

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

RENATO CARVALHO RESENDE

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO DE  
COPOLIÉSTER TRATADO A PLASMA**

**SOROCABA**

**2017**

**RENATO CARVALHO RESENDE**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO DE  
COPOLIÉSTER TRATADO A PLASMA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho – Curso de Mestrado, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em ciência e engenharia de interfaces sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dra. Elidiane Cipriano Rangel.

**SOROCABA**

**2017**

Resende, Renato Carvalho.

Estudo das propriedades do elastômero termoplástico de copoliéster tratado a plasma / Renato Carvalho Resende, 2017  
130 f.


Orientadora: Elidiane Cipriano Rangel

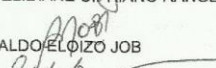
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru, 2017

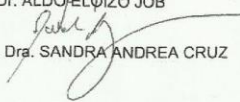
1. Elastômero termoplástico. 2. Tratamento à plasma. 3. IIIP. 4. TPE. 5. COPE. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE RENATO CARVALHO RESENDE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 06 dias do mês de março do ano de 2017, às 13:30 horas, no(a) Auditório do Câmpus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / ICTS/UNESP - Câmpus de Sorocaba, Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. SANDRA ANDREA CRUZ do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RENATO CARVALHO RESENDE, intitulada **Corrosão de elastômero termoplástico de copoliéster tratado a plasma**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Profª Drª ELIDIANE CIPRIANO RANGEL

  
Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB

  
Profa. Dra. SANDRA ANDREA CRUZ

A banca solicita a alteração do título da dissertação para:

"Estudo das propriedades do elastômero termoplástico de copoliéster tratado a plasma".

À minha esposa Fabiana, que me apoiou em todas as fases desse trabalho, emprestando sua boa vontade para ler o trabalho e ver se estava bom, me colocar contra a parede e dizer: Vamos lá! Força! Você consegue! Por tentar compartilhar o café e a Coca-Cola nos momentos que eu precisava ficar acordado, mesmo sabendo que não gosto muito de café. Por cuidar sozinha dos nossos três filhos por dezenas de vezes para que eu pudesse dedicar o tempo necessário para concluir todas as fases desse trabalho. Pelo amor e companheirismo que torna a vida cada dia mais bela e nos une cada dia mais.

Aos meus pequenos Giovanna, Vinícius e Otávio que subindo no meu colo me perguntavam: O que você está fazendo? Você também estuda na escola? Você vai ser professor? Posso apertar esses botões do computador? E com um sorriso deixavam o papai trabalhar e que incentivavam da maneira deles a execução desse trabalho e essa nova possibilidade de carreira.

À Deus pela vida e a Jesus pela salvação. Também pelas misericórdias que se renovam todas as manhãs trazendo paz ao coração e a força para continuar.

Esse trabalho é dedicado a vocês.

## AGRADECIMENTOS

À professora e orientadora Elidiane Cipriano Rangel, que forneceu tanto conhecimento, dedicação, tempo e paciência comigo. Pelo ótimo convívio e também por essa oportunidade acadêmica proporcionada.

Aos professores: Nilson Cristino da Cruz, Marystela Ferreira, Antonio Riul, Elidiane Cipriano Rangel pela ministração das matérias necessárias para minha formação e que são exemplos a seguir em uma futura jornada como professor.

Ao Rafael Parra Ribeiro, pelas análises feitas por Microscopia Eletrônica, Difração de Raios X e ajuda nas deconvoluções de XPS, além da amizade, comprometimento, apoio e suporte técnico em todos os equipamentos do LapTec, presença e apoio na banca de qualificação.

Ao amigo Laércio de Oliveira Figueiredo pela amizade, conhecimento e apoio nesse trabalho.

Ao Evandro Martin Lanzoni pelas microscopias de força atômica, pelo conhecimento e prontidão.

Ao Walter Ruggeri e Cristiane Aparecida da Silva pela ajuda com as Espectroscopias de Fotoelétrons de raios X.

À Jessica Gonçalves dos Santos e Jamille Ariel Silva Altheman pelas análises feitas por Microscopia Eletrônica e pela ajuda no LapTec.

À Tamires Araujo pela presença e apoio na banca de qualificação.

Ao Eduardo Prado pela aula do software Gwyddion.

Ao José Carlos de Oliveira pela amizade, ajuda e conhecimento compartilhado.

Aos membros da banca de qualificação: Marystela Ferreira e Jane Maria Faulstich de Paiva que colaboraram bastante com o refinamento desse trabalho.

Ao laboratório de nanotecnologia (LnNano) pelas Espectroscopias de Fotoelétrons de raios X e microscopia de força atômica.

Ao laboratório de plasmas tecnológicos (LapTec) pelo uso dos equipamentos de microscopia eletrônica, difração de raios X, goniômetro, perfilômetro, balança e reatores.

Ao Lawrence Berkeley National Laboratory na Califórnia e Joyce R. Araujo pelas Espectroscopias de Fotoelétrons de raios X.

Aos meus colegas de laboratório: Rita Rangel, Rosana Fernandes, Hudson Brisola, Michel Chaves, Arianna Sassaroli, Juliana Piraja, Amanda Maia, Janine Sanches, Telma Cardoso, Diego Rossi, Tamires Araújo, Sabrina Moretto Darbelo, Taís Mattiello Gonçalves, Lívia Sottovia, Abedin Talouki, Daniela Mascagani pelo conhecimento e pelas conversas.

