica total E_T pela área S dos eletrodos (DE GEYTER et al., 2008), isto é:

$$u_{el} = \frac{E_T}{S} = \frac{f \cdot t}{S} \cdot \text{Área da figura de Lissajous } Q-V \quad (8)$$

Sendo a capacitância dada pela expressão (9):

$$C_T = \frac{dQ}{dV} \quad (9)$$

então a capacitância total C_T do reator pode ser obtida medindo a inclinação dQ/dV do segmento AB da figura de Lissajous $Q-V$ da Figura 7, que corresponde a parte do ciclo onde não há descarga, ou usando a expressão (2). A capacitância C_d da barreira dielétrica pode ser obtida medindo a inclinação dQ/dV do segmento BC (FRANCKE; RUDOLPH; MIESSNER, 2003).

2.2 Métodos de caracterização dos polímeros

2.2.1 Ângulo de contato e energia de superfície

Medidas de ângulo de contato têm sido muito utilizadas para investigar as propriedades superficiais de materiais, tais como a molhabilidade e as propriedades adesivas. A molhabilidade de um material está relacionada à tendência de um determinado fluido se espelhar ou aderir sobre a superfície deste material. Quanto menor o ângulo de contato, maior será a molhabilidade.

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada por meio da medida do ângulo de contato. O ângulo de contato é definido como o ângulo entre a tangente à gota do líquido no ponto de contato entre esta e a tangente à superfície em análise, sendo que as duas tangentes pertencem ao mesmo plano de simetria da gota, conforme esquematizado na Figura 8.

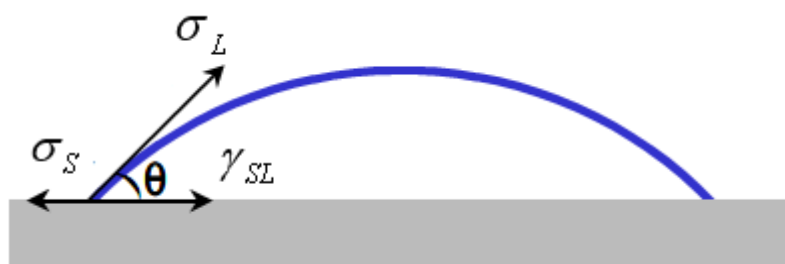


Figura 8: Ângulo de contato θ entre uma gota de um líquido e uma superfície plana horizontal. σ_S é a energia de superfície do sólido, γ_{SL} é a tensão interfacial entre o sólido e o líquido e σ_L é a energia de superfície do líquido.

Embora este parâmetro seja uma grandeza macroscópica, ele revela características microscópicas da superfície em estudo, como a energia de superfície e o trabalho de adesão.

Sabe-se que átomos e moléculas em um determinado material buscam sempre uma posição de menor energia potencial, onde a resultante das forças atuantes (atrativas e repulsivas) seja mínima. Sendo assim, as partículas que se encontram na superfície do material estão sujeitas aos maiores potenciais. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. A diferença entre a energia das espécies da superfície e a energia das espécies do interior é denominada energia de superfície.

De acordo com o princípio da mínima energia, todos os materiais tendem a assumir um estado que minimize sua energia. Os líquidos fazem isso assumindo uma forma esférica, minimizando sua área superficial. Uma gota de um determinado líquido apresenta um formato diferente para cada superfície que se espalha, pois o modo como a gota se acomoda depende das interações entre o líquido e a superfície do material em que foi depositado. Dessa forma, a adesão de um líquido sobre uma superfície será tanto melhor quanto maior forem as energias de superfície envolvidas.

Considere o caso de uma gota de água em contato com um sólido e num meio gasoso, como ilustrado na Figura 8. A circunferência pela qual as três fases se encontram é denominada linha de contato. Considerando que a gota está em equilíbrio, o balanço de forças na superfície de um material é dado pela equação de Young (WOLKENHAUER et al., 2007):

$$\sigma_s = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta \quad (10)$$

Nesta equação σ_s é a energia de superfície do sólido, σ_{SL} é a energia de superfície da interface entre o sólido e o líquido, σ_L é a energia de superfície do líquido e θ é o ângulo de contato, como está mostrado na Figura 8.

O ângulo de contato θ é então dado pela expressão (11):

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\sigma_s - \sigma_{SL}}{\sigma_L} \right) \quad (11)$$

Assim, quanto maior for a energia de superfície σ_s , menor será o ângulo de contato e melhor será a adesão do líquido sobre a superfície. Se $\sigma_s < \sigma_{SL}$, então θ será maior que 90° , o que caracteriza uma superfície como hidrofóbica (Figura 9(a)). Por outro lado, se $\sigma_s > \sigma_{SL}$, então θ será menor que 90° , e a superfície será hidrofílica (Figura 9(b)). Esta propriedade é denominada molhabilidade do material.

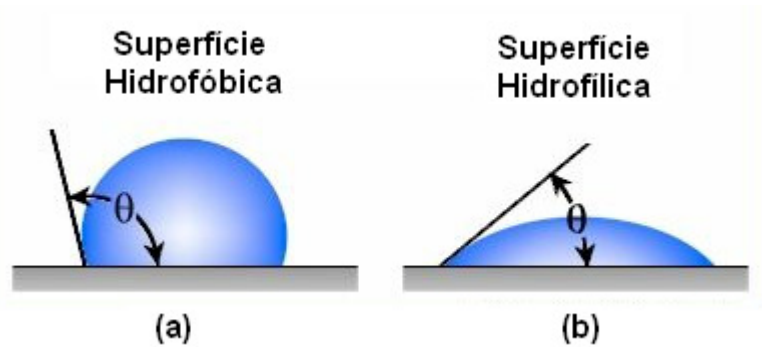


Figura 9: Superfície (a) hidrofóbica e (b) hidrofílica.

O trabalho de adesão W entre um sólido e um líquido pode ser obtido pela equação de Dupré (WOLKENHAUER et al., 2007):

$$W = \sigma_s + \sigma_L - \sigma_{SL} \quad (12)$$

Assim, combinando as equações (10) e (12), obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W = \sigma_L (\cos \theta + 1) \quad (13)$$

Fowkes (FOWKES, 1962) propôs que a energia de superfície pode ser escrita como a soma de contribuições de interações dispersivas σ_s^D e não dispersivas σ_s^P , também chamadas de polares, ou seja:

$$\sigma_s = \sigma_s^D + \sigma_s^P \quad (14)$$

Owens e Wendt (OWENS, WENDT, 1969) basearam-se na média geométrica para obter uma expressão para o trabalho de adesão:

$$W = 2\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_L^D} + 2\sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_L^P} \quad (15)$$

enquanto Wu (WU, 1982) baseou-se na média harmônica para obter a expressão (16):

$$W = 4 \frac{\sigma_s^D \cdot \sigma_L^D}{\sigma_s^D + \sigma_L^D} + 4 \frac{\sigma_s^P \cdot \sigma_L^P}{\sigma_s^P + \sigma_L^P} \quad (16)$$

com os índices D e P indicando, respectivamente, as componentes dispersivas e polares, incluindo todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como interação dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo, pontes de hidrogênio, etc.

Substituindo a equação de Young-Dupré (expressão 13) nas expressões 15 e 16, obtêm-se as expressões (17) e (18):

$$\sigma_L (\cos \theta + 1) = 2 \left(\sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_L^P} \right) \quad (17)$$

e

$$\sigma_L (\cos \theta + 1) = 4 \left(\frac{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D}{\sigma_S^D + \sigma_L^D} + \frac{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P}{\sigma_S^P + \sigma_L^P} \right) \quad (18)$$

Portanto, a medida do ângulo de contato entre um material sólido e um líquido com energia de superfície do líquido conhecida permite calcular a energia de superfície do sólido. Entretanto, para usar qualquer uma das expressões anteriores, no mínimo dois líquidos com energia de superfície conhecidas são necessários.

De acordo com a teoria de Wenzel (LIU et al., 2004) existe uma relação entre o ângulo de contato da superfície lisa θ_{lisa} e rugosa θ_{rugosa} e a rugosidade da superfície através de um fator de rugosidade r ($r > 1$):

$$r = \frac{\cos \theta_{rugosa}}{\cos \theta_{lisa}} \quad (19)$$

Esta equação indica que se a superfície tem um ângulo de contato inicial (liso) menor que 90° , então esse valor será diminuído pelo aumento da rugosidade de superfície. Por outro lado, se o ângulo de contato inicial da superfície é maior que 90° , então esse valor será aumentado pelo aumento da rugosidade da superfície. As interações físicas entre as espécies do plasma e a superfície de um material (etching, sputtering, etc.) resultam no aumento da rugosidade e em alterações nos ângulos de contato da maior parte dos polímeros tratados a plasma, obedecendo à teoria de Wenzel.

2.2.2 Espectroscopia por fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) é uma técnica muito poderosa na caracterização de superfícies, pois permite medir as composições elementares, estados químico e estados eletrônico dos elementos que constitui um material. Conhecida também como espectroscopia eletrônica para análise química (Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), é fundamentada no efeito fotoelétrico, consistindo no bombardeamento da

superfície com raios-X monoenergéticos e análise das energias dos elétrons emitidos das camadas mais internas dos átomos.

Quando fótons com energia $h\nu$ incidem sobre a superfície, elétrons podem ser emitidos, vencendo as forças atrativas que o ligam ao átomo. A energia cinética K dos fotoelétrons emitidos é dada pela relação de Einstein:

$$K = h\nu - E_L - w \quad (20)$$

sendo E_L a energia de ligação dos elétrons ao átomo e w a função trabalho necessária para extrair os elétrons do sólido. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada.

Como a energia dos fótons $h\nu$ é bem definida e a função trabalho w é previamente conhecida, então medindo a energia cinética K dos fotoelétrons emitidos pode-se determinar a energia de ligação E_L dos mesmos aos átomos. Logo, é possível identificar e determinar a concentração dos elementos presentes na superfície, com exceção dos elementos hidrogênio e hélio, cujo número atômico é menor que três ($Z < 3$), e a seção de choque de fotoionização é muito baixa.

Num equipamento de análise de XPS as amostras são colocadas numa câmara de alto vácuo e raios-X são incididos sobre elas. Os fotoelétrons ejetados passam por um espectrômetro de massa e são contados em um detector. Obtém-se então, no sistema de aquisição de dados, o espectro estendido (espectro *survey*) que mostra as fotoemissões numa longa faixa de energia, sendo possível identificar qualquer elemento químico (exceto hidrogênio e hélio) (SANTOS, 2004).

Para determinar os tipos de ligações químicas presentes nas amostras, utiliza-se um espectro de alta resolução e com menor varredura. Isso é feito localizando-se a posição exata de cada pico e utilizando valores tabelados da energia de ligações.

2.2.3 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy, AFM) tem sido utilizada no estudo de superfícies poliméricas para avaliar sua topografia e rugosidade. Esta técnica baseia-se no processo de varredura por sonda, permitindo visualizar a topografia tridimensional de uma superfície na escala nanométrica e micrométrica.

A sonda de um microscópio de força atômica é constituída de uma pequena alavanca (cantiléver) contendo uma ponta muito aguda (<100 angstroms) numa de suas extremidades. Durante a varredura, as interações interatômicas entre a ponta de prova e a superfície da amostra causa a deflexão do cantiléver, que acompanha as variações topográficas da superfície. Para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar movimentos nas três direções (xyz), com precisão de ângstroms. Um feixe de laser, refletido sobre o cantiléver, incide em um fotodetector (matriz de fotodiodos), cujo sinal de saída é recolhido por um amplificador diferencial, que mede as variações de posição e da intensidade da luz produzidas pelas deflexões do cantilever. Assim os movimentos nanométricos podem ser detectados, gerando sinais elétricos que são armazenados e processados por um computador e convertidos em imagens topográficas, bi ou tridimensionais da superfície do material em resolução atômica. A Figura 10 apresenta um diagrama esquemático de funcionamento de um microscópio de força atômica (SANTOS, 2004).

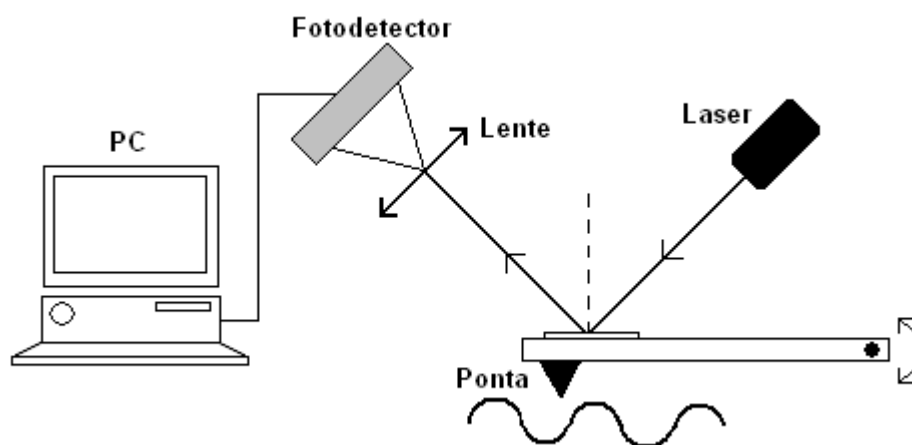


Figura 10: Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.

O microscópio de força atômica pode ser operado em três modos: modo de contato (“Contact Mode”), modo de não contato (“Non Contact Mode”) e modo intermitente (“Tapping Mode”). As imagens obtidas com diferentes modos estão relacionadas com a natureza das forças envolvidas: repulsão coulombiana (modo de contato), força de Van der Waals (modo de não contato e modo intermitente), força magnética, força de atrito, etc.

No modo de contato a imagem é obtida com ponta de prova deslizando suavemente sobre a amostra. As deflexões laterais estão relacionadas com forças de atrito entre a ponta e a superfície. Este modo é indicado para amostras rígidas. No modo de não contato, o cantiléver oscila sobre a amostra sem tocá-la. Assim, a sonda apenas contorna a superfície da amostra, de modo que não há contaminação da ponta de prova com o material retirado da amostra. No modo intermitente, o cantiléver vibra sobre a amostra, tocando suavemente sua superfície. Isso elimina os efeitos de forças laterais entre a sonda e a superfície.

A análise de AFM permite não só o mapeamento de uma superfície, mas o estudo das propriedades mecânicas da mesma. A rugosidade média R_A e a rugosidade quadrática média R_Q são comumente utilizadas para caracterizar uma superfície.

A rugosidade média R_A é a média aritmética de todos os desvios do perfil de rugosidade em relação a um plano médio, isto é (SANTOS, 2004, DUMITRASCU et al., 2002):

$$R_A = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |z(x, y)| dx dy \quad (21)$$

enquanto a rugosidade quadrática média R_Q (rms) é o valor quadrático médio de todos os desvios do perfil de rugosidade em relação a um plano médio, ou seja (ESENSA et al., 2005, PANDIYARAJ et al., 2008):

$$R_Q = \sqrt{\frac{1}{L_X L_Y} \int_0^{L_X} \int_0^{L_Y} z^2(x, y) dx dy} \quad (22)$$

sendo L_X e L_Y os lados do plano do plano médio.

3 METODOLOGIA

3.1 Reatores de descarga com barreira dielétrica

Foram construídos dois reatores DBD no Laboratório de Plasmas e Aplicações, FEG-UNESP, para o tratamento de polímeros a plasma em pressão atmosférica. Neste trabalho, eles serão identificados como Reator 1 e Reator 2.

A tensão aplicada em ambos os reatores é fornecida por um transformador de alta tensão (110/20000 V), alimentado por um autotransformador Variac operando na frequência de 60 Hz. Uma resistência de alta tensão de 1 k Ω protege o transformador no caso de ocorrência de arcos.

A Figura 11 mostra um diagrama esquemático da montagem experimental utilizada no estudo.

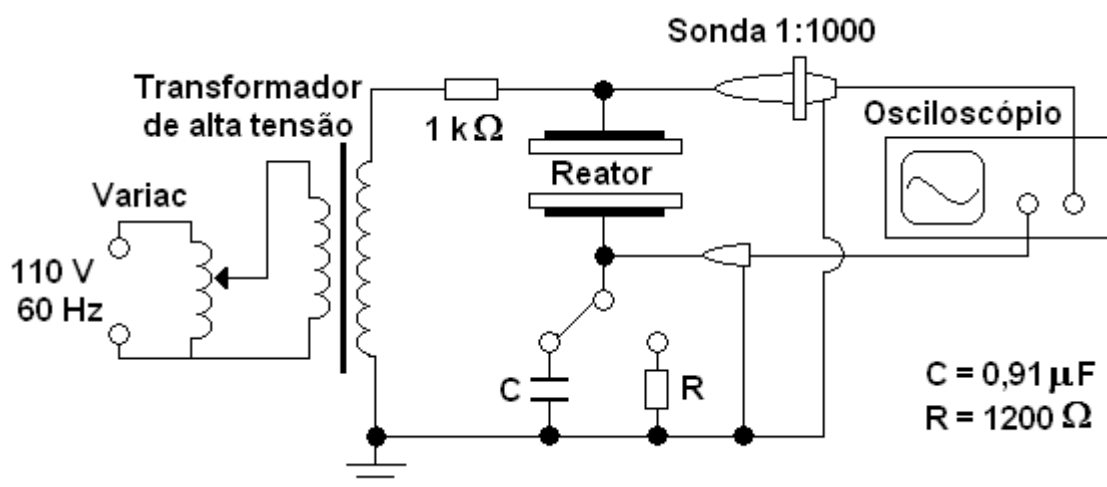


Figura 11: Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada no estudo das DBD.

3.1.1 Reator 1

O Reator 1 é aberto e opera com campo elétrico não-uniforme. As descargas são geradas em ar e na pressão atmosférica. O reator e um diagrama esquemático do mesmo podem ser vistos na Figura 12.

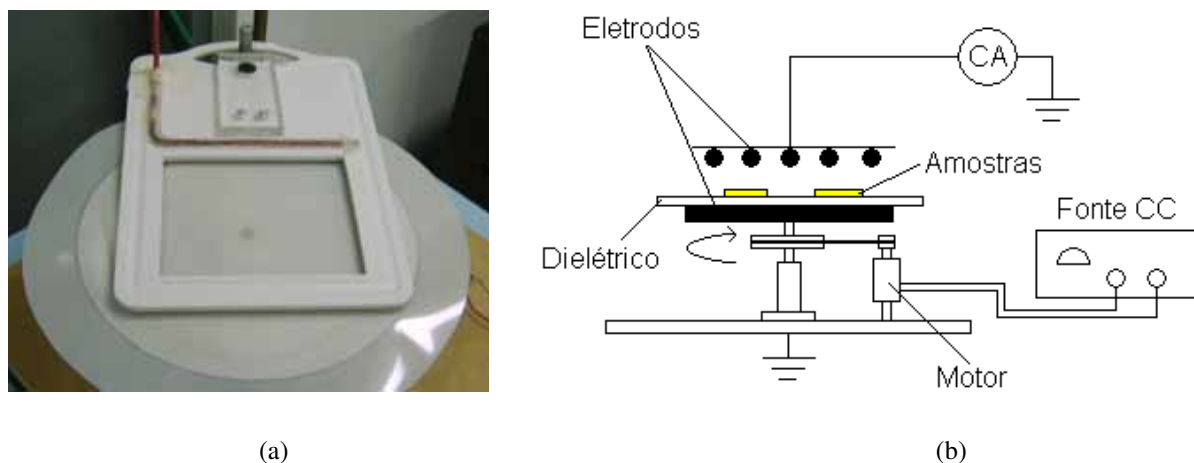


Figura 12: (a) Reator 1 e (b) diagrama esquemático.

O eletrodo superior é constituído por uma grade de $15 \times 15 \text{ cm}^2$, formada por 32 fios de níquel/cromo de 0,06 mm de diâmetro e com espaçamento de 5 mm. Ele encontra-se conectado a fonte de alta tensão. O eletrodo inferior, aterrado, consiste num disco de alumínio de 28 cm de diâmetro e 1,0 cm de espessura. Este se encontra apoiado sobre um eixo giratório. Um pequeno motor CC (corrente contínua), alimentado por uma fonte externa, confere ao eletrodo inferior um movimento rotacional com velocidade angular constante de 6 rpm, garantindo um tratamento uniforme das amostras. Uma folha de poliéster tipo Mylar, com espessura de 0,5 mm, 30 cm de diâmetro e rigidez dielétrica de 394 kV/mm, é usada como barreira dielétrica. Ela fica apoiada sobre o eletrodo inferior, a uma distância de 6 mm do eletrodo superior. A descarga gerada em ar no Reator 1 pode ser vista na Figura 13.

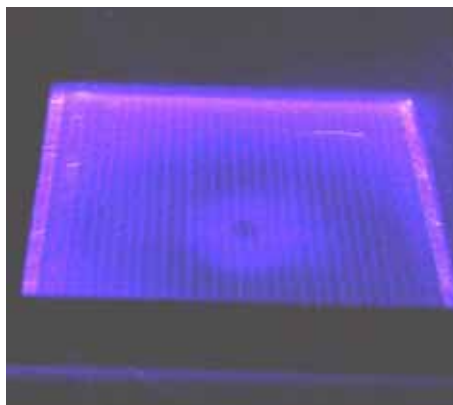


Figura 13: Fotografia da DBD em ar no Reator 1 (sem amostras).

3.1.2 Reator 2

O Reator 2 é fechado e opera com campo elétrico essencialmente uniforme. As DBD podem ser geradas em ar e diferentes gases (nitrogênio, argônio, etc), a pressão atmosférica. O Reator 2 e seus diagramas esquemáticos podem ser vistos na Figura 14.

O reator é cilíndrico, com 15,5 cm de diâmetro, e disposto na vertical. Dois eletrodos de alumínio planos e circulares, com 9,5 cm de diâmetro, encontram-se posicionados na horizontal dentro do reator. O eletrodo inferior está conectado à fonte de alta tensão e o eletrodo superior está aterrado. Um vidro comercial, com 15,5 cm de diâmetro e 2,0 mm de espessura, é usado como dielétrico. Ele fica apoiado sobre o eletrodo inferior. A distância entre o eletrodo superior e o dielétrico foi ajustada em 3 mm para todos os tratamentos realizados.

Duas entradas e uma saída lateral permitem que diferentes gases sejam utilizados nos tratamentos. O fluxo de ar e dos gases é controlado por fluxômetros. As descargas geradas em ar e nitrogênio no Reator 2 podem ser vistas nas Figura 15.

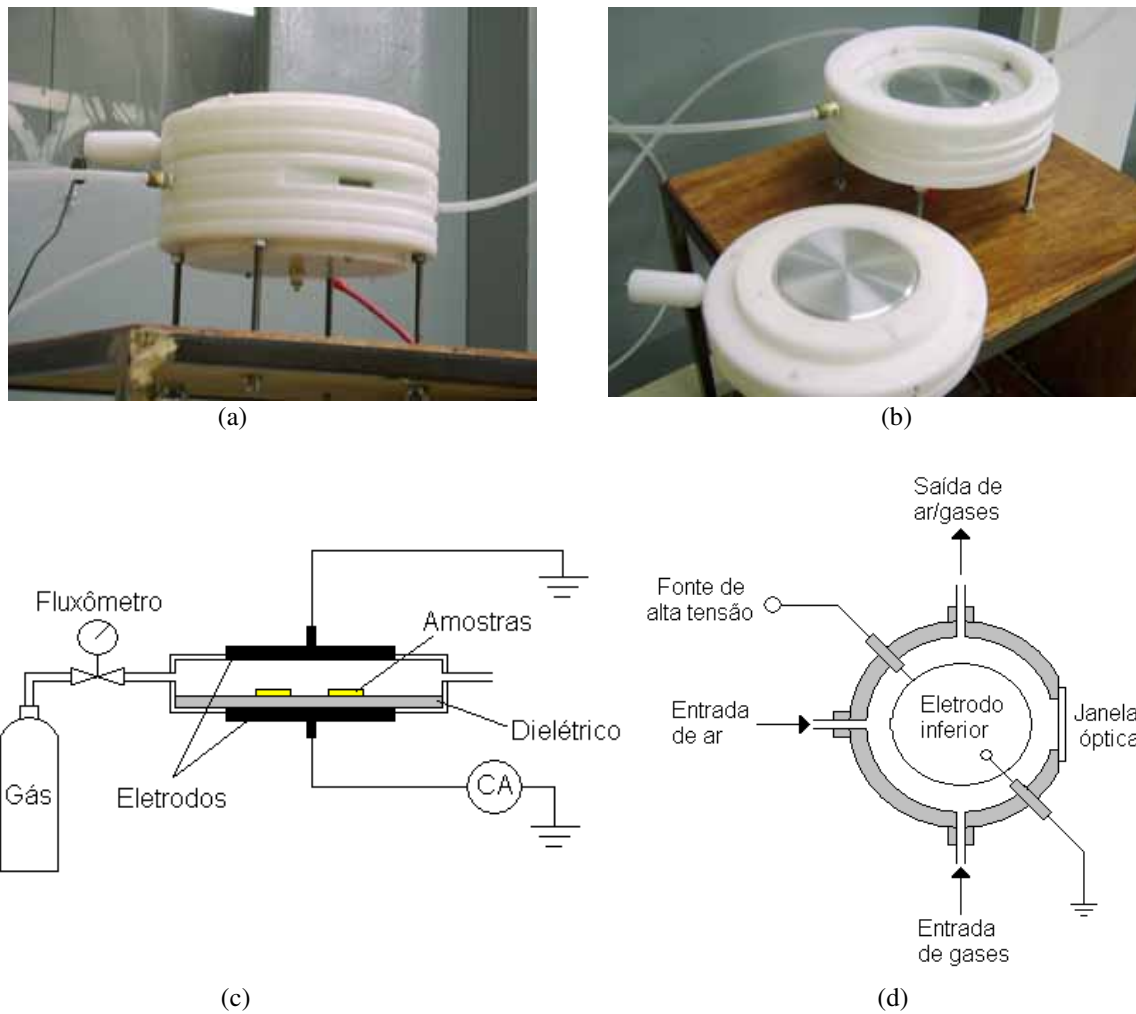


Figura 14: Reator 2 (a) fechado e (b) aberto, e seus diagramas esquemáticos (c) visto de lado e (d) visto de cima.

3.2 Medidas elétricas das descargas

A tensão aplicada aos eletrodos de ambos os reatores é medida usando uma sonda de alta tensão 1:1000 (Tektronix P6015, 100 M Ω , 3,0 pF) mostrado anteriormente na Figura 11.

A corrente da descarga é obtida experimentalmente medindo a tensão sobre um resistor de 1200 Ω de resistência, e usando a expressão (3). A carga transportada nas descargas é obtida medindo a tensão sobre um capacitor de 0,91 μF de capacitância, e usando a expressão (4).

Todas as medidas elétricas efetuadas são registradas usando um osciloscópio digital de quatro canais (Tektronix TDS 2024 B, 200 MHz).

A potência da descarga é calculada utilizando a expressão (6) e a energia por unidade de área utilizando a expressão (8).

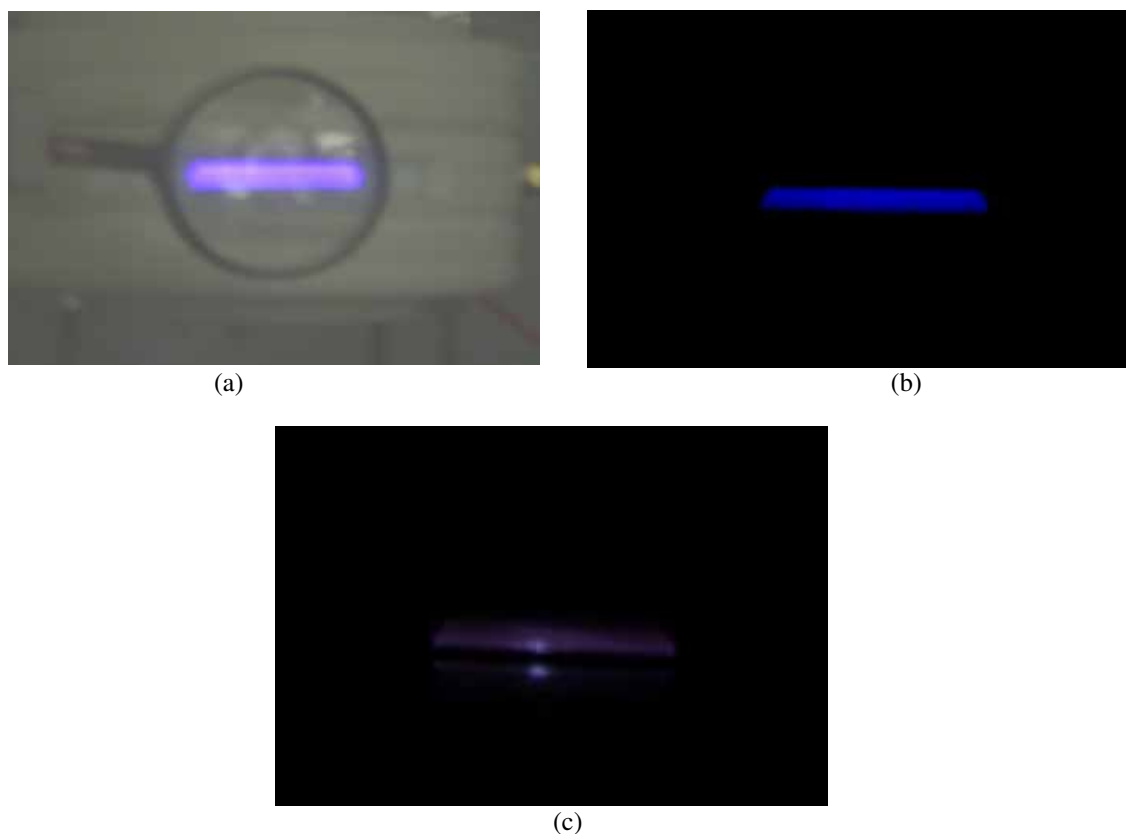


Figura 15: Fotografias das DBD em (a) ar, em (b) nitrogênio e em (c) argônio, no Reator 2 (sem amostras).

3.3 Materiais

Os materiais tratados foram o polietileno tereftalato (PET) comercial, o poliuretano (PU) e o politetrafluoretileno (PTFE). O PET foi obtido de garrafas transparentes de 0,5 mm de espessura e o PU foi fornecido pela indústria Perk Plast Brasil, com espessura de 1,5 mm. O PTFE tinha uma espessura de 0,2 mm. O tratamento foi realizado utilizando amostras retangulares de $15 \times 20 \text{ mm}^2$.

Antes do tratamento as amostras foram lavadas em banho ultrassônico com água destilada e detergente por 10 minutos, e em seguida com água destilada por 20 minutos para remover contaminantes do detergente. Foram então armazenadas a temperatura ambiente e umidade relativa de 60%.

3.4 Medidas de ângulo de contato e energia de superfície

Neste trabalho, as medidas de ângulo de contato foram realizadas no modo de operação estático (“séssil drop”) usando um goniômetro Ramé Hart modelo 300, disponível no Laboratório de Plasmas e Aplicações, FEG – UNESP, e mostrado na Figura 16.

Foram utilizados como líquidos de testes: água deionizada ($\sigma_L^D = 21,8$ mN/m, $\sigma_L^P = 51,0$ mN/m) e diodometano ($\sigma_L^D = 50,8$ mN/m, $\sigma_L^P = 0$ mN/m). Nesta análise, uma pequena gota do líquido de teste, com volume de 2,5 μ l, era depositada sobre a superfície e observada através de uma câmera de alta resolução. Um software fornecido com o instrumento (DROPimage standart) realizava o cálculo do ângulo de contato.

O cálculo da energia superficial foi realizado através de um software adquirido com o equipamento (DROPimage’s Surface Energy – Two Liquids), usando o método da média geométrica dado pela expressão (17).

Nos estudos realizados os ângulos de contato da água e do diodometano calculados são os valores médios de cinco medidas, realizadas em ambiente com umidade relativa de 60% e temperatura de 20° C. Todos os gráficos de ângulo de contato apresentados neste trabalho são referentes aos valores obtidos com água deionizada. O diodometano foi utilizado somente para calcular a energia de superfície.

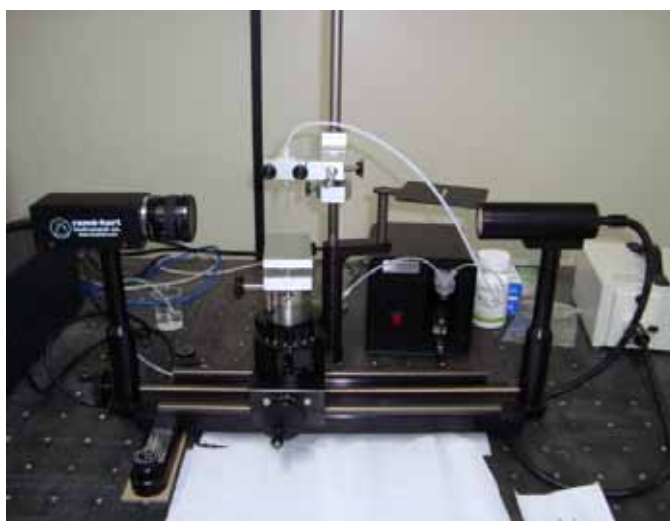


Figura 16: Fotografia do goniômetro (Lab. Plasmas e Aplicações, FEG-UNESP).

3.5 Análises de XPS

Neste trabalho, as composições químicas das superfícies tratadas foram investigadas usando um equipamento da Kratos Analytical modelo XSAM HS, disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM, UFSCar.

A análise de XPS foi realizada em ambiente de ultra-vácuo ($\sim 10^{-8}$ Torr) empregando como fonte de excitação a radiação $K\alpha$ do magnésio ($h\nu = 1253,6$ eV, 30 W) operando na tensão de 6 kV e emissão de 5 mA. O espectro foi obtido através de um software fornecido com o equipamento, que usa curvas gaussianas para o ajuste dos picos, o método de Shirley para subtração de “background” e a rotina de mínimos quadrados.

Nas análises de XPS do PET e do PU foi usado o valor de 284,8 eV correspondente à ligação C-C ou C-H do pico de C 1s, para calibração da escala de energia de ligação. Nas análises de XPS do PTFE o valor usado para a calibração da escala de energia de ligação foi de 292,2 eV correspondente a ligação C-F do pico C1s.

3.6 Análises de AFM

A rugosidade das superfícies tratadas nas DBD foi analisada através de imagens de AFM usando um microscópio de força atômica Nanoscope V Multimode, disponível no Laboratório de Sensores e Materiais – LAS, INPE, e mostrado na Figura 17.

A análise AFM foi realizada em ar e com o microscópio operando no modo de contato intermitente (“Tapping Mode”), com a ponta de silicone de 50 N/m vibrando na frequência de 0,5 Hz. A área escaneada foi de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ e a topografia foi caracterizada através da rugosidade média (R_a) (expressão 21) e rugosidade média quadrática (R_q) (expressão 22), calculadas automaticamente por um software fornecido com o equipamento.



Figura 17: Fotografia do microscópio de força atômica (Laboratório de Sensores e Materiais – LAS, INPE).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Tratamento no Reator 1

4.1.1 Caracterização elétrica

No Reator 1 os tratamentos de polietileno tereftalato (PET) e poliuratanos (PU) foram realizados em descargas geradas em ar e a pressão atmosférica ($\sim 10^5$ Pa) aplicando-se uma tensão alternada de 25 kV pico-a-pico. As formas de onda típicas da tensão e da corrente e a figura de Lissajous Q-V das descargas são mostradas na Figura 18.

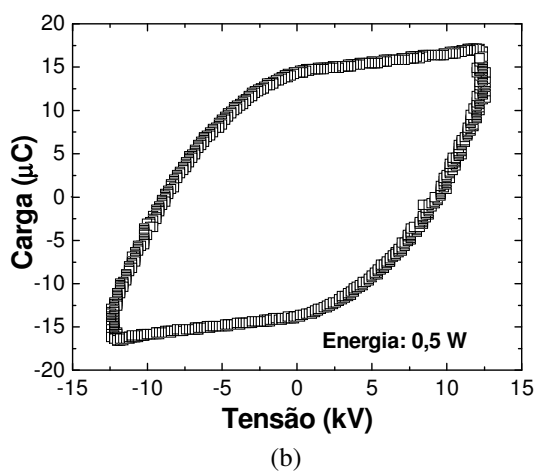
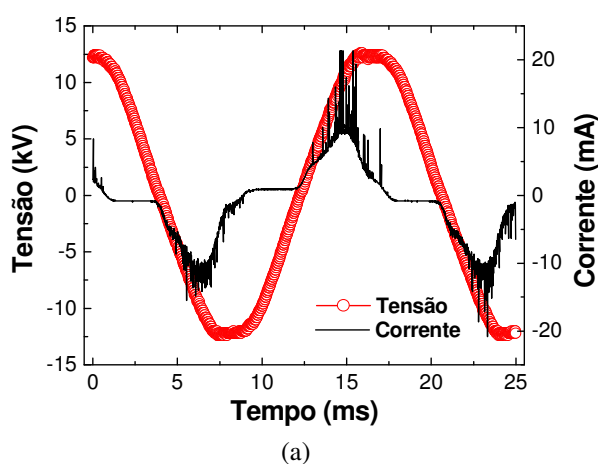


Figura 18: (a) Forma de onda da tensão e da corrente da DBD gerada no Reator 1, e (b) figura de Lissajous Q-V da descarga, sem inserção das amostras entre os eletrodos.

Pode-se observar que a forma de onda da corrente apresenta-se como uma superposição das correntes de uma descarga corona e da DBD. Isso está relacionado à configuração geométrica dos eletrodos, do tipo fios-plano, que leva à formação de descargas corona nas proximidades dos fios que constituem o eletrodo superior, região onde o campo elétrico é muito intenso.

A figura de Lissajous Q-V tende a uma elipse, evidenciando a presença de cargas resistivas na descarga devido à descarga corona ao redor dos fios finos. Isso resulta em picos de corrente sobrepostos às microdescargas típicas da descarga DBD. Para uma tensão de 25 kV pico-a-pico, a potência calculada foi de 30 W.

A Figura 19 mostra o comportamento da potência em função da tensão aplicada no Reator 1 para dois valores de espaçamento entre o eletrodo superior e o dielétrico. Nota-se que a potência da descarga aumenta na forma polinomial quando se eleva a tensão alternada aplicada. Este comportamento é característico de uma descarga corona. Observa-se ainda na Figura 19 que o aumento na distância entre o eletrodo superior e o dielétrico, para uma dada tensão acima da tensão de ruptura, leva a uma diminuição da potência consumida em decorrência da diminuição do campo elétrico e, conseqüentemente, do número de microdescargas geradas.