*“Observei ainda e notei que debaixo do sol os velozes nem sempre vencem a corrida; os mais fortes nem sempre triunfam nas batalhas; os sábios nem sempre têm com o que se alimentar; nem a fortuna acompanha sempre os prudentes; nem os bem instruídos e inteligentes têm garantia de prestígio e honra; pois o tempo e o acaso afetam a todos indistintamente”.*

*(Eclesiastes 9:11 – Bíblia King James Atualizada)*

RESENDE, R. C. **Estudo das propriedades do elastômero termoplástico de copoliéster tratado a plasma** 2017. 130f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2017.

## RESUMO

Os elastômeros termoplásticos (TPE) têm sido bastante empregados em substituição às borrachas tradicionais, por terem custo reduzido de matéria prima, facilidade no processamento e serem recicláveis. Apresentam propriedades mecânicas semelhantes, porém quando utilizados em componentes de vedação apresentam limitada resistência à corrosão em água clorada. Assim, o desenvolvimento de tratamento superficial que não modifique as características originais, mas tornem o material mais resistente são desejáveis. Para tanto, este trabalho pretende desenvolver uma metodologia a plasma para melhorar esse quesito. O elastômero termoplástico de copoliéster (COPE) foi escolhido por ser o mais empregado em componentes de vedação. O tratamento a plasma de baixa pressão com hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) foi empregado visando tornar a superfície do COPE hidrofóbica através da incorporação de grupos fluorados. A implantação iônica por imersão em plasmas (IIP) de argônio foi utilizada para criar uma camada superficial mais coesa e entrelaçada, além da possibilidade de torná-la hidrofóbica após envelhecimento. Para o tratamento com  $\text{SF}_6$ , os parâmetros de excitação do plasma (12 Pa e 80 W) foram mantidos, variando-se o tempo do tratamento entre 2 e 180 minutos de modo a encontrar uma condição ótima para esse processo. Para a IIP de Ar os parâmetros de excitação do plasma (5 Pa e 60 min) foram mantidos e a potência da radiofrequência foi variada entre 10 e 150 W. A energia de superfície e ângulo de contato foram obtidos pelo método da gota séssil em um goniômetro automatizado. A morfologia da superfície foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram utilizadas para análises da composição química e estrutura molecular. Corrosão por plasma de  $\text{O}_2$  e imersão em água clorada foram utilizados para avaliar a resistência antes e após os tratamentos a plasma. Os resultados mostram que as amostras tratadas por 90, 120 e 180 minutos em plasmas de  $\text{SF}_6$  tornam-se hidrofóbica, mesmo após o envelhecimento, apresentando incorporação de flúor, alterando assim a composição química e morfológica da superfície do COPE. Melhorias substanciais foram observadas nessas amostras após os

ensaios de corrosão, indicando que um aumento na vida útil do material em situações reais de uso possam ter sido alcançadas. A IIP de Ar tornou as amostras inicialmente mais hidrofílicas do que a amostra como-recebida, porém após a ação do tempo, algumas amostras permaneceram hidrofóbicas enquanto outras amostras retornaram à condição inicial. Apesar da hidrofobicidade não ter sido alcançada em todas as amostras, alterações na rugosidade e na morfologia foram verificadas, principalmente nas amostras tratada com 100 W de potência do plasma, ocasionando em melhora na resistência do COPE à água clorada. Essa melhora na resistência é atribuída ao aumento da conectividade da estrutura pelo estabelecimento de reticulações geradas pelo processo de IIP, densificando o material tornando a permeação de íons da solução mais difícil.

**Palavras chave:** Elastômero Termoplástico, Tratamento a plasma, IIP, TPE e COPE.

RESENDE, R. C. **Study of the properties of polyester thermoplastic elastomer treated by plasma.** 2017. 130f. Dissertation (Master of Science in Material Science and Technology) – UNESP, Sorocaba, 2017.

## **ABSTRACT**

Thermoplastic elastomers have been widely used in substitution for conventional rubber, given that the feedstock is cheaper, easier to process and recyclable. Its mechanical properties are similar, but when applied to sealing components its resistance is limited due to the chlorine present in water, therefore, it is interesting to develop a surface treatment that do not alter the original characteristics, but make the material more robust. To achieve such result, we chose to submit the copolyester thermoplastic elastomer (COPE) to plasma. This material was naturally chosen, once it is widely used for sealing purposes in this specific industry. By using low pressure plasma with sulfur hexafluoride, we expect to alter COPEs surface by incorporating fluorine groups, thus making it hydrophobic. We also submitted the sample to a second treatment, by submersion to argon plasma, making the outer layer less defective and more entangled with aging, as observed in previous experiments. For SF<sub>6</sub> treatment, the exciting plasma parameters (12Pa and 80W) were kept and the treatment time was varied between 2 to 180 minutes in order to find the optimal treatment time. For Argon IIP, the plasma exciting parameters (5Pa and 60 min) were maintained, while the radio frequency variation was between 10 to 150W. Surface energy and contact angle were obtained by and automatic goniometer, through the sessile drop method. The surface's morphology was analyzed by electronic scanning microscope and atomic force microscopy. Dispersive energy spectroscopy and X-ray photoelectric spectroscopy were responsible for the chemical composition and molecular structure analyses the new surface's resistance was tested by O<sub>2</sub> plasma corrosion and immersed in chlorinated water. Results show the samples treated for 90,120 and 180 minutes in SF<sub>6</sub> plasma became hydrophobic, even after aging. The samples were substantially improved and its resistance prolonged its lifespan in conventional usage. Argon IIP made the surface more hydrophilic. However, after time part of the material restored its original characteristics. Although hydrophobic it was not achieved, the roughness and morphology alteration (especially when treated with 100W of plasma) improved COPE'S resistance. The results are explained by the increase in the

structure's ability to connect by the establishment of reticulate one generated by the IIP process, making the component denser and the ionic solution less permeable.

**Keywords:** Thermoplastic elastomer, Plasma treatment, PIII, TPE and COPE.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Morfologia esquemática da estrutura do COPE	6
Figura 2.2 – Ilustração da morfologia do TPO mostrando a fase elastomérica e a termoplástica.	7
Figura 2.3 – Representação esquemática da morfologia do TPV mostrando as fases elastomérica vulcanizada e a termoplástica contínua.	8
Figura 2.4 - Comparação de custo/performance do TPE.	9
Figura 2.5 – Estrutura química do elastômero termoplástico de copoliéster (COPE), onde m e n são as unidades repetitivas dos segmentos.	12
Figura 2.6 – Fabricantes de COPE presentes no mercado atual	12
Figura 2.7 – Lista dos contaminantes e impurezas mais frequentes presentes na água	14
Figura 2.8 - Elemento de vedação de COPE degradado em local onde a água apresentou presença de alto teor de oxigênio e cloro.	15
Figura 2.9 – Ilustração do processo de incorporação de espécies a plasma.	17
Figura 2.10 - Esquemática do processo de deposição ou polimerização à plasma.	18
Figura 2.11 – Ilustração do processo de ablação à plasma.	18
Figura 2.12 - Ilustração do processo de IIP.	20
Figura 3.1 – Esquema do ângulo de contato $\Theta$ entre uma gota líquida e uma superfície.	21
Figura 3.2 – Exemplificação de superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.	22
Figura 3.3 – Esquema ilustrando as forças que atuam em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.	22
Figura 3.4 – Esquema básico de funcionamento de um AFM.	25
Figura 3.5 – Ilustração listando o tipo de interação ponta-superfície em termos de suas distâncias.	26
Figura 3.6 – Força entre ponteira e amostra em função da distância.	27
Figura 3.7 – Esquema de perfil de linha superficial com representação do perfil média, h, x e L.	28
Figura 3.8 – Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura (MEV).	30

Figura 3.9 – Esquematização de um espectrômetro de energia dispersiva (EDS).	32
Figura 3.10 – Representação do princípio de funcionamento do XPS.	33
Figura 3.11 – Ilustração dos principais componentes de um equipamento de XPS.	34
Figura 4.1 – Esquema do aparato experimental utilizado no processamento do COPE.	38
Figura 4.2 - Ilustração esquemática do posicionamento e proteção das 6 amostras de cada série para serem submetidas ao processo de ablação à plasma.	42
Figura 4.3 – Micrografias das amostras como-recebida e das amostras degradadas em testes acelerados utilizando solução clorada.	44
Figura 5.1 - Ângulo de contato das amostras do COPE em função do tempo de tratamento.	46
Figura 5.2 - Energia de superfície total bem como suas componentes polar e dispersiva em função do tempo de tratamento.	47
Figura 5.3 - Ângulo de contato em função do tempo de tratamento. Resultados obtidos imediatamente após o tratamento e após diferentes tempos de envelhecimento em ar.	48
Figura 5.4 – Espectros de EDS das amostras como-recebida (a) bem como da amostra tratada por 15 minutos (b) em plasmas de SF <sub>6</sub> .	50
Figura 5.5 - Espectros de longa varredura obtidos por XPS para a amostra de COPE como-recebida (a) e para a tratada por 60 min (b) em plasmas de SF <sub>6</sub> .	53
Figura 5.6 – Porcentagem atômica de C, O, F, Si, S e N em função do tempo de exposição ao plasma.	54
Figura 5.7 - Espectros de alta resolução do C1s das amostras como-recebida e das tratadas em plasmas de SF <sub>6</sub> de acordo com o tempo de tratamento.	56
Figura 5.8 – Proporções atômicas das ligações determinadas pelos resultados de XPS.	58
Figura 5.9 – Estrutura química dos grupos.	59
Figura 5.10 – Representação da evolução da estrutura do COPE com o aumento do tempo de fluoração.	60