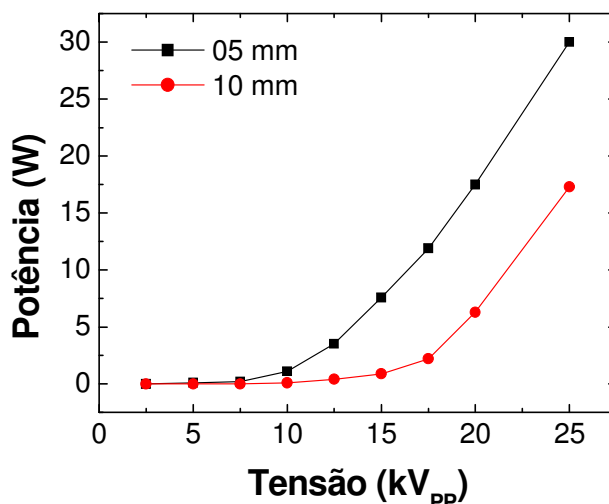


Figura 19: Potência consumida em um ciclo da descarga em função da tensão pico-a-pico aplicada ao reator para dois valores de espaçamento entre o eletrodo superior e o dielétrico.

A capacitância total C_T e a capacitância do dielétrico C_d do Reator 1 foram calculadas por meio da figura de Lissajous Q-V da Figura 18(b). Os valores obtidos foram de aproximadamente 2.10^{-10} F para C_T e $3,5.10^{-9}$ F para C_d .

4.1.2 Medidas de ângulo de contato e energia de superfície

Medidas de ângulo de contato foram realizadas para avaliar a molhabilidade e a energia de superfície dos polímeros tratados e não tratados.

No Reator 1, amostras de PET e PU foram tratadas em DBD geradas em ar a pressão atmosférica, aplicando uma tensão de 25 kV pico-a-pico. Foram adotados três tempos de tratamentos: 3, 5 e 10 minutos, correspondendo as energias por unidade de área de $2,4.10^{-3}$, $4,0.10^{-3}$ e $8,0.10^{-3}$ J/cm², respectivamente.

A Figura 20 mostra as variações dos ângulos de contato do PET e PU em função do tempo de tratamento. As medidas foram realizadas 15 minutos após tratamento usando água deionizada. É possível observar que o ângulo de contato dos polímeros diminuiu gradualmente com o tempo de tratamento das amostras, saturando próximo de 40° para o PET e de 60° para o PU, para tempos de tratamento superiores a 10 minutos. Com relação às amostras não tratadas, a redução foi de 42 % para o PU e de 55 % para o PET, após 10 minutos de exposição ao plasma. Estes resultados indicam um aumento na molhabilidade dos polímeros tratados, decorrentes da interação das espécies geradas na descarga com suas superfícies. O oxigênio e o nitrogênio molecular presente no ar é ativado e dissociado na descarga, gerando espécies reativas tais como O⁺, N, N⁺, O, O⁻, OH⁻, O₃, etc (WANG; HE, 2006; ESENA et al., 2005; BORCIA et al., 2004). Ao mesmo tempo, a interação dos elétrons energéticos da descarga com a superfície dos polímeros podem quebrar ligações químicas de sua estrutura (C-H, C-O, C-N, N-H, etc) deixando ligações pendentes e formando radicais livres (PARK et al., 2007). A recombinação dos radicais livres com o oxigênio, o vapor de água e as espécies reativas do plasma levam a formação de grupos polares contendo oxigênio (C - O, O-C=O, etc) na superfície das amostras. É

importante mencionar também a formação de grupos polares contendo nitrogênio (C-N, N-O, etc) na superfície, como será mostrado através da análise XPS.

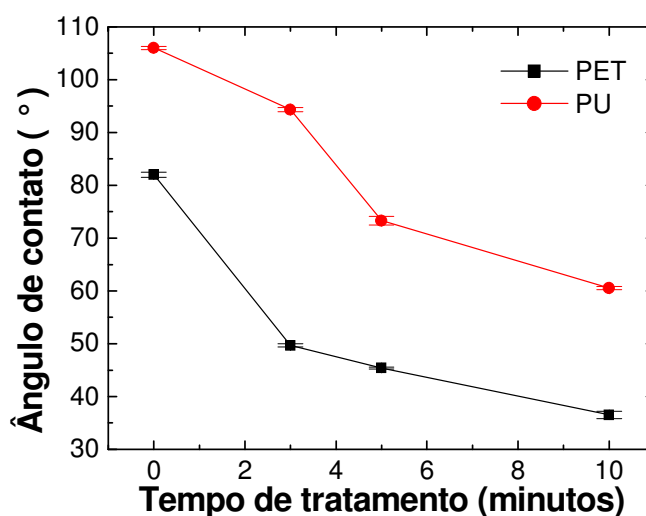
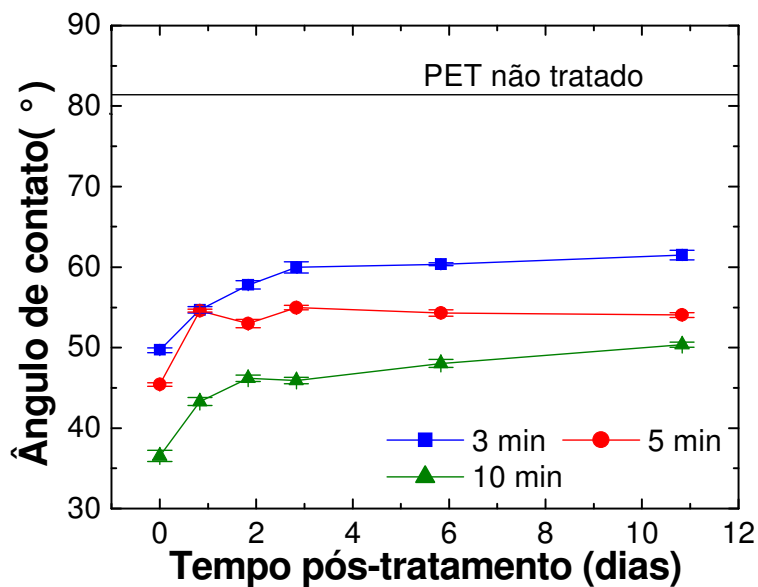


Figura 20: Ângulo de contato do PET e do PU como função do tempo de tratamento no Reator 1 (30 kV pico-a-pico).

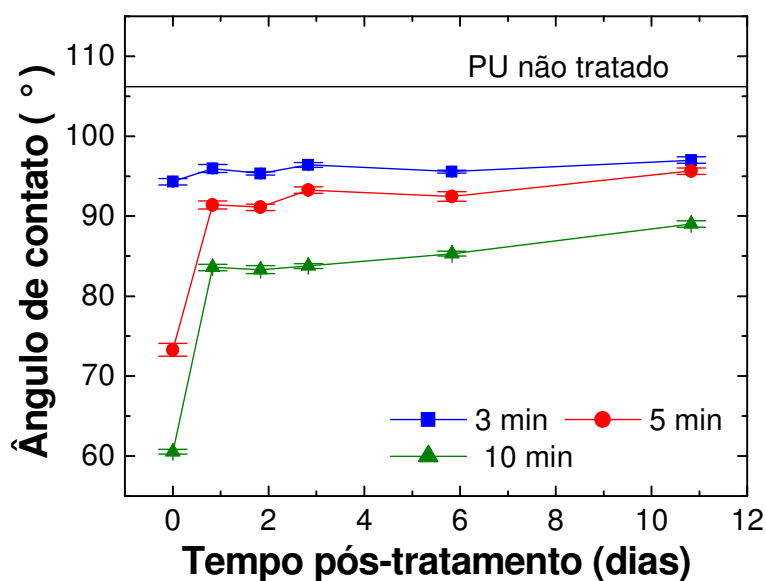
A Figura 21 mostra as evoluções temporais dos ângulos de contato do PET e do PU após o tratamento. O tempo zero corresponde aos valores medidos 15 minutos após o tratamento. As amostras foram conservadas em ar na temperatura de 20°C e umidade relativa de 60 % para o estudo do envelhecimento. É possível observar uma recuperação parcial dos ângulos de contato dos polímeros após o tratamento, todavia insuficiente para que estes recuperassem seus valores originais. Para o PET a recuperação foi mais acentuada durante os três primeiros dias após o tratamento, enquanto para o PU a recuperação foi muito acentuada no primeiro dia após o tratamento, com exceção das amostras de PU tratadas por 3 minutos, que não sofreram praticamente nenhuma recuperação.

A recuperação parcial nos valores dos ângulos de contato dos polímeros tratados está relacionada à mobilidade das moléculas poliméricas, que permitem que os grupos polares formados na superfície se reorientem dentro de suas estruturas, no sentido de minimizar sua energia potencial (MORENT et al., 2007; DE GEYTER; MORENT; LEYS, 2008). Outro mecanismo responsável pela recuperação do ângulo de contato das amostras tratadas é a difusão de grupos não polares do volume do polímero para a superfície (YANG; YIN, 2007). Isso resulta numa diminuição da

molhabilidade e da energia de superfície, que havia aumentado com o tratamento. Entretanto, a recuperação não é total devido à imobilidade de alguns grupos polares formados sobre a superfície.



(a)



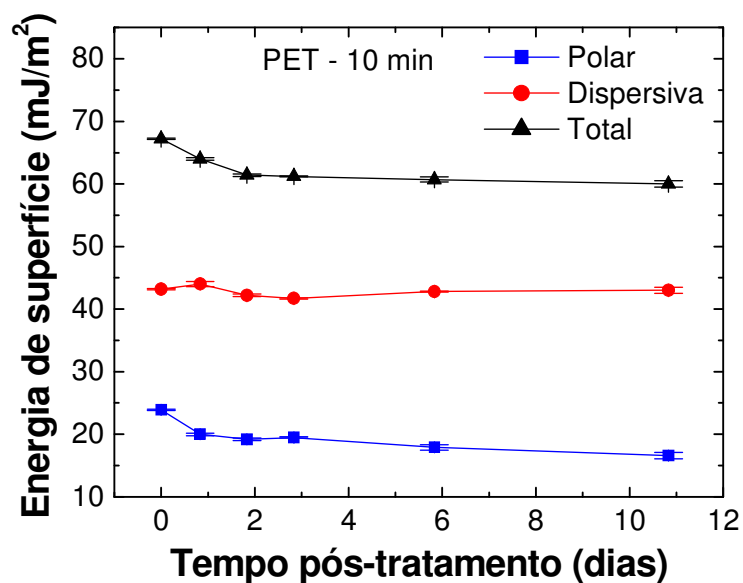
(b)

Figura 21: Evolução temporal do ângulo de contato do (a) PET e do (b) PU, para vários tempos de tratamento a plasma em ar no Reator 1 (30 kV pico-a-pico).

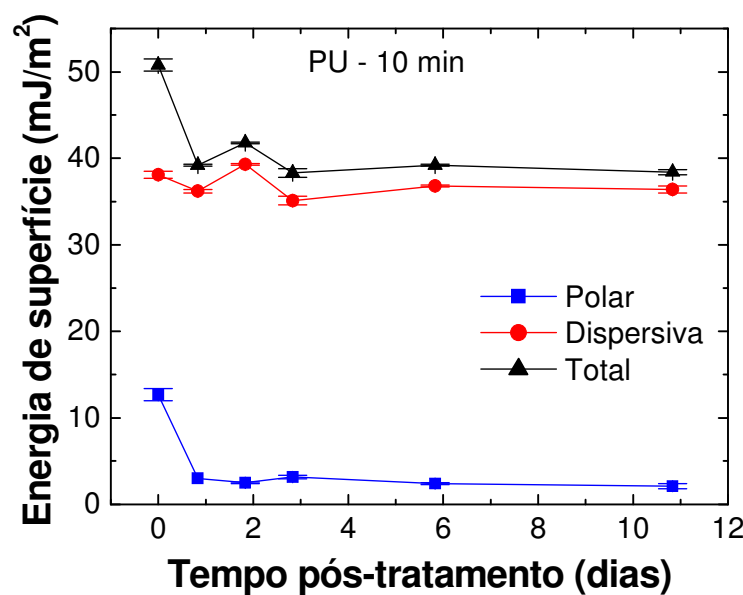
A energia de superfície está relacionada com a presença de grupos polares e grupos apolares na superfície polimérica, através de suas componentes polar e dispersiva. O aumento da energia de superfície do PET e PU com o tratamento é

explicado pela formação de grupos polares (C-O, O-C=O, C-N, etc) e também de grupos apolares. Portanto, o aumento da energia de superfície tem contribuições tanto da componente polar quanto da dispersiva (PARK et al., 2007).

A Figura 22 mostra as evoluções temporais das energias de superfície e de suas componentes polar e dispersiva para o PET e o PU tratados por 10 minutos. As energias de superfície e suas componentes do PET e do PU não tratados são mostradas na Tabela 4.



(a)



(b)

Figura 22: Evolução temporal da energia de superfície e de suas componentes do (a) PET e do (b) PU tratados a plasma em ar no Reator 1 por 10 minutos (30 kV pico-a-pico).

Tabela 4: Energias de superfície (e suas componentes) do PET e do PU não tratados.

	Energia de superfície (mJ/m ²)		
	Polar	Dispersiva	Total
PET não tratado	2,9 ± 0,1	40,7 ± 0,2	43,6 ± 0,3
PU não tratado	2,2 ± 0,1	11,5 ± 0,1	13,7 ± 0,2

Nota-se que a diminuição da energia de superfície dos polímeros no processo de envelhecimento foi devido principalmente à diminuição da componente polar, decorrente da reorientação dos grupos polares. A componente dispersiva manteve-se aproximadamente constante após o tratamento, sendo a principal responsável pelos polímeros não recuperarem sua energia de superfície original com o envelhecimento das amostras em ar.

4.1.3 Análises de XPS

Análise de XPS foi utilizada para investigar a composição química das amostras de PET e PU tratadas e não tratadas.

Para o tratamento das amostras de PET e PU as DBD foram realizadas em ar, a pressão atmosférica, aplicando-se uma tensão de 25 kV pico-a-pico durante 10 minutos. A análise de XPS foi realizada algumas semanas após o tratamento, tempo suficiente para que a recuperação parcial das propriedades superficiais das amostras já tivesse terminada.

A Tabela 5 mostra a concentrações atômicas (em porcentagem) da superfície do PET e do PU não tratados e tratados.

Tabela 5: Concentrações atômicas das superfícies do PET e do PU tratados e não-tratados.

	Concentrações atômicas (%)			
	C	O	N	Si
PET não tratado	70,9	29,1	-	-
PET tratado	63,0	35,5	1,5	-
PU não tratado	54,2	28,4	1,0	16,4
PU tratado	47,4	37,2	1,4	14,0

Pode-se observar que a razão atômica O/C aumentou com o tratamento a plasma na DBD em ar para ambos os polímeros. Para o PET a razão O/C aumentou de 0,41 para 0,56; e para o PU a razão O/C aumentou de 0,52 para 0,70. Este aumento da razão O/C deve-se ao aumento da concentração de oxigênio sobre a superfície das amostras. Nota-se ainda um pequeno aumento da razão N/C tanto para o PET (que não possuía nitrogênio em sua estrutura) quanto para o PU, indicando a formação de grupos polares contendo nitrogênio na superfície, embora em pequena quantidade.

Sabe-se que os elétrons energéticos gerados na descarga levam a ruptura de ligações químicas na superfície dos polímeros, principalmente ligações que contêm hidrogênio (C-H, N-H e O-H) que possuem baixa energia de ligação, como pode ser visto na Tabela 3. Isso leva a formação de ligações pendentes na estrutura polimérica, que acabam reagindo com oxigênio, vapor de água e outras espécies do plasma, e em contato com o meio ambiente, formando grupos polares contendo principalmente oxigênio. Portanto, o aumento da concentração de oxigênio na superfície depende da concentração de ligações livres gerados com a descarga, que é maior para o PU do que para o PET. O PU possui uma maior concentração de ligações terminais contendo hidrogênio do que o PET, como pode ser verificado observando suas cadeias químicas, mostradas na Figura 23 (WIEBECK; HARADA, 2005).

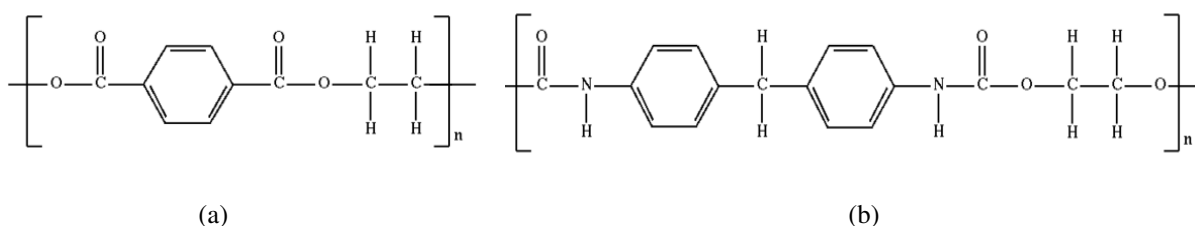


Figura 23: Cadeias poliméricas do (a) PET e do (b) PU (WIEBECK; HARADA, 2005).

O PU usado neste trabalho apresentou também uma pequena concentração de silício, adicionado pelo fabricante para dar mais consistência ao polímero, como mostra a Tabela 5. A Figura 24 mostra os espectros *survey* do PET e do PU (não tratados).

Os espectros C 1s dos polímeros não tratados e tratados são mostrados na Figura 25. Os picos C 1s foram decompostos em três componentes: a componente C1

em 284,8 eV, devido as ligações C-C e C-H, a componente C2 em 286,4 eV, devido a ligação C-O, e a componente C3 em 289,0 eV devido as ligações O-C=O.

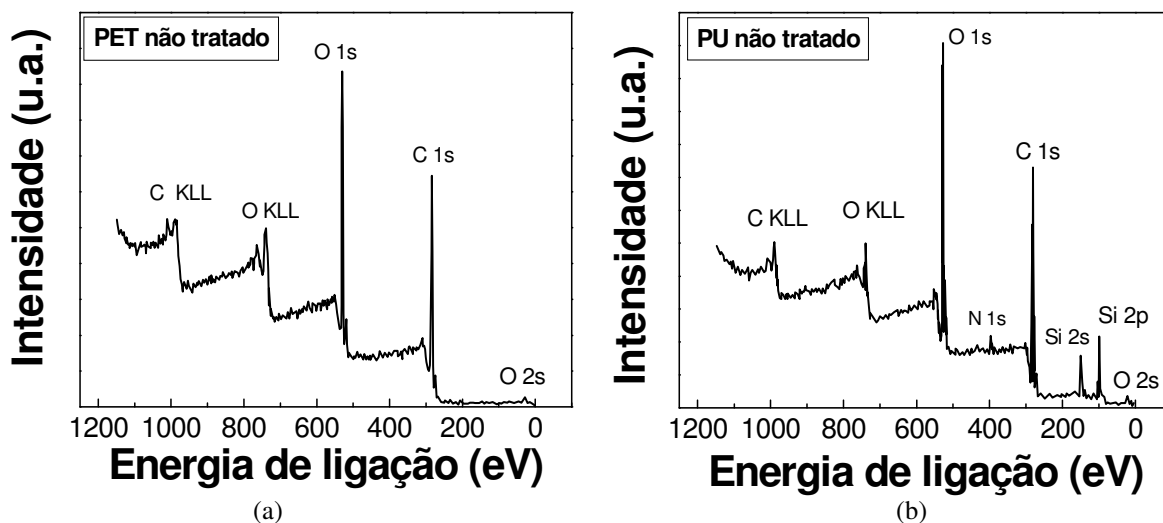


Figura 24: Espectro *survey* do (a) PET e do (b) PU não tratados.