Figura 5.11 - Micrografias das amostras de COPE como-recebida e das tratadas em plasma de SF <sub>6</sub> por diferentes tempos	61
Figura 5.12 - Perfis topográficos obtidos por AFM (a) do COPE como-recebido e dos tratados em plasmas de SF <sub>6</sub> de acordo com diferentes tempos de tratamento.	64
Figura 5.13 – Imagens de contraste de fase obtidos por AFM do COPE tratado por 180 minutos no plasma de SF <sub>6</sub>	66
Figura 5.14 – Rugosidade média superficial do COPE em função do tempo de tratamento em plasmas de SF <sub>6</sub>	67
Figura 5.15 – Micrografias das amostras de COPE após corrosão em água clorada.	68
Figura 5.16 - Percentagem da área ocupada por defeitos gerados durante os testes de corrosão em função do tempo de tratamento das amostras.	71
Figura 5.17 - Redução percentual de massa em função do tempo de tratamento.	73
Figura 5.18 - Ângulo de contato em função da potência do sinal de radiofrequência de excitação do plasma.	75
Figura 5.19 – Energia de Superfície e Potencial de autopolarização	76
Figura 5.20 - Proporções atômicas de C e O nas amostras em função da potência da radiofrequência utilizada para excitar o plasma	79
Figura 5.21 – Ângulo de contato em função da potência do sinal de radiofrequência utilizado para excitação do plasma.	80
Figura 5.22 - Proporções atômicas de C e O nas amostras em função da potência de excitação do plasma, após 360 dias de envelhecimento em ar	82
Figura 5.23 - Espectros de alta resolução do C1s das amostras como-recebida e das tratadas em plasmas de diferentes potências	83
Figura 5.24 - Micrografias de elétrons secundários da amostra de COPE como-recebida bem como das expostas ao tratamento em plasmas de Ar com diferentes potências.	87
Figura 5.25 - Perfis topográficos obtidos por AFM do COPE como-recebido e do submetido ao processo de bombardeamento iônico em plasmas de argônio	90

Figura 5.26 – Imagens topográficas (esquerda) e de contraste de fase (direita) obtidas por AFM para as amostras submetidas ao processo de bombardeamento iônico em plasma de Ar com 10 e 75 W de potência	93
Figura 5.27 - Rugosidade média do COPE em função da potência do plasma de bombardeamento iônico	94
Figura 5.28 - Micrografias de elétrons secundários das amostras de COPE como recebida e das tratadas por IIP de Ar de acordo com a potência da radiofrequência	96
Figura 5.29 - Percentagem da área ocupada por defeitos gerados durante os testes de corrosão em função do tempo de tratamento das amostras.	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades dos TPEs de acordo com tipo utilizado.	10
Tabela 2.2 – Aplicações dos TPEs em relação ao tipo utilizado.	10
Tabela 2.3 - Propriedades do COPE em função dos segmentos utilizados.	13
Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados no tratamento em plasmas de SF <sub>6</sub> .	39
Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados no processo de IIP em plasmas de Ar.	39
Tabela 4.3 – Composição elementar do derivado de cloro marca hth derivada de dados de EDS.	43
Tabela 5.1 - Proporções atômicas detectadas nas amostras como-recebida e tratadas em plasmas de SF <sub>6</sub> em função do tempo de tratamento	51
Tabela 5.2 – Valores da energia de ligação de grupos que compõem o COPE	52
Tabela 5.3 - Proporções atômicas dos elementos presentes nas amostras tratadas por diferentes tempos em plasmas de SF <sub>6</sub> .	54
Tabela 5.4 – Composição elemental das amostras.	72
Tabela 5.5 - Proporções das áreas dos grupos C-C/C-H, C-O, C=O na área total do pico do C1s	85

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\mu\text{L}$	Microlitro
$\mu\text{m}$	Micrômetro
Å	Ângstrom
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
AFM	Microscópio de força atômica
Al	Alumínio
APTES	Aminopropiltriexsilano
Ar	Argônio
C	Carbono
CAE	Analizador constante de energia
CCD	Dispositivo de carga acoplada
Cl	Cloro
CMA	Analizador cilindro de espelho
COPE	Elastômero termoplástico de poliéster
cos	Cosseno
CPS	Contagem por segundo
d	Deslocamento do suporte
$E_b$	Energia de ligação dos elétrons
$E_c$	Energia cinética dos elétrons emitidos
$E_D$	Componente dispersiva
EDS	Espectrômetro de energia dispersiva de raios X
$E_P$	Componentes polar
EPDM	Borracha de Etileno-Propileno-Dieno
$E_T$	Energia de superfície total
eV	Elétron-volt
F	Força
GHz	Gigahertz

H	Hidrogênio
h	Altura média
h	Constante de Planck
h	Hora
HSA	Analisador de setor hemisférico
Hz	Hertz
IIP	Implantação iônica por imersão em plasma
IIR	Isobutileno-Isopreno
INC.	Incorporação
ISO	Organização Internacional para padronização
k	Constante da mola
KeV	Quilo elétron volt
Kg	Quilograma
L	Comprimento da varredura
L	Litro
Li	Lítio
m <sup>2</sup>	Metro quadrado
m <sup>3</sup>	Metros cúbicos
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MHz	Mega-hertz
mm	Milímetro
MPR	Borracha processável em fundido
NBR	Borracha Nitrílica
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
θ	Ângulo de contato
Pa	Pascal
PBT	Polibutileno tereftalato
PET	Poli (tereftalato de etileno)

$\pi e$	Pressão de espalhamento
PIIID	Implantação iônica por imersão em plasma e deposição
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PTMEG	Polibutilenotereftalato
PVC	Poli(cloreto de vinila)
$R_1$	Hemisfério interior
$R_2$	Hemisfério exterior
$R_a$	Rugosidade média
$R_q$	Rugosidade quadrática média
s	Segundos
SBC	Copolímero em bloco de estireno
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SEBS	Estireno-etileno-butileno-estireno
SEM	Microscópio eletrônico de varredura
$SF_6$	Hexafluoreto de enxofre
Si	Silício
$SO_2$	Dióxido de enxofre
$SO_3$	Trióxido de enxofre
TPA	Elastômero termoplástico de poliamidas
TPE	Elastômero termoplástico
TPE-E	Elastômero termoplástico de poliéster
TPO	Elastômero termoplástico poliolefínicos
TPS	Elastômero termoplástico poliestirênicos
TPSiV	Elastômero termoplástico de silicone vulcanizado
TPU	Elastômero termoplástico poliuretânico
TPV	Elastômero termoplástico de poliéterimidas
W	Watts
$W_a$	Trabalho de adesão

x	Posição dos picos
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X
$\gamma^d$	Interação dispersiva
$\gamma_{LV}$	Tensão interfacial líquido/vapor
$\gamma^P$	Interação Polar
$\gamma_{SL}$	Tensão interfacial sólido/líquido
$\gamma_{SV}$	Tensão interfacial sólido/vapor
Z	Número atômico
$\nu$	Frequência dos raios X
$\Phi$	Energia dissipada pelo elétron emitido

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	01
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	05
2.1. Elastômeros Termoplásticos .....	05
2.1.1. Copolímero em bloco .....	06
2.1.2. Blendas de elastômero e polímero .....	07
2.1.3. Ligas de elastômeros e polímeros dinamicamente vulcanizados.....	08
2.1.4. Propriedades dos elastômeros termoplásticos.....	09
2.2. O COPE .....	11
2.3. Água corrosiva e a degradação do COPE.....	13
2.4. Plasma.....	16
2.4.1. Tipos de plasma .....	17
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	20
3.1. Ângulo de contato – Molhabilidade e Energia de Superfície .....	20
3.2. Microscopia de Força Atômica - Topografia.....	24
3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	29
3.4. Espectroscopia de Fotoelétrons de raios X e de Energia Dispersiva .....	31
4. DETALHAMENTO EXPERIMENTAL .....	37
4.1. Preparação das amostras.....	37
4.2. Tratamentos a Plasma.....	37
4.3. Técnicas de Análise.....	40
4.3.1. Ângulo de contato .....	40
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e de Força Atômica .....	40
4.3.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva e de Fotoelétrons de Raios X.....	41
4.3.4. Ablação em Plasma de Oxigênio e Corrosão em Água Clorada .....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	45
5.1. Tratamento em plasmas de hexafluoreto de enxofre.....	45
5.1.1. Ângulo de contato e energia de superfície.....	45
5.1.2. Análise Composicional e de Estrutura Molecular.....	50
5.1.3. Morfologia e Topografia superficial .....	61
5.1.4. Morfologia e composição elementar após imersão em água clorada.....	68
5.1.5. Perda de massa em testes de ablação em plasmas de O <sub>2</sub> .....	72

5.1.6. Considerações finais.....	74
5.2. Implantação Iônica por Imersão em Plasmas de Argônio (IIP) .....	75
5.2.1. Propriedades termodinâmicas de superfície, composição química e estrutura molecular .....	75
5.2.2. Morfologia e topografia superficial .....	86
5.2.3. Degradação em solução clorada.....	95
5.2.4. Considerações finais.....	99
6. CONCLUSÃO .....	100
7. REFERÊNCIAS.....	101

## 1 INTRODUÇÃO

Um elastômero termoplástico é uma mistura de polímeros (*blend*) que exibe um carácter termoplástico e um comportamento elastomérico, sem que tenha ocorrido qualquer processo de reticulação durante a fabricação. Este processo é reversível e os produtos podem ser reprocessados e novamente moldados (CAETANO, 2010). Foram criados nos anos 60 a partir da necessidade de um material que associasse a flexibilidade dos elastômeros, a resistência dos polímeros e a processabilidade dos termoplásticos (AMIN; AMIN, 2011).

Os elastômeros termoplásticos conhecidos como TPEs, podem ser confeccionados pelos processos convencionais de um termoplástico tais como: moldagem por injeção, moldagem por sopro, extrusão, calandragem, rotomoldagem e moldagem por fusão (QUIRK; ZHUO, 2001). Todavia, a depender da composição química dos compostos empregados e de suas estruturas moleculares, são obtidos diferentes elastômeros termoplásticos, classificados como: poliestirênicos (TPS), poliolefínicos (TPO), poliéterimidas (TPV), poliuretanos (TPU), copoliésteres (COPE ou TPE-E) e poliamidas (TPA) (LEGGE; HOLDEN; SCHROEDER, 1987).

Os TPEs são fabricados com diversas durezas, processados em menor tempo e com menor consumo de energia que os elastômeros convencionais, permitindo ainda um melhor controle de qualidade (SABET, 1998). Tudo aliado ao fato de poderem ser mais facilmente reciclados. Estas características tornam os TPEs atrativos para uma série de aplicações práticas, como tubos, mangueiras, correias, fios, cabos, aplicações têxteis e médicas, vedações, embalagens e, ainda, na indústria aeroespacial.

No ramo das vedações, os TPEs são bastante utilizados por apresentarem o desempenho da borracha, com a vantagem de terem uma produção horária mais elevada e custo muito inferior. Nesses casos, os dispositivos de vedação são confeccionados a partir da categoria de copoliésteres, denominados TPE-Es ou COPEs (CREEMERS, 2001). O COPE é constituído por polibutilenotereftalato (PBT) de poliéster para o segmento rígido e politetrametilenoglicol (PTMEG) para o segmento flexível. Uma proporção elevada do composto flexível torna o COPE mais macio, enquanto o inverso torna-o mais rígido, com propriedades muito semelhantes ao PBT.