Comparando os espectros C 1s do PET não tratado e tratado, é possível observar que os picos C2 e C3 aumentaram com o tratamento, enquanto o pico C1 diminuiu. O mesmo comportamento foi observado nos espectros do PU não tratado e tratado. Estes resultados indicam um aumento na concentração de ligações do tipo C-O e O-C=O sobre as superfícies poliméricas com o tratamento nas DBD, enquanto a concentração de ligações C-C e/ou C-H diminuiu.

A formação de grupos polares C-O e O-C=O sobre as superfícies poliméricas tratadas, confirmadas pelas análises de XPS, é responsável pelo aumento da molhabilidade das mesmas, além de contribuir para o aumento de sua energia de superfície. Comparando os espectros do PET e do PU não tratados e tratados, nota-se que o aumento relativo do pico C2 foi muito maior para o PU do que para o PET. Isso indica que a formação de grupos polares C-O sobre a superfície do PU é maior do que sobre a superfície do PET, devido a maior concentração de ligações C-H em sua cadeia química.

As análises de XPS não revelaram a presença de carbonos ligados do tipo C=O sobre a superfície do PET e do PU tratados, cuja energia de ligação correspondente é de aproximadamente 288,0 eV. Este tipo de resultado também foi observado por De

Geyter et al. (2007) para o PET tratado em DBD geradas em ar, hélio e argônio. Por outro lado, a formação de ligações C=O sobre polietileno (PE) e polipropileno (PP) foi observada em outros trabalhos (BORCIA et al., 2004; MORENT et al., 2007). Isso significa que os tipos de ligações que serão formadas na superfície de polímeros tratados dependem de sua cadeia polimérica.

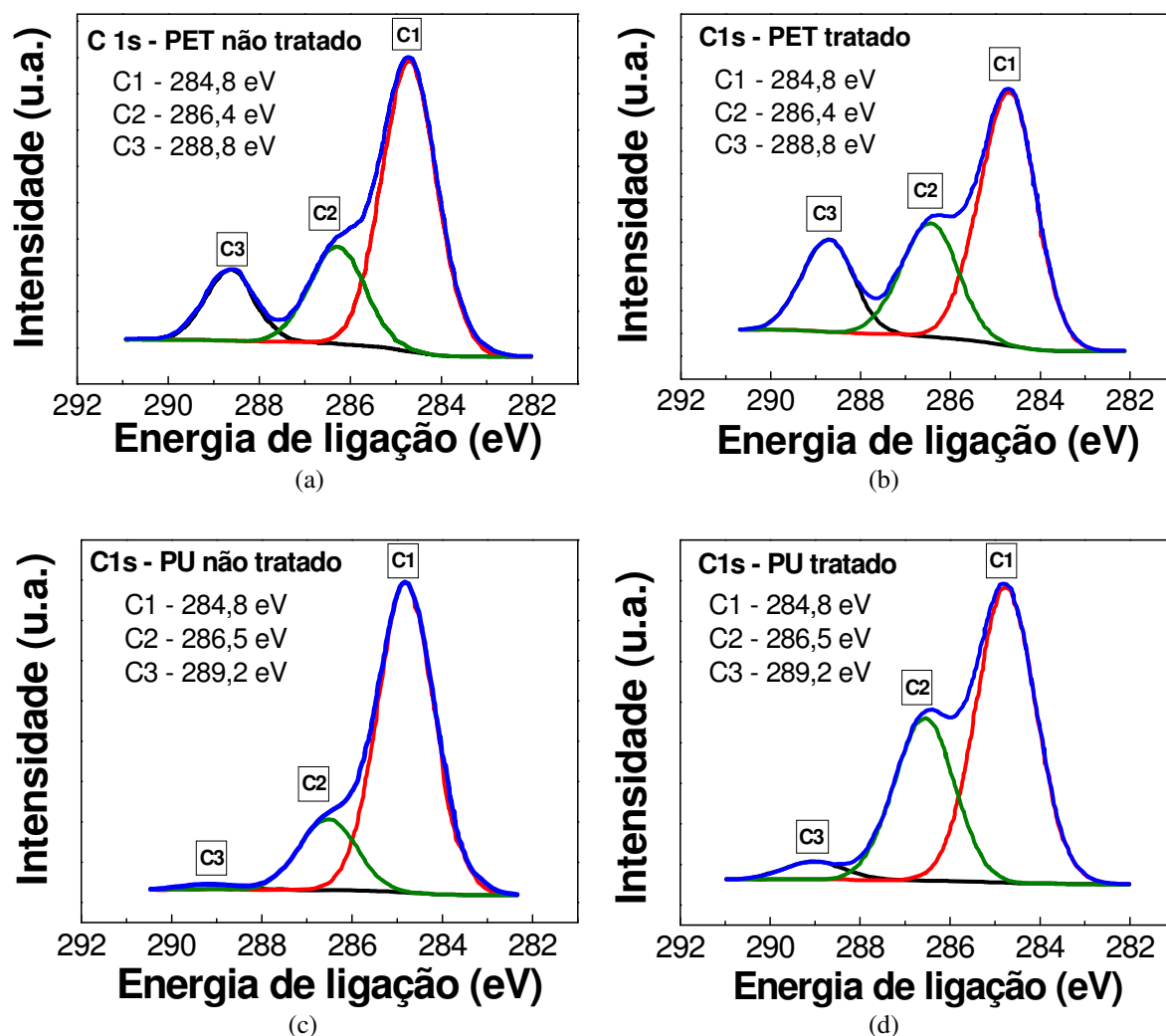


Figura 25: Espectro C 1s das amostras de PET (a) não tratadas e (b) tratadas, e de PU (c) não tratadas e (d) tratadas.

O espectro N 1s do PET tratado é mostrado na Figura 26. O pico N 1s foi decomposto nas componentes N1 em 400,0 eV, devido as ligações C-N, e N2 em 402,0 eV, devido as ligações N-O.

Como o PET não possui nitrogênio em sua cadeia polimérica, como mostra a Figura 24(a), então o tratamento a plasma de ar nas DBD levou a formação de ligações

C-N e N-O em sua superfície. No caso do PU houve um pequeno aumento na concentração de ligações C-N com o tratamento, mas nenhuma ligação N-O foi observada depois do tratamento.

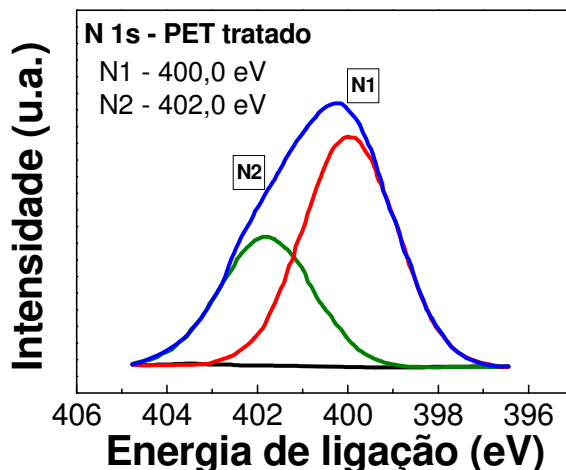


Figura 26: Espectro N 1s das amostras de PET tratadas.

4.1.4 Análise de AFM

Análise de AFM foi realizada para estudar as modificações físicas nas superfícies do PET e do PU decorrentes do tratamento a plasma em ar, a pressão atmosférica, aplicando-se uma tensão alternada de 25 kV pico-a-pico durante 10 minutos.

A Tabela 6 mostra os valores de rugosidade média R_a e rugosidade média quadrática R_q das superfícies poliméricas não tratadas e tratadas. É possível observar que a rugosidade dos polímeros aumentou com o tratamento a plasma, sendo este resultado mais expressivo para o PET do que para o PU.

O aumento da rugosidade deve-se a interação física entre as espécies energéticas do plasma (elétrons, íons, etc) e a superfície polimérica, resultando na limpeza da superfície e remoção de contaminantes (ESENA et al., 2005, PARK et al., 2007). Isso leva a um aumento da área superficial e, conseqüentemente, a um aumento da energia de superfície do polímero. Portanto, o aumento da rugosidade contribui para o aumento da molhabilidade.

Os efeitos do tratamento a plasma do PET estão de acordo com a teoria de Wenzel, uma vez as amostras tratadas tiveram uma redução do ângulo de contato em relação ao valor das amostras não tratadas, que era de aproximadamente 82° , seguido por um aumento da rugosidade. Por outro lado, apesar do PU não tratado possuir um ângulo de contato maior que 90° (era de aproximadamente 106°), uma redução do ângulo de contato foi observada após o tratamento, mesmo com o aumento da rugosidade da superfície. Este resultado contradiz a expressão (19) da teoria de Wenzel, sugerindo que a redução do ângulo de contato se deve a outro processo, diferente daquele responsável pelo aumento da rugosidade. A redução do ângulo de contato se deve principalmente as modificações químicas geradas na superfície através da incorporação de grupos polares contendo oxigênio e nitrogênio, como foi verificado nas análises de XPS. Nos processos a plasma gerado em DBD as modificações físicas são pouco intensas devido à baixa energia média dos elétrons.

Tabela 6: Rugosidade das amostras de PET e PU tratadas e não tratadas.

	Rugosidade (nm)	
	R_a	R_q
PET não tratado	1,4	2,0
PET tratado	4,3	7,2
PU não tratado	5,9	12,5
PU tratado	9,6	16,5

A Figura 27 mostra as imagens topográficas em 3D do PET não tratado e tratado, obtidas na análise de AFM.

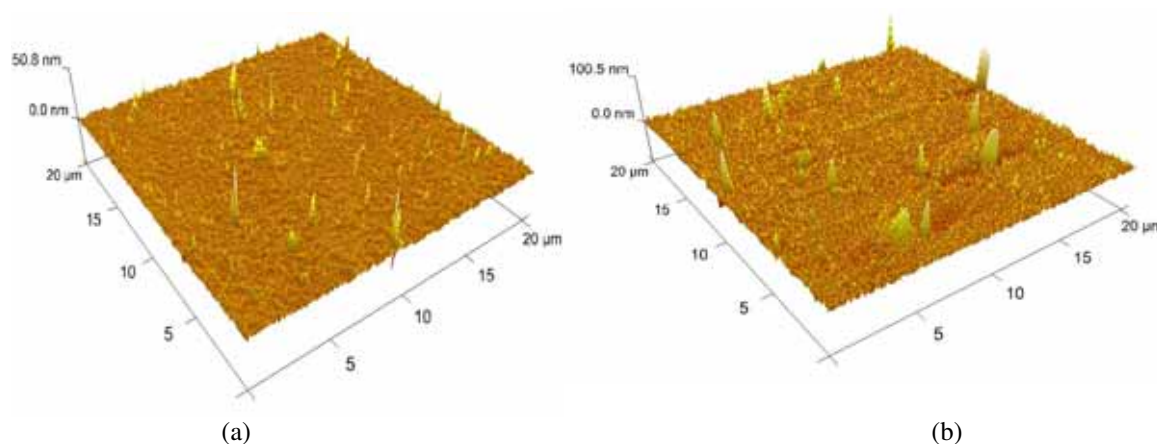


Figura 27: Imagens de AFM em 3D do PET (a) não tratado e (b) tratado, obtidas nas análises de AFM.

4.2 Tratamento no Reator 2

4.2.1 Caracterização elétrica

No Reator 2 os polímeros tratados foram o PET, o PU e o teflon. O PET e o PU foram tratados em DBD geradas em ar, nitrogênio e argônio, enquanto o PTFE foi tratado apenas em DBD geradas em ar.

A Figura 28 mostra as formas de onda da tensão e da corrente das descargas geradas nas diferentes atmosferas. As tensões aplicadas foram de 30,0 kV pico-a-pico para a DBD em ar e 28,5 kV pico-a-pico para a DBD em nitrogênio, escolhidas para que ambas as descargas tivessem a mesma potência de 2,5 W. Para a DBD em argônio, a tensão aplicada foi de 9,0 kV pico-a-pico, correspondendo a uma potência de 0,3 W. Como o argônio ioniza facilmente, tensões maiores que 9,0 kV pico-a-pico levaria a formação de arcos. Nota-se que as correntes apresentam a forma típica de uma DBD no modo filamentar, caracterizada pela presença das inúmeras microdescargas.

As figuras de Lissajous Q-V das DBD geradas no Reator 2 são mostradas na Figura 29. Elas têm a forma característica de um paralelogramo, diferentemente das descargas no Reator 1, cuja presença de descarga corona confere a figura de Lissajous um formato elíptico e a descarga é quase contínua em cada meio ciclo da tensão aplicada (FANG; QIU; KUFFEL, 2004). No Reator 2 as descargas têm início e fim bem definidos em um período da tensão aplicada. Para a DBD em ar, a ruptura elétrica ocorre numa tensão mais elevada do que para a DBD em nitrogênio. Por ser muito eletronegativo, o oxigênio captura elétrons, retardando a formação das microdescargas e a efetivação da DBD. Por este motivo, a carga transportada na DBD em ar é menor do que na DBD em nitrogênio.

A Figura 30 mostra o comportamento da potência em função da tensão aplicada para DBD a ar e nitrogênio. As potências foram calculadas pelo método da figura de Lissajous Q-V. É possível observar que a potência da descarga aumenta linearmente quando se eleva a tensão alternada aplicada. Este comportamento é característico de uma DBD, devido à barreira dielétrica que limita a corrente da descarga. Nota-se ainda

que, para uma mesma tensão aplicada, a potência da DBD em nitrogênio é maior do que da DBD em ar. O nitrogênio se ioniza facilmente e gera um maior número de microdescargas para a mesma tensão aplicada (que corresponde a uma corrente média maior).

A potência foi também estudada variando-se o fluxo de ar e nitrogênio. Os resultados são expressos graficamente na Figura 31. Nota-se que o fluxo não altera significativamente as potências das descargas, uma vez que a pressão dentro do reator sofre variações muito pequenas dentro da faixa de fluxo estudada ($4.10^{-5} - 16.10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$). Portanto, em todos os tratamentos realizados no Reator 2 o fluxo de ar e dos outros gases foi mantido em $4.10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, na pressão atmosférica.

A capacitância total C_T e a capacitância do dielétrico C_d do Reator 2 foram calculadas por meio das figuras de Lissajous Q-V da Figura 29. Os valores obtidos foram de aproximadamente $4,3.10^{-11} \text{ F}$ para C_T e $2,8.10^{-10} \text{ F}$ para C_d .

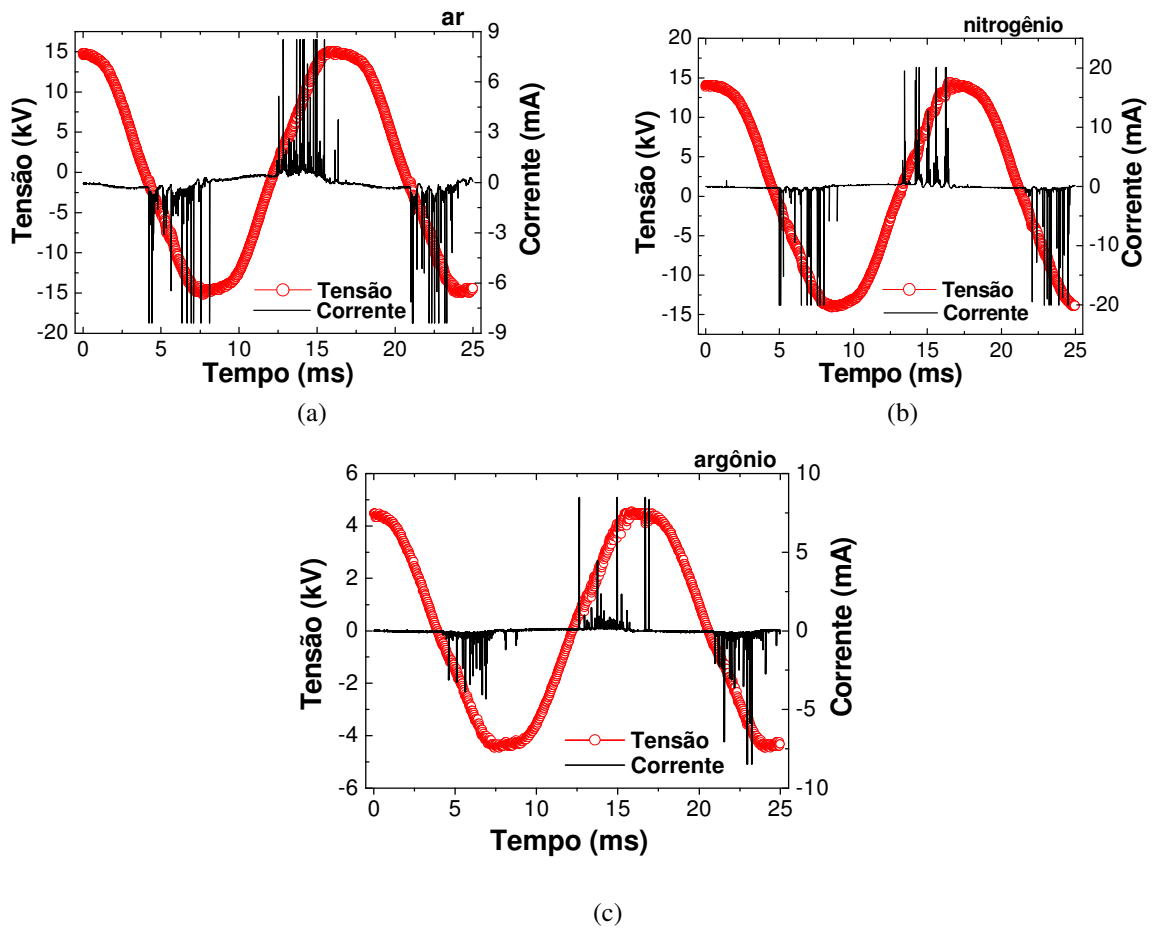


Figura 28: Formas de onda da tensão e da corrente das DBD geradas no Reator 2 em (a) ar, (b) nitrogênio e (c) argônio.

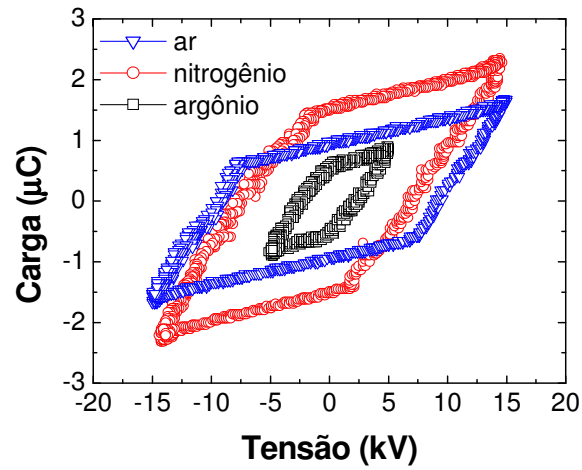


Figura 29: Figuras de Lissajous Q-V das DBD em ar, nitrogênio e argônio sem inserção das amostras entre os eletrodos.

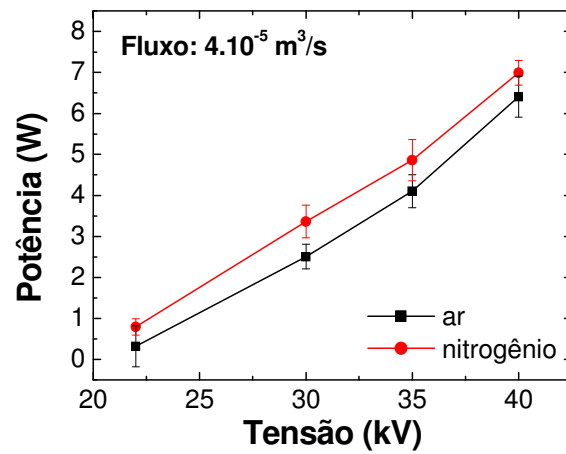


Figura 30: Variação da potência da descarga com a tensão pico-a-pico aplicada, mantendo a fluxo constante e sem inserção das amostras entre os eletrodos.