Apesar de todas as características convenientes, os COPEs são limitados pela pouca resistência química, em particular a baixa resistência à água com excesso de cloro e oxigênio (COVENEY, 2013). Como esse material é frequentemente empregado em componentes de vedação, em que a água do sistema de abastecimento tem constante contato com o dispositivo, o material apresenta degradação pela corrosão, perdendo suas propriedades elásticas, bem como a capacidade de vedação. Outro agravante é que a durabilidade do dispositivo depende da região onde o mesmo é aplicado. Sabe-se que fornecedores de água diferentes tratam seu sistema de modo distinto, incorporando diferentes proporções de cloro para desinfecção (TOMAZELA, 2014). A durabilidade do dispositivo de vedação é, assim, dependente da região onde este é utilizado.

A necessidade de promover alterações nas propriedades dos TPEs não se restringe a esta aplicação. Na literatura existem relatos de pesquisas realizadas com os TPEs para as mais diversas finalidades. Dentre alguns estudos, destaca-se o que propõe a adição de resíduos industriais de couro ou cinza do bagaço da cana de açúcar ao material (REIS, 2014), gerando um compósito com melhores propriedades físicas e químicas para a utilização na indústria de peças de automóveis, engrenagens, entre outros. A adição de resíduos visa à criação de um compósito com propriedades melhoradas e especialmente a minimização do impacto ambiental.

Alba-Elias *et al* (ALBA-ELIAS et al., 2013) demonstraram que o recobrimento do TPE com filmes à base de aminopropiltriétoxissilano (APTES) em plasmas de baixa pressão culminou na redução do coeficiente de atrito do TPE em relação à matéria prima sem o tratamento.

O tratamento em plasma de baixa pressão altera somente a região próxima da superfície, mantendo as propriedades de “*bulk*” inalteradas. Para aplicações em que as propriedades de superfície definem o desempenho do dispositivo, a mudança é mais interessante pelo consumo inferior de energia e pela preservação das propriedades de “*bulk*” que, muitas vezes, também são necessárias (RANGEL, et al., 2007).

Assim sendo, a metodologia de plasma torna-se uma alternativa viável quando se considera a melhora na resistência do COPE à água clorada. Ilustra bem a importância dessa técnica os resultados obtidos no estudo desenvolvido por Prestes *et al.* (PRESTES et al., 2015) em que se verificou que o PVC utilizado em tubulações de água perde parcialmente suas propriedades em função da reciclagem.

Tratamentos em plasmas de hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) foram bem-sucedidos, pois tornaram a superfície do material reciclado hidrofóbica e com resistência elétrica superior à do material virgem, sem perdas na resistência ao desgaste. Tais melhorias, interessantes quando se vislumbra a aplicação do PVC reciclado como revestimentos isolantes de fios elétricos, foram obtidas pela remoção de H e Cl da superfície e pela incorporação de flúor. Criou-se uma superfície híbrida que não pôde ser caracterizada como PVC nem como PTFE (Politetrafluoretileno), mas que mantém as propriedades de “*bulk*” do PVC inalteradas.

Ainda em relação ao PVC, foi demonstrado que o processo de bombardeamento iônico por imersão em plasma modifica a estrutura molecular e composição química deste material (BENTO et al, 2003) alterando suas propriedades físicas, químicas e de superfície. No estudo mencionado constatou-se que o bombardeamento iônico transfere energia para a superfície de forma a romper as ligações de Cl e H, ejetando tais grupos laterais e terminações de cadeia. Somente a perda de espécies de baixa massa molar, como o H, aumenta a coesividade da estrutura. Todavia, as ligações pendentes geradas nesse processo tendem a recombinar-se produzindo insaturações e reticulações que, além de aproximar os átomos, aumenta suas conectividades tornando-as mais rígidas, compactas e aumentando a dureza. A resistência química e térmica destes materiais aumenta como consequência.

Utilizando uma metodologia alternativa de bombardeamento iônico de baixa energia por imersão em plasmas de argônio (RANGEL, et al., 2011) foi demonstrada a possibilidade de tornar o PVC altamente hidrofóbico após envelhecimento, com ângulos de contato atingindo cerca de  $150^\circ$ . Tais alterações foram atribuídas à remoção de Cl e H da superfície e sua substituição por O. Muito embora oxigênio ao se ligar com C confira caráter hidrofílico ao polímero, a topografia gerada na superfície pelos tratamentos foi apontada como o principal responsável pela reduzida molhabilidade, superando o efeito causado pela incorporação de oxigênio. Portanto, procedimentos de bombardeamento iônico por imersão em plasmas, reconhecidos por proporcionarem alterações químicas e físicas nas superfícies poliméricas, poderão proporcionar uma camada superficial no COPE assim como a criada em outros estudos que seja reticulada e mais coesa que a do COPE e com reduzido coeficiente de atrito e molhabilidade que poderá aumentar a resistência do material ao ataque da água clorada.