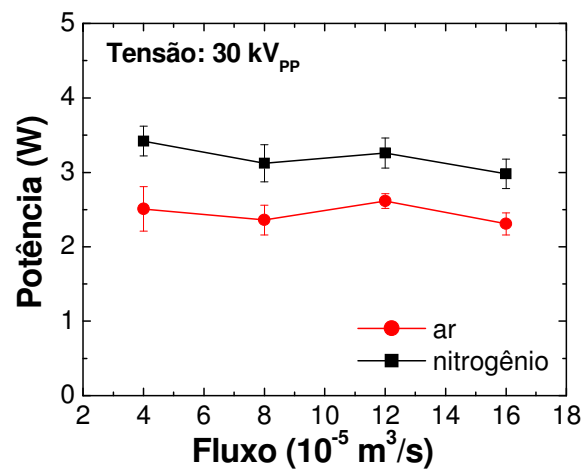


Figura 31: Variação da potência da descarga com o fluxo do gás, mantendo a tensão constante e sem inserção das amostras entre os eletrodos.

4.2.2 Medidas de ângulo de contato e energia de superfície

No Reator 2, PET e PU foram tratados a plasma, a pressão atmosférica, em DBD geradas em ar, nitrogênio e argônio. Os parâmetros de tratamento são mostrados na Tabela 7. O PTFE foi tratado no Reator 2 somente em DBD em ar, a pressão atmosférica. Seus parâmetros de tratamento são apresentados na Tabela 8.

Tabela 7: Parâmetros de tratamento do PET e do PU no Reator 2.

Atmosfera	Tensão ac (kV pico-a-pico)	Fluxo ($10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$)	Potência (W)	Tempo de tratamento (minutos)
ar	30,0	4	2,5	2, 5 e 10
nitrogênio	28,5	4	2,5	2, 5 e 10
argônio	9,0	4	0,3	10

Tabela 8: Parâmetros de tratamento do PTFE no Reator 2.

Atmosfera	Tensão ac (kV pico-a-pico)	Fluxo ($10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$)	Potência (W)	Tempo de tratamento (minutos)
ar	30,0	4	2,5	2,5 e 10

A Figura 32 mostra a variações dos ângulos de contato do PET e do PU em função do tempo de tratamentos nas DBD geradas em ar e nitrogênio. As medidas foram realizadas 15 minutos após o tratamento. Através dos gráficos, pode-se observar que a diminuição do ângulo de contato dos polímeros se deu completamente nos dois primeiros minutos de tratamento, tanto para as DBD em ar quanto para as DBD em nitrogênio. Acima de dois minutos de tratamento, os ângulos de contato do PET e do PU atingiram um valor de saturação, e a partir daí nenhuma mudança expressiva foi observada. Para o PET o ângulo de contato se estabilizou entre 50° e 55° , e para o PU a estabilização ocorreu entre 25° e 30° ; para os tratamentos em ar e nitrogênio. Comparando os tratamentos a plasma em ar e nitrogênio, nenhuma diferença significativa foi observada. Ambos os tratamentos resultaram praticamente na mesma redução no ângulo de contato de cada um dos polímeros, como pode ser observado na Figura 32.

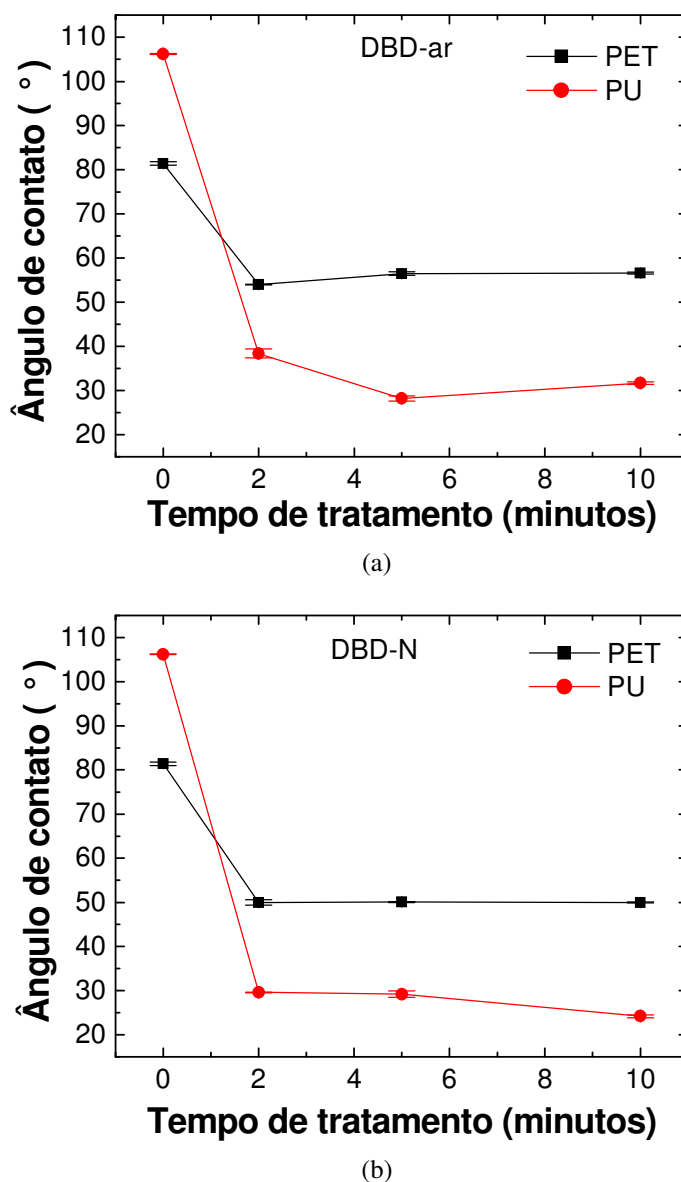


Figura 32: Ângulo de contato do PET e do PU como função do tempo de tratamento nas DBD em (a) ar e (b) nitrogênio.

O aumento na molhabilidade em função do tempo de tratamento dos polímeros nas DBD em ar e nitrogênio, semelhante ao observado nos tratamentos realizados no Reator 1, é decorrente da formação de radicais livres e ligações pendentes, que acabam reagindo com as espécies presentes na descarga, formando grupos polares contendo oxigênio e nitrogênio. Para os tratamentos realizados em DBD geradas em nitrogênio, é provável que as ligações livres geradas pela descarga reagiram com o oxigênio proveniente da atmosfera residual ou com vapor d'água retido em regiões internas do reator, que não foi arrastado pelo nitrogênio para fora do reator. Borgia (Borgia et al.,

2007) sugeriu também que radicais livres na superfície dos polímeros podem reagir com vapor d'água ou oxigênio do ar após o tratamento, quando o reator é aberto. Portanto, em ambos os tratamentos, o oxigênio foi o principal agente responsável pelo aumento da molhabilidade dos polímeros.

A formação de grupos polares e grupos apolares sobre a superfície dos polímeros durante o tratamento a plasma em ar e nitrogênio contribuíram para o aumento da energia de superfície por intermédio de suas componentes polar e dispersiva, como mostra a Figura 33. Nota-se que para tempos de tratamento superior a 2 minutos, a formação de grupos polares na superfície atinge a saturação.

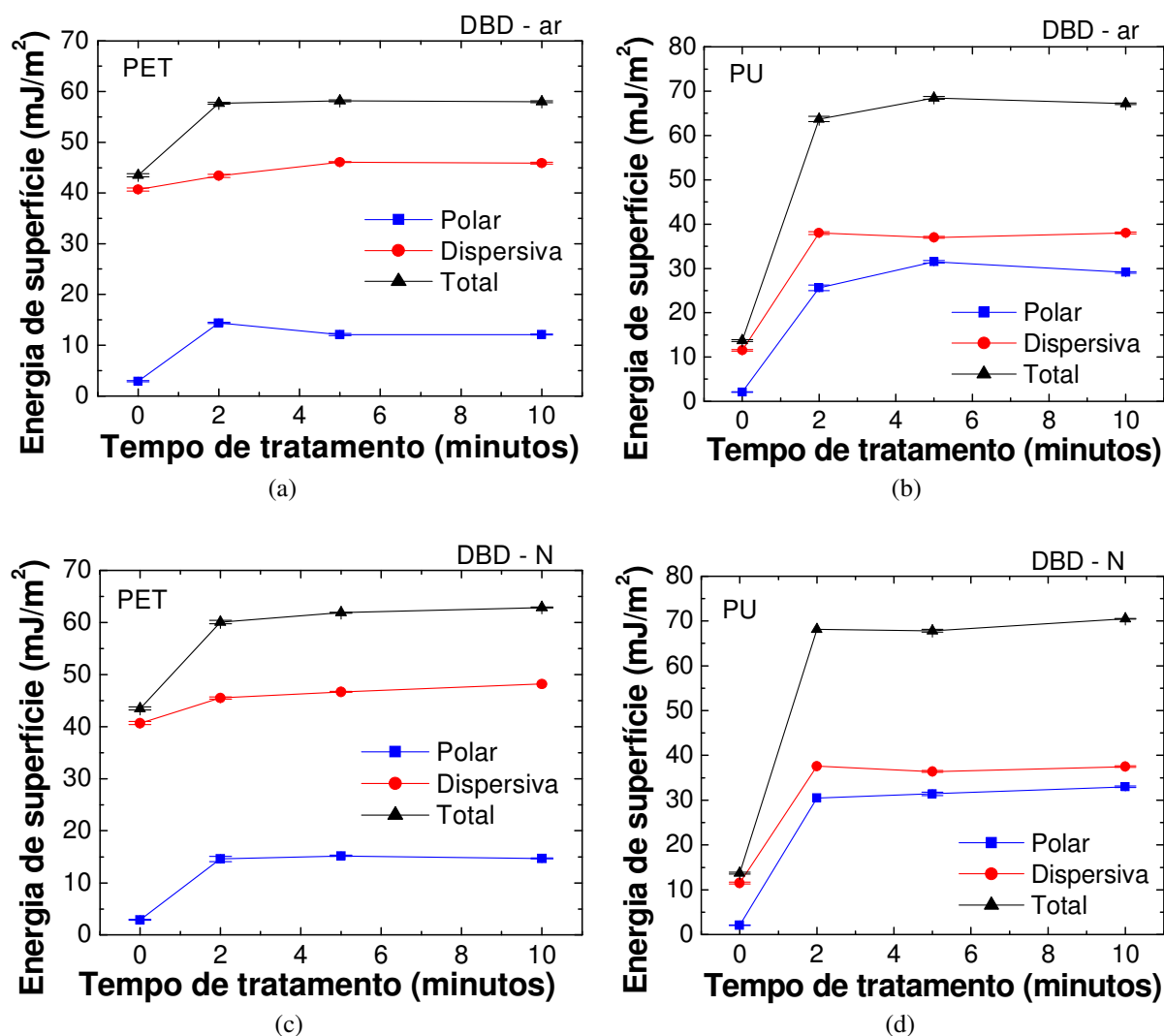


Figura 33: Energia de superfície e suas componentes polar e dispersiva em função do tempo de tratamento do (a) PET e do (b) PU tratados em DBD em ar, e do (c) PET e do (d) PU tratados em DBD em nitrogênio.

A Figura 34 mostra as evoluções temporais dos ângulos de contato das amostras de PET e PU tratadas nas DBD em ar e nitrogênio. É possível observar que a recuperação do ângulo de contato não foi estável, mas ocorreu em duas etapas diferentes. A primeira etapa foi mais rápida e ocorreu durante o primeiro dia para o PU e durante os três primeiros dias para o PET. A segunda etapa foi mais lenta. Ela iniciou-se a partir do segundo dia para o PU e por volta do quarto dia para o PET. A possível explicação para este comportamento é que a recuperação ocorre devido à reorientação dos grupos polares (primeira etapa) e devido à difusão de grupos apolares do volume para a superfície (segunda etapa) (YANG; YIN, 2007).

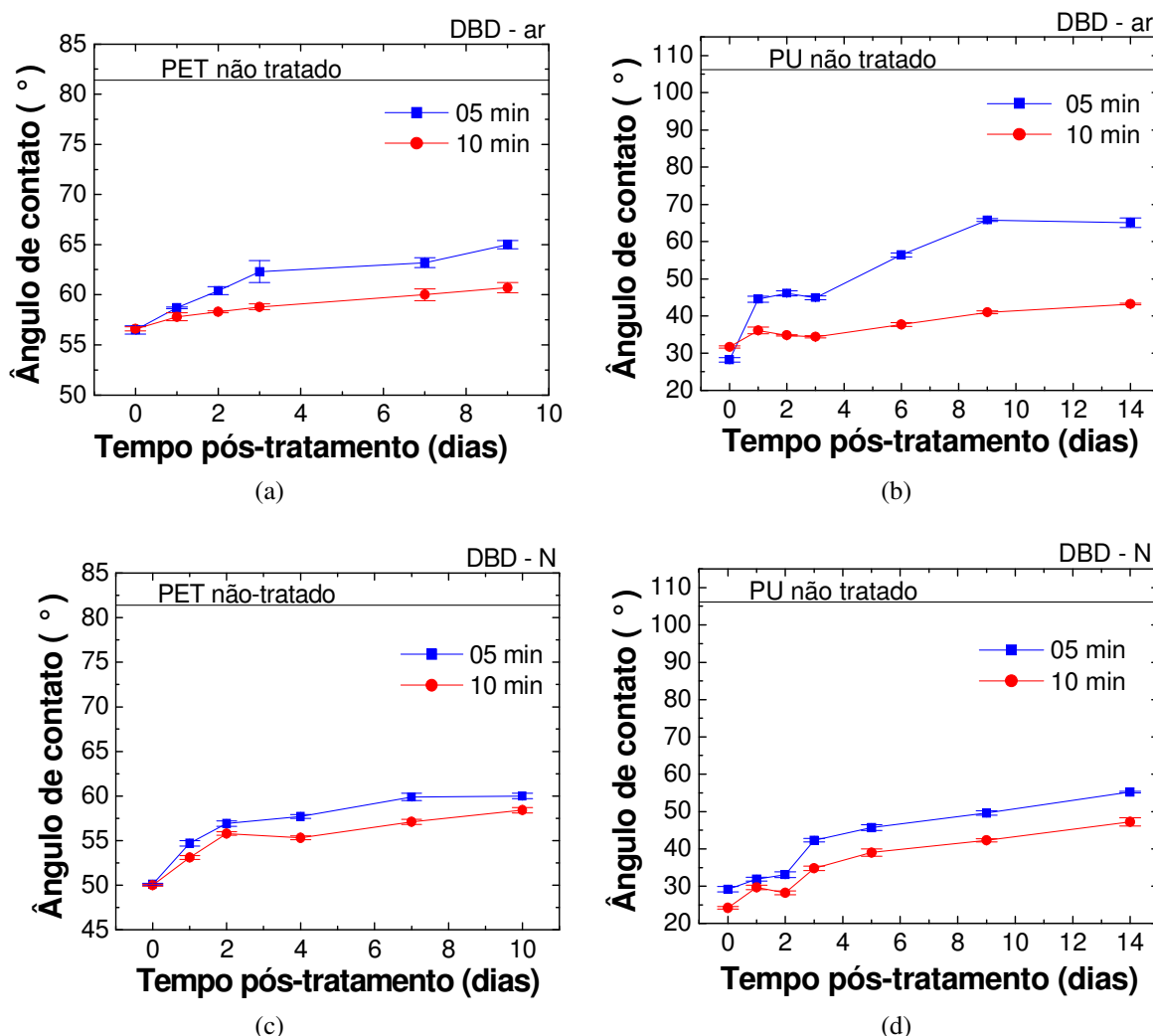


Figura 34: Evolução temporal do ângulo de contato do (a) PET e do (b) PU tratados em DBD em ar, e do (c) PET e do (d) PU tratado em DBD em nitrogênio; para dois tempos de tratamento.

Analisando ainda a Figura 34, nota-se que as amostras tratadas durante 5 minutos sofreram uma recuperação parcial do ângulo de contato maior do que as amostras tratadas por 10 minutos, independentemente da atmosfera da descarga. Isso provavelmente está relacionado à maior energia da descarga no tratamento por 10 minutos. Essa energia mantida sobre a estrutura polimérica torna mais lenta a reorientação dos grupos polares e a difusão dos grupos apolares após o tratamento. Outra provável explicação é que tempos de tratamentos muito curtos não levam a um aumento significativo da rugosidade da superfície (PANDIYARAJ et al., 2008).

Na Figura 35 são mostradas as evoluções temporais das energias de superfície do PET e do PU tratados nas DBD em ar e nitrogênio. As duas etapas da recuperação parcial são observadas, bem como a maior recuperação das amostras tratadas por 5 minutos.

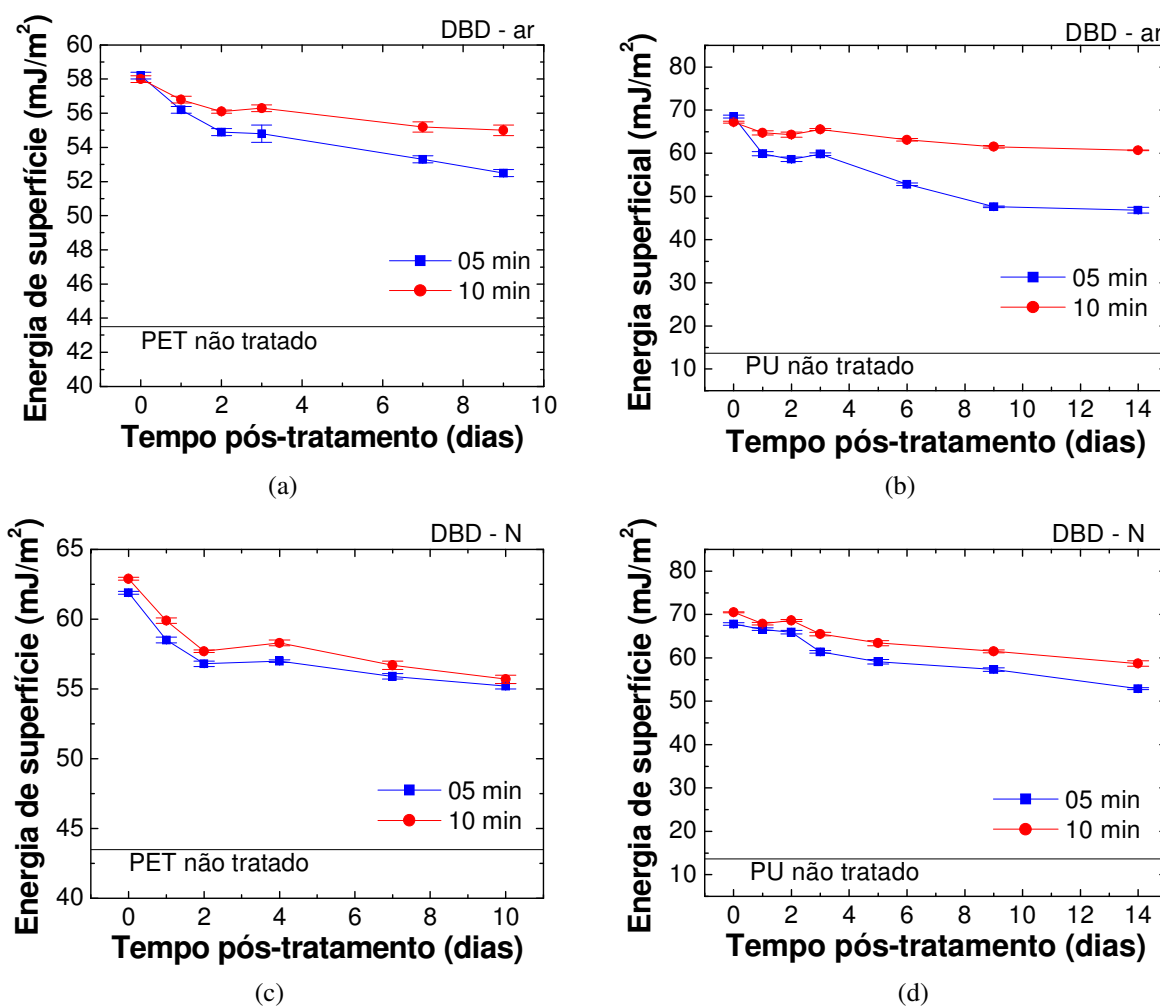


Figura 35: Evolução temporal da energia de superfície do (a) PET e do (b) PU tratados em DBD em ar, e do (c) PET e do (d) PU tratado em DBD em nitrogênio; para dois tempos de tratamento.