Diante do exposto, este trabalho visa investigar os efeitos de tratamentos em plasmas de baixa pressão ( $\text{SF}_6$ ) e de implantação iônica por imersão em plasma (Ar) nas propriedades de superfície do COPE (composição química, estrutura molecular, microestrutura superficial, receptividade à água e energia de superfície) e, especialmente, na resistência do mesmo à água com excesso de cloro e ao ataque com oxigênio ativo.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Elastômeros Termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos, conhecidos na literatura como TPEs, são materiais que contemplam o comportamento elástico dos elastômeros com a processabilidade dos termoplásticos. Os TPEs vêm ganhando espaço na indústria por terem custo e tempo de produção inferiores aos dos elastômeros, além da facilidade de processamento, sendo, em diversos casos, utilizados como substitutos destes materiais. O TPE, diferentemente dos elastômeros, pode ser reciclado e reprocessado, associando vantagens econômica e ambiental. Todas estas características, juntamente com o bom desempenho e opções de processamento, fazem com que sua taxa de utilização venha aumentando a cada ano (KEAR, 2003).

A demanda global de TPEs aumenta cerca de cinco por cento ao ano e deve chegar a 6,7 milhões de toneladas em 2019 (FREEDONIA GROUP INC., 2015). Algumas desvantagens dos elastômeros termoplásticos frente aos elastômeros convencionais são a limitada quantidade de TPEs com baixa dureza (inferior a 50 Shore A), baixa resistência à temperaturas elevadas (DROBNY, 2007) e menor resistência à degradação quando exposto aos raios UV e também à oxidação. (VERMUNICHT; SOUTHWICK, 1998)

Os TPEs são formados por segmentos rígidos e flexíveis (ELLUL; TSOU; HU, 2004). A fase rígida pode ser formada por qualquer termoplástico rígido como, por exemplo, o poliestireno, polietileno ou polipropileno. A fase flexível é composta por um elastômero como, por exemplo, o poliisopreno, polibutadieno, poli (etileno-propileno), ou polidimetilsiloxano (HOLDEN, 2010). A variação de cada fase ou segmento determina a característica de desempenho de um TPE. Uma porção significativa da fase flexível contribui para o desempenho de elastômero. Por outro lado, uma maior porção da fase rígida confere características de uma termoplástico ao material. A natureza de dupla fase combinada com a química do polímero estabelece a capacidade de desempenho do TPE.

Os três tipos de TPEs mais utilizados são o copolímero em bloco, misturas de polímero e elastômero e as blendas de borracha e plástico dinamicamente vulcanizado (KEAR, 2003).

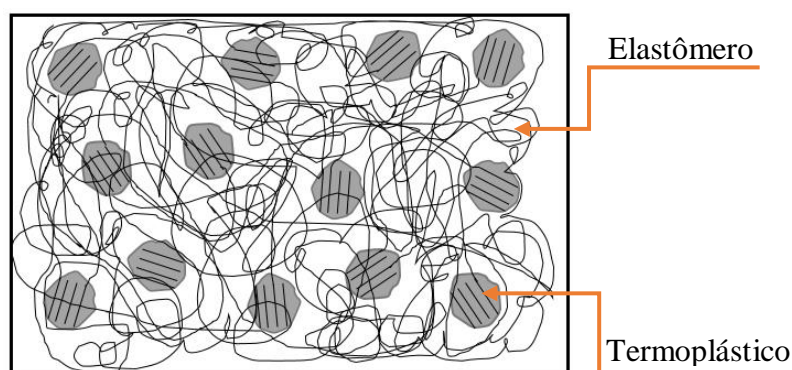
### 2.1.1 Copolímero em bloco

Os TPEs do grupo copolímeros em bloco são feitos através da preparação de moléculas do copolímero constituídos por uma estrutura multi-bloco ou tri-bloco. O bloco da extremidade cristaliza-se e, quando abaixo da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), une-se a outras moléculas de copolímero formando assim uma fase cristalina que atua como se fosse uma reticulação. Entre as extremidades cristalizadas existe um bloco flexível central que é amorfo e apresenta propriedades de elastômero à temperatura ambiente.

Os copolímeros em bloco são divididos em classes de acordo com sua composição química. Eles incluem os copolímeros em bloco de estireno (SBC), copoliésteres (COPE), poliuretanos termopelásticos (TPU) e as copoliamidas (COPA) (KEAR, 2003).

A Figura 2.1 ilustra a estrutura de um TPE de bloco copolímero com os segmentos elastoméricos e também os termoplásticos.

Figura 2.1 – Morfologia esquemática da estrutura do COPE.



Fonte: Adaptador de KEAR, 2003.