As evoluções temporais das energias de superfície e de suas componentes polar e dispersiva do PET e do PU tratados nas DBD em ar e nitrogênio por 10 minutos são mostradas nas Figura 36. Os gráficos indicam que a recuperação da componente polar após o tratamento foi a principal responsável pela recuperação da energia de superfície dos polímeros, devido à reorientação dos grupos polares. As variações da componente dispersiva são muito pequenas.

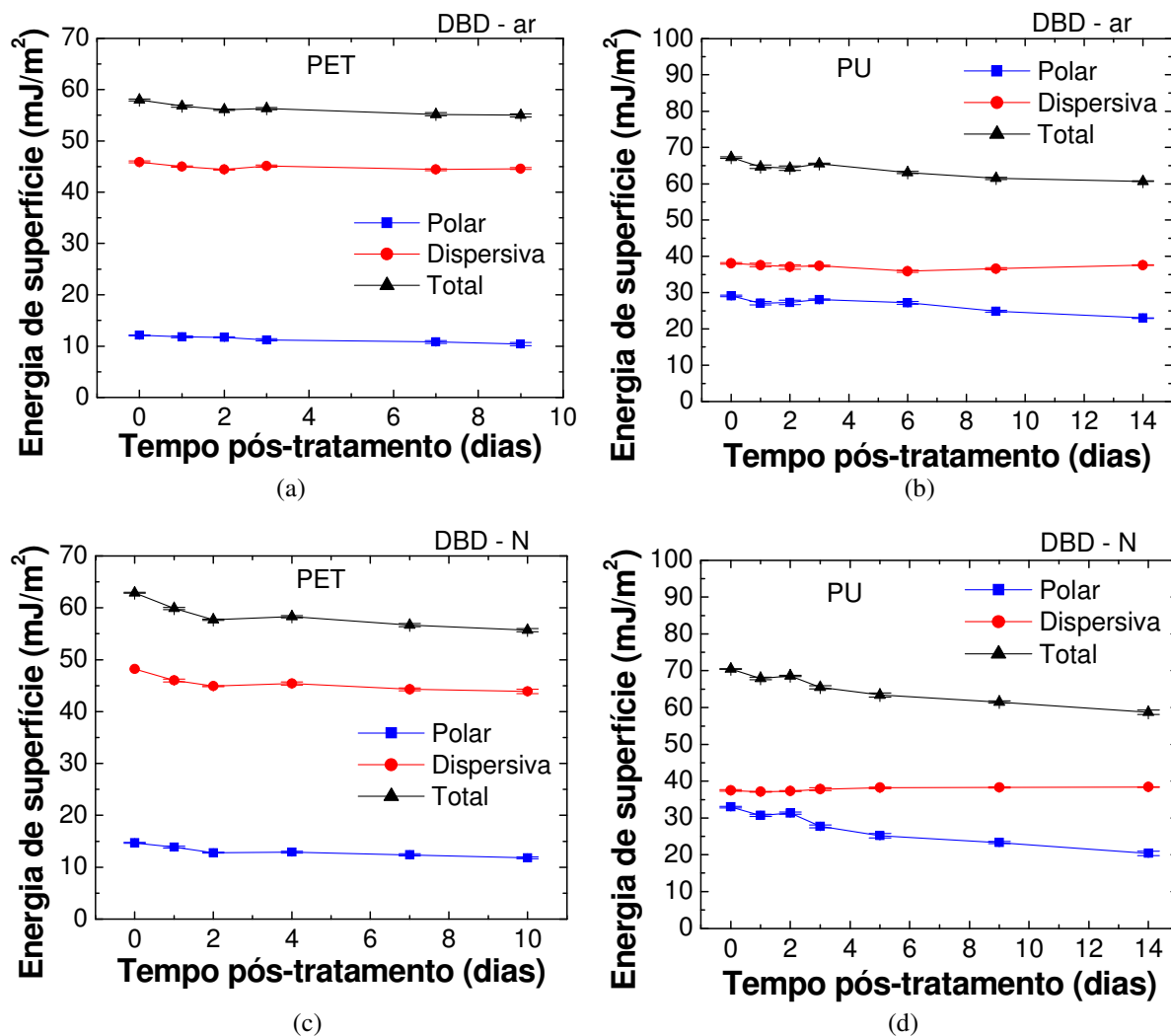


Figura 36: Evolução temporal da energia de superfície e de suas componentes polar e dispersiva do (a) PET e do (b) PU tratados na DBD em ar, e do (c) PET e do (d) PU tratados na DBD em nitrogênio (Tempo de tratamento: 10 minutos).

A Figura 37 mostra a evolução temporal do ângulo de contato do PET e do PU tratados na DBD em argônio por 10 minutos. A redução do ângulo de contato com o tratamento a plasma de argônio se deve a formação de grupos polares através das reações entre as ligações livres geradas na superfície e o oxigênio residual presentes no Reator 2 durante a descarga. Quanto à recuperação do ângulo de contato após o tratamento, mostrado na Figura 37, esta ocorre devido à reorientação dos grupos polares gerados na superfície e a difusão de grupos apolares do volume para a superfície (YANG; YIN, 2007).

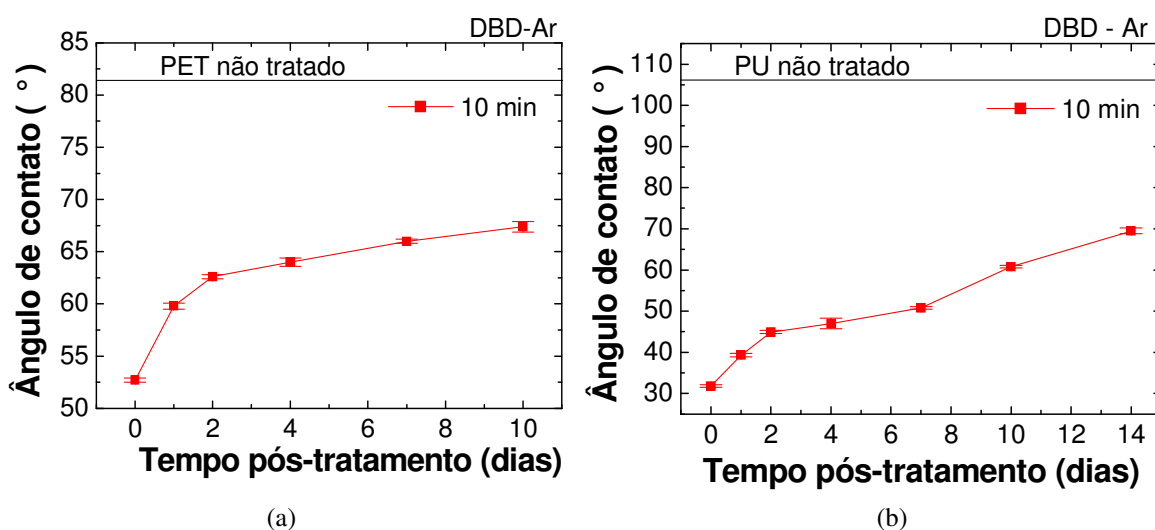


Figura 37: Evolução temporal do ângulo de contato do (a) PET e do (b) PU tratados na DBD em argônio.

As evoluções temporais das energias de superfície e de suas componentes polar e dispersiva são mostradas na Figura 38. Novamente, observa-se uma grande recuperação da componente polar comparada a componente dispersiva. Esta recuperação da componente polar se deve a grande mobilidade dos grupos polares que tendem a se reorientarem sobre a superfície dos polímeros, buscando uma posição que minimize sua energia potencial. Como a potência da DBD em argônio é cerca de oito vezes menor do que a potência das DBD em ar e nitrogênio, devido ao fato da tensão aplicada ser menor, então a recuperação parcial do ângulo de contato do PET e do PU tratados na DBD em argônio por 10 minutos será maior do que a recuperação do ângulo de contato do PET e do PU tratados nas DBD em ar e nitrogênio por 10 minutos. Isso pode ser verificado nos gráficos da Figura 39.

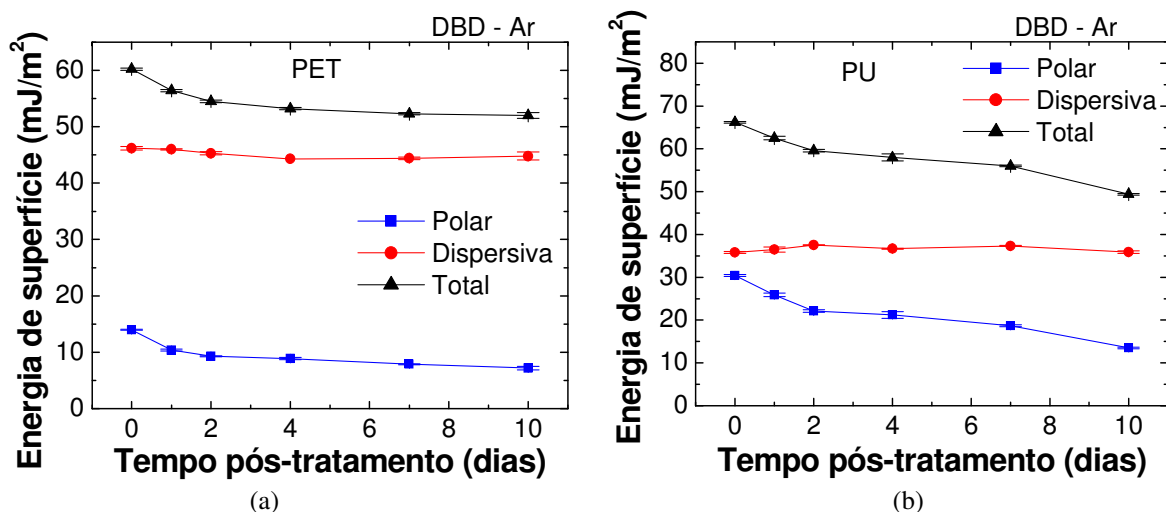


Figura 38: Evolução temporal da energia de superfície do (a) PET e do (b) PU tratados na DBD em argônio.

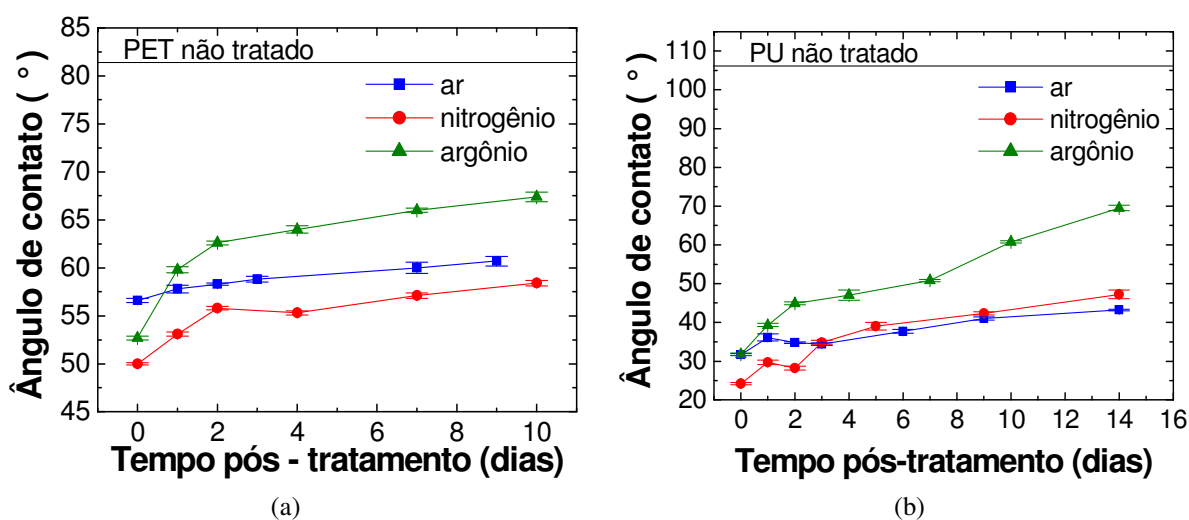


Figura 39: Evolução temporal dos ângulos de contato do (a) PET e do (b) PU tratados nas DBD em ar, nitrogênio e argônio.

O PTFE foi tratado na DBD em ar em pressão atmosférica, cujos parâmetros de tratamento foram mostrados na Tabela 8. A Figura 40 mostra a cadeia polimérica do PTFE, onde se nota a presença de átomos de carbono e flúor.

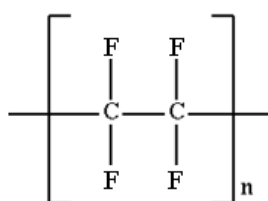


Figura 40: Cadeia polimérica do PTFE.

Este polímero apresenta grande estabilidade química, sendo extremamente resistente ao ataque por reagentes corrosivos ou solventes. A baixa energia de superfície do PTFE resulta num baixo coeficiente de atrito e em propriedades antiadesivas (WIEBECK; HARADA, 2005).

A Figura 41 mostra a variação do ângulo de contato do PTFE em função do tempo de tratamento na DBD em ar. É possível observar que o ângulo de contato diminui rapidamente nos dois primeiros minutos de tratamento, estabilizando próximo de 90° para tratamentos acima de 5 minutos. Entretanto, o tratamento não foi suficiente para que a superfície do polímero se tornasse hidrofílica. Isso está relacionado ao baixo número de grupos polares contendo oxigênio formado sobre a superfície do PTFE com o tratamento. Como as ligações terminais C-F presentes na cadeia polimérica do PTFE têm energia de ligação mais alta (~ 5 eV) que a energia cinética da maioria dos elétrons presentes na descarga (< 1 eV), então a número de ligações pendentes e radicais livres gerados com o tratamento é muito baixa. Conseqüentemente, a concentração de oxigênio sobre a superfície após o tratamento também será baixa.

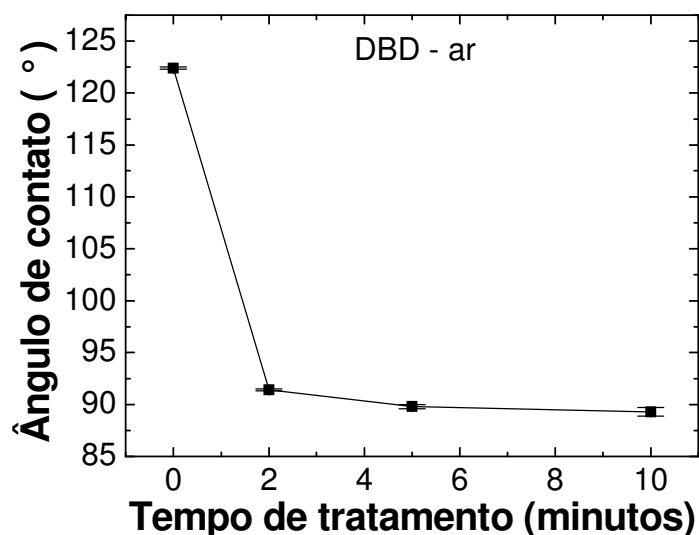


Figura 41: Ângulo de contato do PTFE como função do tempo de tratamento nas DBD em ar.

O estudo do comportamento temporal do ângulo de contato após o tratamento foi realizado e os resultados encontram-se na Figura 42. Nota-se que a recuperação do ângulo de contato foi muito rápida na primeira semana após o tratamento, indicando

uma rápida mobilidade dos grupos polares formados sobre a superfície do PTFE. Observa-se ainda uma recuperação maior para as amostras tratadas em menores tempos, como já foi verificado nos tratamentos do PET e do PU.

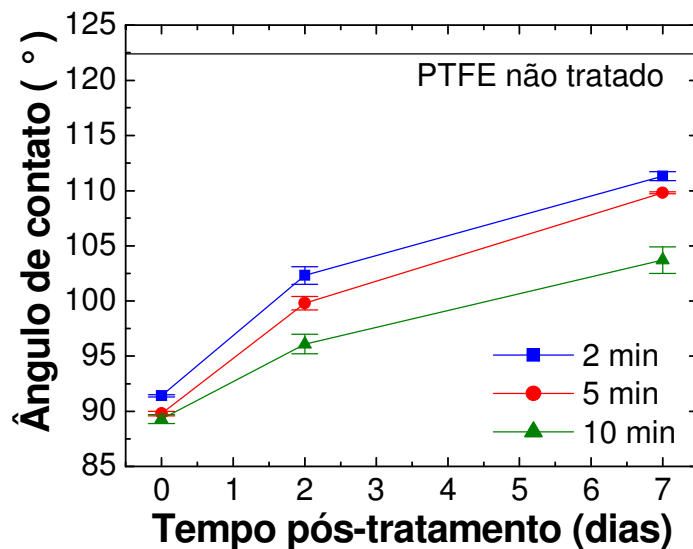


Figura 42: Evolução temporal do ângulo de contato do PTFE para três tempos de tratamento nas DBD em ar.

4.2.3 Análise de XPS

As composições químicas da superfície das amostras de PET e PU não tratadas e tratadas no Reator 2 por 10 minutos foram avaliadas usando a técnica de XPS. As tensões aplicadas e as potências das DBD são aquelas apresentadas na Tabela 7. As análises de XPS foram realizadas algumas semanas após o tratamento, garantindo que as amostras já tivessem passado pelo período de recuperação parcial.

As concentrações em porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de PU não tratadas e tratadas nas DBD em ar, nitrogênio e argônio são apresentadas na Tabela 9. A presença de silício nas amostras de PU deve-se ao fato do fabricante tê-lo adicionado para dar mais consistência ao polímeros.

Analisando a Tabela 9 é possível observar que a razão atômica O/C aumentou em todos os tratamentos realizados, indicando um aumento da concentração de oxigênio sobre a superfície polimérica. O maior aumento da concentração de oxigênio se deu para o PU tratado na DBD em ar, cuja razão O/C aumentou de 0,42 para 0,82. Para o tratamento na DBD em nitrogênio a razão O/C aumentou para 0,58; e para o

tratamento na DBD em argônio a razão O/C aumentou para 0,51. Como o ar contém 20% de O₂, isto explica o maior aumento da concentração de oxigênio nos tratamentos realizados na DBD em ar comparado aos outros tratamentos.

Tabela 9: Concentração atômica das superfícies do PU não tratadas e tratadas em DBD em ar, nitrogênio e argônio.

	Concentrações atômicas (%)			
	C	O	N	Si
PU não tratado	59,6	25,1	1,0	14,3
PU trat. DBD - ar	45,5	37,5	1,3	15,7
PU trat. DBD - nitrogênio	55,4	32,4	2,4	9,8
PU trat. DBD - argônio	55,1	27,9	1,7	15,3

No caso dos tratamentos realizados nas DBD em nitrogênio e argônio, o oxigênio e o vapor d'água residuais presentes dentro do Reator 2 reagem com as ligações livres geradas na superfície dos polímeros. Grupos polares contendo oxigênio são então formados sobre a superfície em qualquer um dos tratamentos realizados, resultando no aumento da molhabilidade das amostras.

O aumento da razão N/C também é observado na Tabela 9, sendo maior para o tratamento na DBD em nitrogênio. Este aumento se deve a formação de grupos polares contendo nitrogênio (C-N e N-O) na superfície.

Na Figura 43 são mostrados os espectros C 1s das amostras de PU não tratadas e tratadas em ar, nitrogênio e argônio. Os picos C 1s foram decompostos em três ou quatro componentes: a componente C1 em 284,8 eV, devido as ligações C-H e C-C, a componente C2 em 286,5 eV, devido as ligações C-O, a componente C3 em 288,5 eV, devido as ligações O-C=O, e a componente C4 em 289,8 eV, devido a interação $\pi \rightarrow \pi^*$ (*shake-up*).

Analisando os espectros C 1s nota-se facilmente a redução do pico C1 com os tratamentos a plasma, indicando uma diminuição na concentração de ligações C-C e/ou C-H sobre a superfície. Em contrapartida, os picos C2 e C3 aumentaram com os tratamentos, indicando um aumento da concentração de ligações C-O e O-C=O. Mais uma vez não foi observada a formação de ligações C=O sobre o PU tratado. Isso

corroborar os resultados obtidos nas medidas de ângulo de contato, que mostrou um aumento na molhabilidade das amostras tratadas, independente da recuperação parcial.

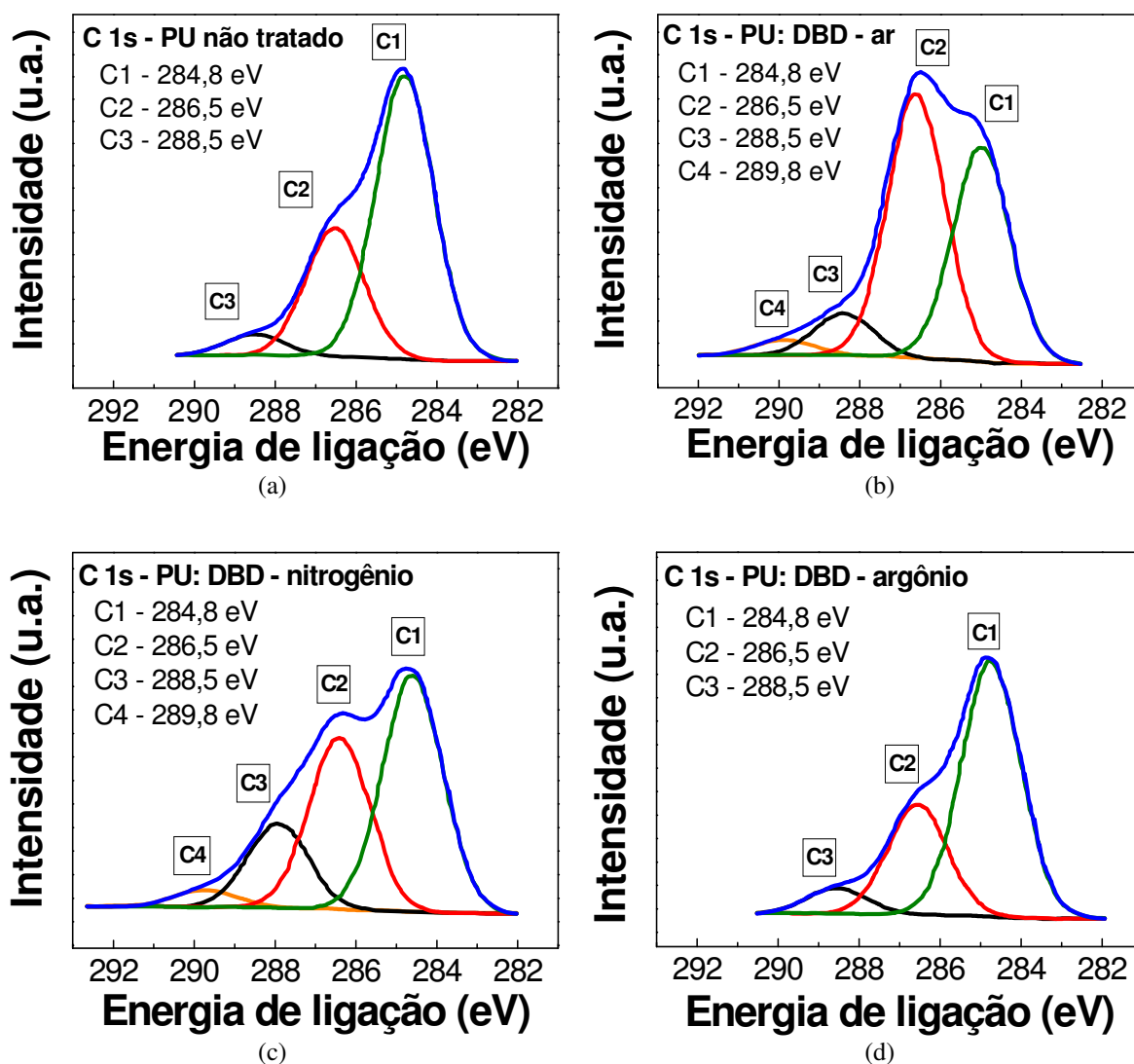


Figura 43: Espectro C 1s das amostras de PU (a) não tratadas, e tratada em DBD em (b) ar, (c) nitrogênio e (c) argônio.

O espectro N 1s do PU não tratado e tratado nas DBD em ar, nitrogênio e argônio são mostrados na Figura 44. Os picos N 1s foram decompostos em componentes: componente N1 em 400,0 eV, devido as ligações C-N, e componente N2 em aproximadamente 402,2 eV, devido as ligações N-O.

Comparando os espectros do PU não tratado e tratado verifica-se que o tratamento a plasma resultou na formação de ligações N-O na superfície polimérica, evidenciado pelo aparecimento do pico N2. Além disso, houve um aumento na concentração de ligações C-N, como pode ser observado pelo aumento do pico N1.

Estes resultados indicam a incorporação de nitrogênio sobre a superfície do PU com o tratamento, formando grupos polares.

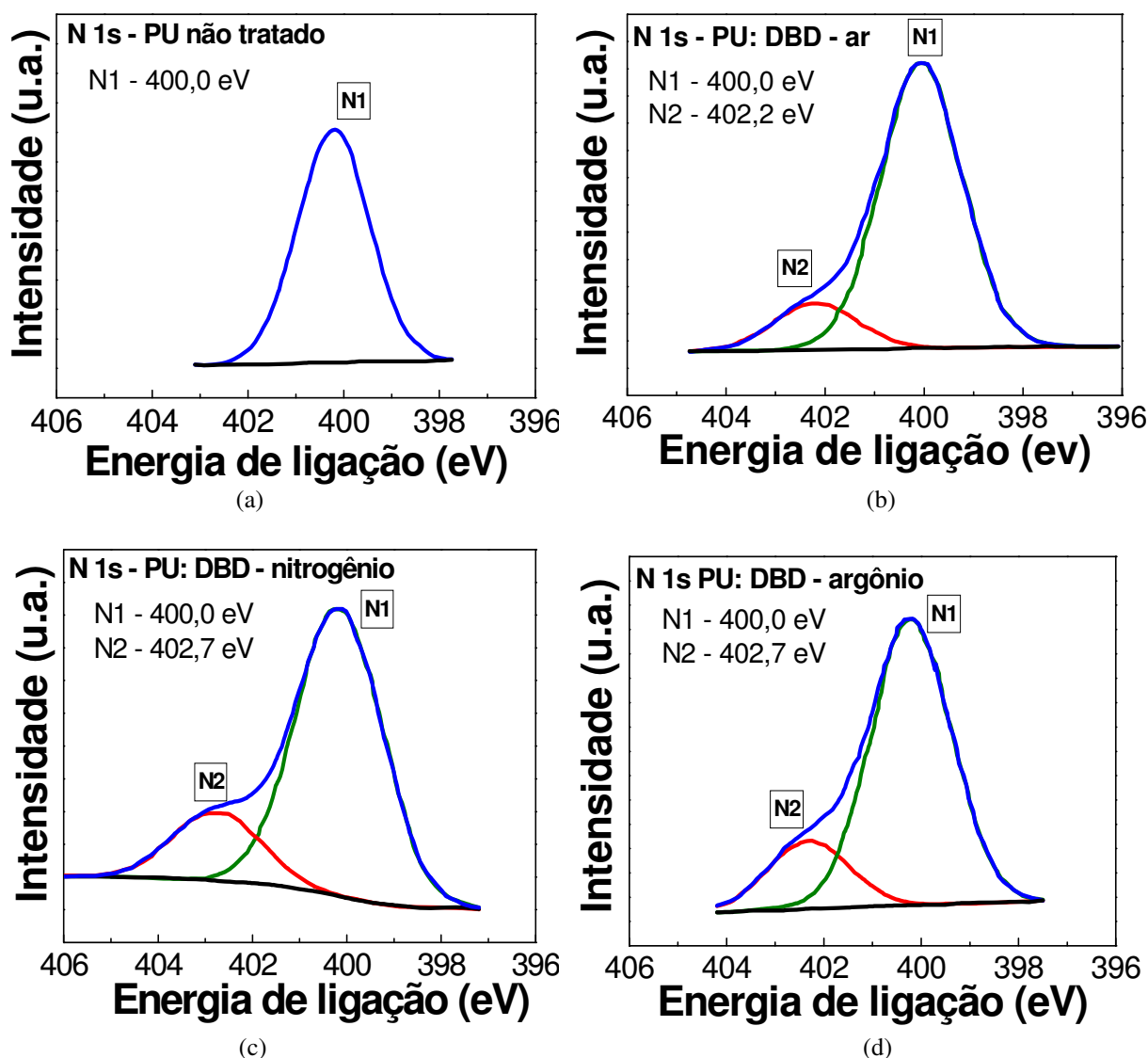


Figura 44: Espectro N 1s das amostras de PU (a) não tratadas, e tratada em DBD em (b) ar, (c) nitrogênio e (d) argônio.

Amostras de PET não tratadas e tratadas nas DBD em ar, nitrogênio e argônio foram também analisadas por XPS para avaliar suas concentrações atômicas. Os resultados encontram-se na Tabela 10.

Observa-se que a concentração de oxigênio aumentou em todos os tratamentos realizado. A razão atômica O/C do PET não tratado era de 0,31. Com o tratamento na DBD em ar a razão O/C aumentou para 0,42, enquanto que nas DBD em nitrogênio e argônio a razão O/C aumentou para 0,41.

Tabela 10: Concentração atômica das superfícies do PET não tratadas e tratadas em DBD em ar, nitrogênio e argônio.

	Concentrações atômicas (%)		
	C	O	N
PET não tratado	76,1	23,9	-
PET trat. DBD - ar	70,4	29,6	-
PET trat. DBD - nitrogênio	68,2	28,0	3,8
PET trat. DBD - argônio	70,8	29,2	-

Novamente, verifica-se que o oxigênio e o vapor d'água residuais contribuíram decisivamente para o aumento da molhabilidade do PET tratado nas DBD em nitrogênio e argônio, devido a formação de grupos polares contendo oxigênio. Para o PET tratado na DBD em nitrogênio nota-se também a incorporação de nitrogênio sobre a superfície formando ligações C-N e N-O, como será mostrado no estudo do espectro N 1s. Nos tratamentos realizados nas DBD em ar e argônio o equipamento de XPS não conseguiu registrar a concentração de nitrogênio sobre a superfície.

Os espectros C 1s do PET não tratado e tratado nas DBD em ar, nitrogênio e argônio são mostradas na Figura 45. A deconvolução dos poços C 1s resultou em quatro componentes: a componente C1 em 284,8 eV, devido as ligações C-C e C-H, a componente C2 em aproximadamente 286,5 eV, devido as ligações C-O, a componente C3 em 288,8 eV devido as ligações O-C=O, e a componente C4 em 291,0 eV devido a interação $\pi \rightarrow \pi^*$ (*shake-up*).

Os resultados mostram que as amostras tratadas tiveram um aumento da concentração de ligações C-O e O-C=O, como pode ser observado no aumento dos picos C2 e C3. Por outro lado, a diminuição do pico C1 indica uma redução da concentração de ligações C-C e/ou C-H com o tratamento. A formação de grupos polares contendo oxigênio explica o aumento da molhabilidade das amostras tratadas, como foi observado nas medidas de ângulo de contato. Novamente, a análise do espectro C 1s do PET tratado nas DBD não revelou a presença de ligações C=O na superfície, cujo pico correspondente deveria apresentar uma energia de ligação próxima de 288,0 eV.

O espectro N 1s do PET tratado na DBD em nitrogênio é mostrado na Figura 46. O pico N 1s foi decomposto nas componentes N1 em 400,0 eV, e N2 em 402,0 eV, correspondendo as ligações C-N e N-O, respectivamente. Pode-se notar que o tratamento resultou na formação de grupos polares C-N e N-O, este último em menor concentração.

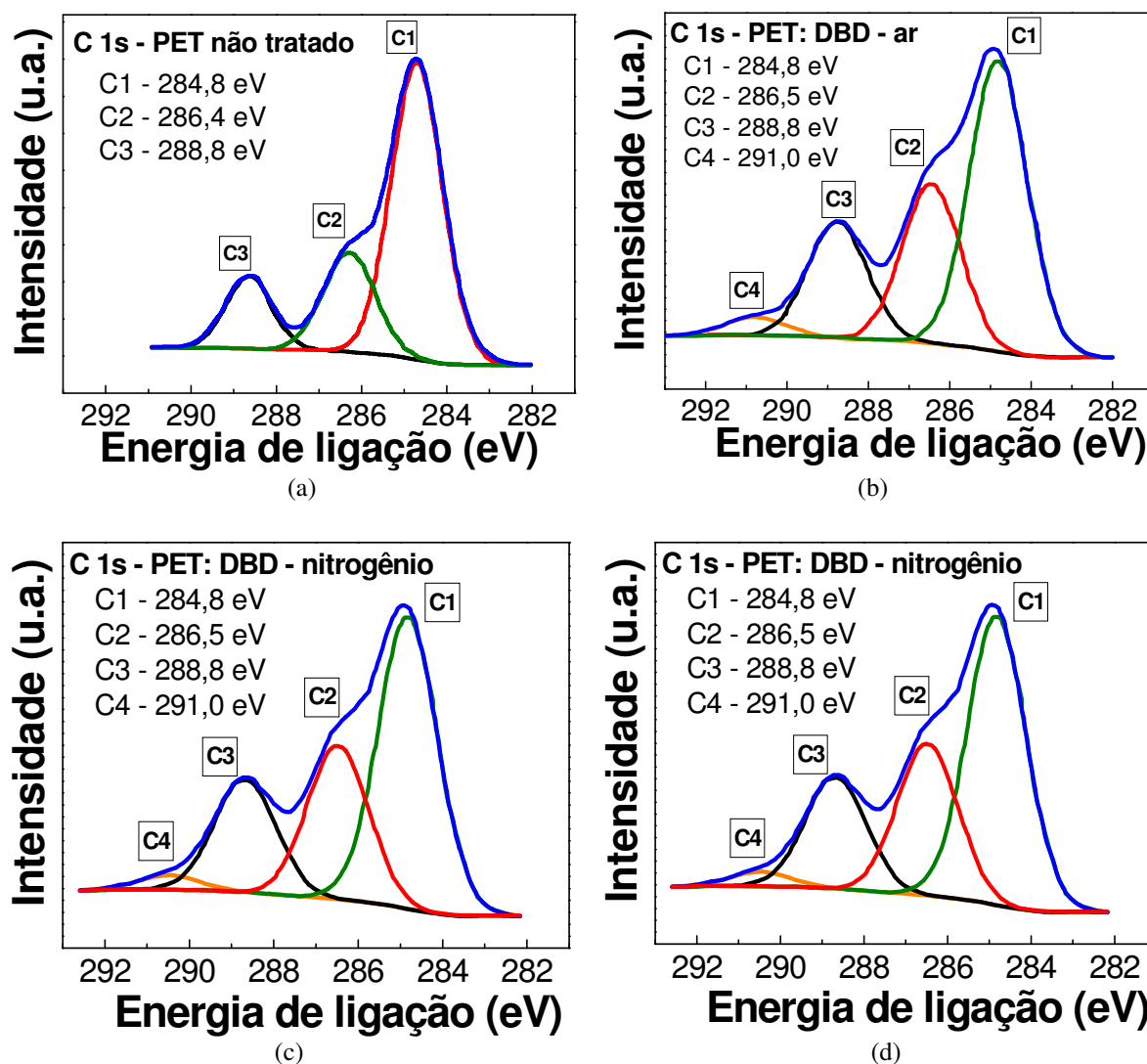


Figura 45: Espectro C 1s das amostras de PET (a) não tratadas, e tratada em DBD em (b) ar, (c) nitrogênio e (c) argônio.

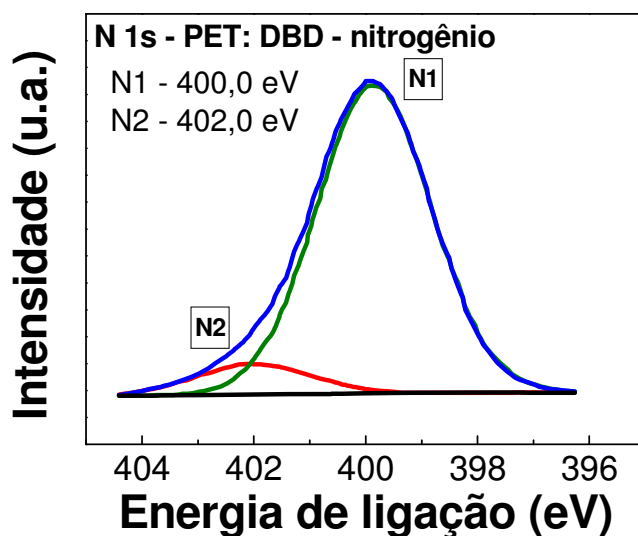


Figura 46: Espectro N 1s da amostra de PET tratada na DBD em nitrogênio.

Análises de XPS permitiram avaliar as composições químicas da superfície das amostras de PTFE não tratadas e tratadas, aplicando-se os parâmetros elétricos da Tabela 8.

Na Tabela 11 são apresentadas as concentrações em porcentagem atômica dos elementos presentes nas amostras de PTFE não tratada e tratada nas DBD geradas em ar. Nota-se que a amostra não tratada contém basicamente apenas carbono e flúor em sua estrutura, como também já foi verificado na Figura 40. Na Figura 47 é mostrado o espectro survey do PTFE não tratado.

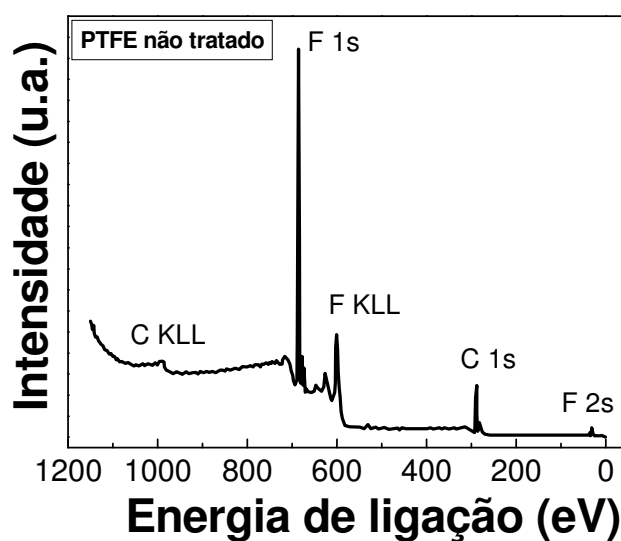


Figura 47: Espectro *survey* PTFE não tratado.

Tabela 11: Concentração atômica das superfícies do PTFE não tratadas e tratadas em DBD em ar.

	Concentrações atômicas (%)		
	C	F	O
PTFE não tratado	50,3	49,7	-
PTFE tratado	37,5	61,5	1,0

A análise XPS das amostras tratadas revela o aparecimento de uma pequena concentração de oxigênio após o tratamento. Isso se deve a formação de grupos polares contendo oxigênio. Como a energia das ligações terminais C-F presentes no PTFE é alta, comparada com a energia média dos elétrons numa DBD, isto explica o porquê da concentração de oxigênio incorporado sobre a superfície foi tão baixa. Por outro lado, a diminuição da concentração de carbono com o tratamento a plasma se deve a perda de carbono da superfície através da reação com o oxigênio, formando principalmente moléculas de CO e CO₂.

Os espectros C 1s do PTFE não tratado e tratado são mostrados na Figura 48. O pico C 1s foi decomposto em até seis componentes: a componente C1 em 292,2 eV, devido as ligações C-F, a componente C2 em 293,9 eV, devido a CF₂O, a componente C3 em 290,4 eV, devido a carbonatos, a componente C4 em 287,5 eV, devido as ligações C=O, a componente C5 em 285,0 eV, devido as ligações C-C e/ou C-H, e a componente C6 em 282,7 eV, devido a carbonetos.

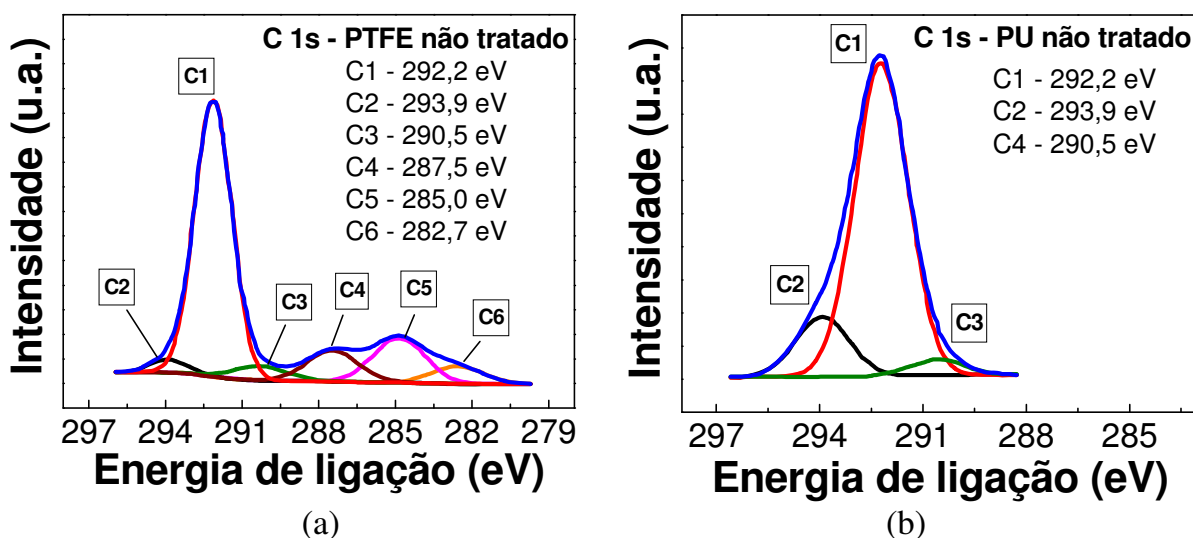


Figura 48: Espectro C 1s das amostras de PTFE (a) não tratada e (b) tratada em DBD em ar.

Analisando o espectro C 1s da amostra não tratada nota-se a presença de ligações C=O, além de CF₂O, carbonetos e carbonatos. Como a concentração destas espécies é muito pequena (< 10 %), então a concentração oxigênio e outros elementos na amostra não tratada não foi medida. Estes elementos não fazem parte da estrutura polimérica do PTFE, estando associados a impurezas e contaminantes presentes na superfície das amostras.

Comparando os espectros C 1s da Figura 48, observa-se um aumento na concentração das ligações C-F e de espécies CF₂O com o tratamento a plasma, evidenciado pelo aumento dos picos C1 e C2. Por outro lado, os picos de menor intensidade das amostras não tratadas não foram mais identificados pelo equipamento de XPS, provavelmente porque as impurezas na superfície do material foram removidas.

Na Figura 49 é mostrado o espectro O 1s do PTFE tratado, que apresentou um pequeno aumento da concentração de oxigênio após o tratamento a plasma. O pico O 1s foi decomposto nas componentes O1 em 533 eV, devido as ligações C-O, e O2 em 535 eV, devido a H₂O adsorvido. Observa-se que a incorporação de oxigênio sobre a superfície se dá através da formação de grupos polares C-O e da adsorção de H₂O, em pequenas quantidades, e de espécies CF₂O.

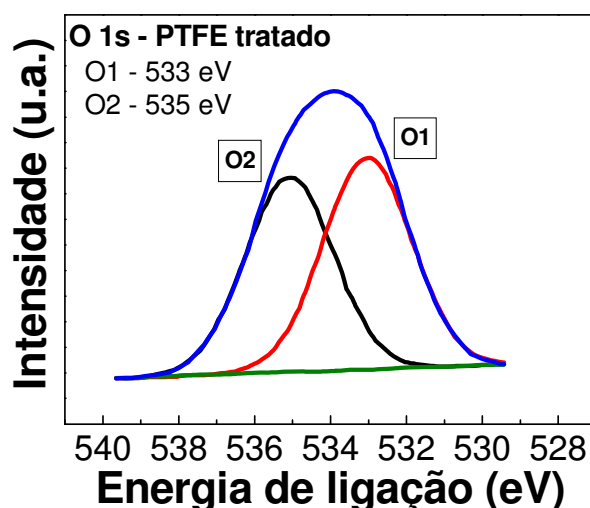


Figura 49: Espectro O 1s das amostras de PTFE tratada em DBD em ar.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que os tratamentos a plasma de DBD em pressão atmosférica podem promover modificações superficiais permanentes em polímeros comerciais. As mudanças físicas e químicas são decorrentes das interações dos elétrons energéticos e espécies excitadas da descarga com a superfície dos polímeros, como foi verificado através de medidas de ângulo de contato, análises de XPS e imagens de AFM.

As amostras de PET e PU tratadas no Reator 1 em descargas geradas em ar em pressão atmosférica apresentaram um aumento na molhabilidade (redução no ângulo de contato) e na energia de superfície. As análises de XPS mostraram que as concentrações de oxigênio e nitrogênio aumentaram depois do tratamento a plasma de DBD. A incorporação de oxigênio e nitrogênio sobre a superfície ocorreu através da formação de grupos polares, tais como C-O, O-C=O, C-N e N-O. Estudando o envelhecimento em ar das amostras tratadas, observou-se uma recuperação parcial do ângulo de contato e da energia de superfície, decorrentes da reorientação dos grupos polares formados na superfície e provável difusão de grupos apolares do volume para a superfície. Imagens de AFM das amostras de PET e de PU indicaram um aumento da rugosidade das superfícies com o tratamento, decorrentes de processos de limpeza e remoção de contaminantes. Isso contribui para a ativação das superfícies, levando a um aumento da molhabilidade das mesmas.

As amostras de PET e PU tratadas no Reator 2, em DBD geradas em ar, nitrogênio e argônio, também apresentaram um aumento da molhabilidade durante os primeiros minutos de tratamento, atingindo a saturação para tempos de tratamento maiores que 5 minutos. Uma recuperação parcial do ângulo de contato e da energia de superfície das amostras foi observada nos primeiros dias após o tratamento, sendo maior para as amostras tratadas por 5 minutos do que as tratadas por 10 minutos. Todavia, a recuperação não foi suficiente para que estas recuperassem sua molhabilidade original. Analisando a composição química da superfície do PET e do PU tratado a plasma em ar, nitrogênio e argônio, observou-se um aumento da concentração de oxigênio e nitrogênio na superfície polimérica. Mesmo para os

tratamentos realizados nas DBD em nitrogênio e argônio, o oxigênio foi o principal agente responsável pelo aumento da molhabilidade dos polímeros, uma vez que sua presença dentro do reator era inevitável. Os tratamentos realizados nas DBD em ar resultaram um maior aumento da concentração de oxigênio sobre a superfície do PET e do PU. Os espectros C 1s e N 1s das amostras tratadas e não tratadas mostraram que a incorporação de oxigênio e nitrogênio na superfície ocorre através da formação de grupos polares tais como C-O, O-C=O, C-N e N-O. As mudanças sofridas por cada polímero estavam diretamente relacionadas a sua estrutura química. Isto explica porque o PU teve o maior aumento percentual da molhabilidade, tornando-se hidrofílico após os tratamentos.

O PTFE, tratado em DBD em ar no Reator 2, apresentou uma redução do ângulo de contato, que atingiu um valor próximo de 90° . Porém, a evolução temporal do ângulo de contato ocorre muito rapidamente, retornando provavelmente ao seu valor inicial. Isso indica que o tratamento a plasma em ar e a pressão atmosférica por 10 minutos não foi suficiente para provocar mudanças superficiais permanentes na superfície do PTFE. Análises de XPS mostraram que a concentração de oxigênio incorporado sobre a superfície do PTFE após o tratamento foi muito baixa, e se deu principalmente através da formação de grupos polares C-O, espécies CF_2O e adsorção de H_2O , este em menor quantidade.

O Reator 2 provocou as maiores mudanças na superfície dos polímeros comparado ao Reator 1. Isso está relacionado a geometria dos reatores. O Reator 1 opera com uma descarga não uniforme, gerando descarga DBD e corona. Porém, por motivo de segurança, a distância entre o eletrodo superior e o dielétrico no Reator 1 era quatro vezes maior que a espessura das amostras, de modo que estas ficavam distantes da descarga corona que ocorria próximos aos fios que compunham o eletrodo superior. Isso reduzia a ação das espécies do plasma sobre a superfície. Por outro lado, o Reator 2 era fechado, de modo que as espécies geradas na descarga não se dispersavam, permanecendo por um tempo maior dentro do reator. Conseqüentemente, a densidade de plasma era maior para o Reator 2 do que para o Reator 1.

As perspectivas para trabalhos futuros são muitas. Estas consistem em estudar a ruptura da descarga através de modelos teóricos para os regimes filamentar e difuso,

variar os parâmetros de tratamentos, tais como a frequência da tensão aplicada, densidade do plasma e o tempo de tratamento das amostras, tratar outros tipos de polímeros, visando também conferir propriedades hidrofóbicas, utilizar outras técnicas de diagnósticos para caracterizar os materiais tratados a plasma e tratar materiais de forma contínua, semelhante aos processos industriais .

REFERÊNCIAS

ABDEL-SALAM, M.; HASHEM, A.; YEHA, A.; MIZUNO, A.; TURKY, A.; GABR, A. Characteristics of corona and silent discharge as influenced by geometry of the discharge reactor, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 3, p. 252-260, jan. 2003.

BENTE, M.; AVRAMIDIS, G.; FÖRSTER, S.; ROHWER, E.G.; VIÖL, W.; Wood surface modification in dielectric barrier discharge at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics, **Holz Roh Werkst**, vol. 62, n. 3, p. 157 – 163, jun. 2004.

BORCIA, G.; ANDERSON, C.A.; BROWN, N.M.D. The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part I, **Applied Surface Science**, v. 221, n. 1-4, p. 203-214, jan. 2004.

BORCIA, G.; ANDERSON, C.A.; BROWN, N.M.D. The surface oxidation of selected polymers using an atmospheric pressure air dielectric barrier discharge. Part II, **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1-4, p. 186-197, mar. 2004.

BORCIA, G.; BROWN, N.M.D. Hydrophobic coating on selected polymers in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 7, p. 1927-1936, mar. 2007.

BORCIA, G.; BROWN, N.M.D.; DIXON, D.; McILHAGGER, R. The effect of air-dielectric barrier discharge on the surface properties and peel strength of medical packaging materials, **Surface and Coatings Technology**, v. 179, p. 70-77, feb. 2004.

DE GEYTER, N.; MORENT, R.; LEYS, C. Influence of ambient conditions on the ageing behaviour of plasma treated PET surface, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 266, n. 12-13, p. 3086-3090, june 2008.

DE GEYTER, N.; MORENT, R.; LEYS, C.; GENGEMBRE, L.; PAYEN, E. Treatment of polymers films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure, **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 7066-7075, may 2007.

DUMITRASCU, N.; BORCIA, G.; APETROAEI, N.; POPA, G. Roughness modification of surface treated by pulsed dielectric barrier discharge. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 11, n. 2, p. 127-134, apr. 2002.

ELIASSON, B.; KOGELSCHATZ, U. Nonequilibrium volume plasma chemical processing, **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 19, n. 6, p. 1063-1077, dec. 1991.

ESENA, P.; RICCARDI, C.; ZANINI, S.; TONTINI, M.; POLETTI, G.; ORSINI, F. Surface modification of PET film by a DBD device at atmospheric pressure, **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1-4, p. 664-667, oct. 2005.

FANG, Z.; QIU, X.; QIU, Y.; KUFFEL, E. Dielectric barrier discharge in atmospheric air for glass surface treatment to enhance hydrophobicity, **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 34, n. 4, p. 1216-1222, Aug. 2006.

FANG, Z.; QIU, Y.; KUFFEL, E. Formation of hydrophobic coating on glass surface using atmospheric pressure non-thermal plasma in ambient air, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, n. 16, p. 2261-2266, july 2004.

FANG, Z.; QIU, Y.; LUO, Y. Surface modification of polytetrafluorethylene film using the atmospheric pressure glow discharge in air, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 23, p. 2930-2985, dec. 2003.

FOWKES, F.M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, p. 382-382, feb. 1962.

FRANCKE, K.P.; RUDOLPH, R.; MIESSNER, H. Design and operating characteristics of a simple reliable DBD reactor for use with atmospheric air, **Plasma Chemical and Plasma Processing**, vol. 23, n. 1, p. 47-57, mar. 2003.

LIU, C.Z.; WU, J.Q.; REN, L.Q.; TONG, J.; LI, J.Q.; CUI, N.; BROWN, N.M.D.; MEENAN, B.J. Comparative study on the effect of RF and DBD plasma treatment on PTFE surface modification, **Materials Chemistry and physics**, v. 85, n. 2-3, p. 340-346, june 2004.

KOGELSCHATZ, U. Atmospheric pressure plasma technology, **Plasma Physics and Controlled Fusion**, v. 46, n. 12B, p. B63-B75, nov. 2004.

MORENT, R.; DE GEYTER, N.; LEYS, C.; GENGEMBRE, L.; PAYEN, E. Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure, **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 18, p. 7847-7854, june 2007.

OWENS, D.K.; WENDT, R.C. Estimation of the surface free energy of polymers, **Journal of Applied Polymers Science**, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, may 1969.

PANDIYARAJ, K.N.; SELVARAJAN, V.; DESHMUKH, R.R.; 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. 4218-4226, may 2008.

PARK, W.J.; YOON, S.G.; JUNG, W.S.; YOON, D.H. Effect of dielectric barrier discharge on surface modification characteristics of polyimide film, **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9-11, p. 5017-5020, feb. 2007.

PONS, G.; MOREAU, E.; TOUCHARD, G. Asymmetric surface dielectric barrier discharge in air at atmospheric pressure: electrical properties and induced airflow characteristics, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 19, p. 3635-3642, oct. 2005.

SANTOS, D.C.R. **Efeitos da implantação iônica por imersão em plasmas em filmes de hidrocarbonetos polimerizados a plasma**. 2004. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

SIRA, M.; TRUNEC, D.; ST'ACHEL, P.; BURSIKOVÁ, V.; NAVRÁTIL, Z. Surface modification of polycarbonate in homogeneous atmospheric pressure discharge, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 1, p.1-7, dec. 2008.

WAGNER, H.E.; BRANDERBURG, R.; KOSLOV, K.V.; SONNENFELD, A.; MICHEL, P.; BEHNKE, J.F. The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment, **Vacuum**, v. 71, n. 3, p. 417-436, may 2003.

WANG, C.; HE, X. Effect of atmospheric pressure dielectric barrier discharge air plasma on electrode surface, **Applied Surface Science**, v. 253, n. 2, p. 926-929, nov. 2006.

WANG, C.; HE, X. Preparation of hydrophobic coating on glass surface by dielectric barrier discharge using a 16 kHz power supply, **Applied Surface Science**, v. 252, n. 23, p. 8348-8351, sep. 2006.

WOLKENHAUER, A.; AVRAMIDIS, G.; CAI, Y.; MILITZ, H.; VIÖL, W. Investigation of wood and timber surface modification by dielectric barrier discharge at atmospheric pressure, **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. S1, p. S470-S474, may 2007.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber Editora, 2005, 350 p.

WU, S. **Polymer Interface and Adhesion**. New York: Marcel Dekker Inc., 1982, 132 p.

XU, X. Dielectric barrier discharge – properties and applications, **Thin Solid Films**, v. 390, n. 1-2, p. 237-242, june 2001.

YANG, S.; YIN, H.; Two atmospheric pressure plasma source for polymer surface modification, **Plasma Chemical and Plasma Processing**, v. 27, n. 1, p. 23-33, feb. 2007.

YEHIA, A.; MIZUNO, A. Calculation of the electrical dissipated in silent discharge reactor, **Journal Physics**, v. 98, n. 043305, p. 1-7, aug. 2005.

APÊNDICE: Artigo aceito para publicação e trabalhos publicados em congressos

1. K.G. Kostov, A.L.R. Santos, R.Y. Honda, P.A.P. Nascente, M.E. Kayama, M.A. Algatti, R.P. Mota, *Treatment of PET and PU polymers by atmospheric pressure plasma generated in dielectric barrier discharge in air*, **Surface Coatings and Technology**, (2010), doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.008
2. A.L.R. Santos, K.G. Kostov, R.Y. Honda, P.A.P. Nascente, R.P. Mota, M.E. Kayama, M.A. Algatti, *Polymer treatment by an atmospheric pressure plasma source*, **10th International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition**, 2009, São José dos Campos, SP.
3. A.L.R. Santos, K.G. Kostov, R.Y. Honda, P.A.P. Nascente, M.E. Kayama, R.P. Mota, M.A. Algatti, *Polymer treatment by an dielectric barrier discharge at atmospheric pressure*, **XX Brazilian Meeting on Plasma Physics**, 2009, São Sebastião, SP.
4. A.L.R. Santos, K.G. Kostov, R.Y. Honda, R.P. Mota, M.E. Kayama, M.A. Algatti, *Modificação superficial de polímeros comerciais em descargas com barreira dielétrica a pressão atmosférica*, **XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência – CBRAVIC**, 2009, Campos do Jordão, SP.
5. A.L.R. Santos, K.G. Kostov, R.Y. Honda, R.P. Mota, M.E. Kayama, M.A. Algatti, *Modificação da superfície de polietileno tereftalato (PET) em descarga com barreira dielétrica a pressão atmosférica*, **XXIX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência – CBRAVIC**, 2008, Joinville, SC.