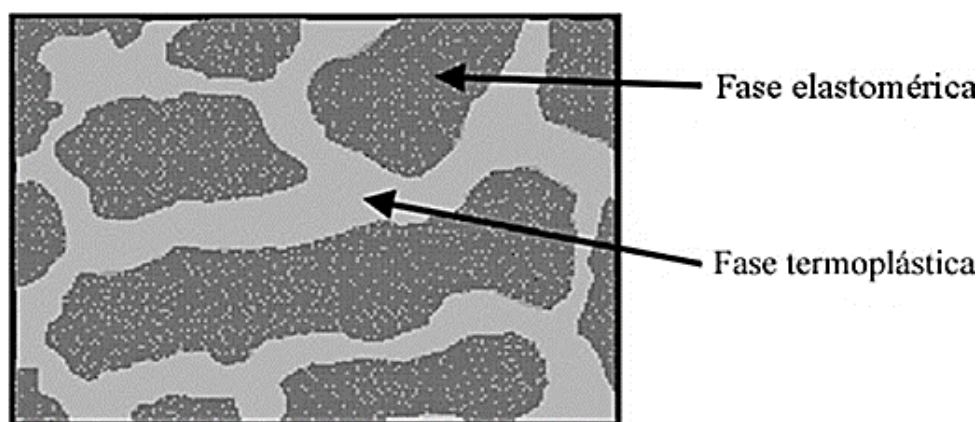
Os segmentos elastoméricos não cristalizam como o termoplástico, mas formam um contínuo domínio de cadeias de elastômero flexível. Estes são mantidos juntos pelos domínios cristalinos que têm as cadeias de polímeros bloqueados em conjunto numa estrutura cristalina. Dependendo da tensão que estes copolímeros são deformados, os blocos rígidos permanecem cristalinos e não se deformam. O domínio de elastômero flexível é facilmente deformado e fornece o comportamento elástico à estrutura. A recuperação destes materiais é boa, desde que os domínios não estejam deformados demais e as temperaturas estejam bem abaixo da temperatura de cristalização ( $T_c$ ), ocorre durante o resfriamento entre

a Temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que é uma fronteira caracterizada pela diminuição da energia do sistema, onde as mudanças se tornam mais lentas e as cadeias perdem sua flexibilidade até atingir um estado de “congelamento”, estado vítreo. Acima da  $T_m$ ; que é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. A energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando o estado para viscoso ou fundido. As cadeias de copolímero em bloco não estão travadas na posição, estando livres para fluir. Dentro da faixa de  $T_m$  de um copolímero em bloco, o mesmo será processado facilmente em qualquer equipamento típico de processamento termoplástico. Este comportamento é exibido por todos os tipos de copolímero em bloco.

### ***2.1.2 Blendas de elastômero e polímero***

Para obtenção deste tipo de TPE, os elastômeros e os polímeros precisam ter uma certa incompatibilidade para que as diferentes fases sejam formadas. A blenda de polipropileno (PP) com EPDM é a mais utilizada atualmente e também é conhecida como TPO. As duas fases são separadas, sendo a elastomérica, EPDM, parcialmente reticulada e a termoplástica contínua. (KEAR, 2003). A Figura 2.2 ilustra as duas fases presentes nos TPOs, sendo a elastomérica (escura) apresentada como partículas envoltas pelo segmento termoplástico (clara).

Figura 2.2 – Ilustração da morfologia do TPO mostrando a fase elastomérica e a termoplástica.



Fonte: Adaptado de KEAR, 2003.

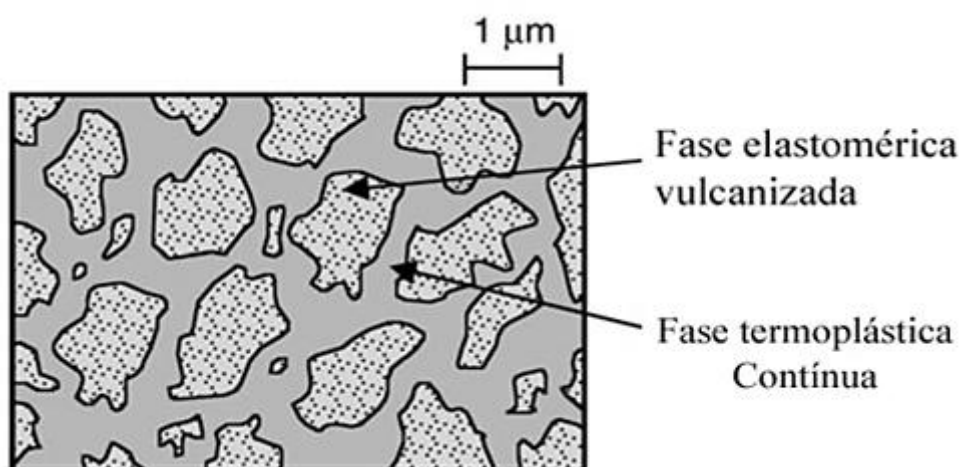
É importante salientar que a morfologia do TPO não é fixa. Sem reticulação completa, a fase elastomérica passa por coalescência ou ruptura durante o processamento em alto cisalhamento. As partículas de elastômero também podem mudar de forma livremente, permitindo ao TPO fluir livremente, resultando em boas características de processamento.

Outra blenda com utilização industrial é a formada pela mistura de borracha nitrílica (NBR) com PVC, que apresenta a fase elastomérica e a polimérica separadas. O baixo ponto de fusão do PVC limita o uso em altas temperaturas, porém como ambos compostos são incompatíveis com óleos e fluidos de hidrocarbonetos, a blenda representa uma mistura muito útil comercialmente.

### 2.1.3 *Blendas de elastômeros e termoplásticos vulcanizados*

As blendas formadas por um elastômero e um polímero, processados pela vulcanização dinâmica são também conhecidas como TPVs. As propriedades dos TPVs são muito semelhantes às dos elastômeros termofixos pois a fase elastomérica é completamente vulcanizada durante o processo. Blendas com propriedades físicas melhoradas são obtidas quando as partículas elastoméricas são de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , como ilustrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Representação esquemática da morfologia do TPV mostrando as fases elastomérica vulcanizada e a termoplástica contínua.



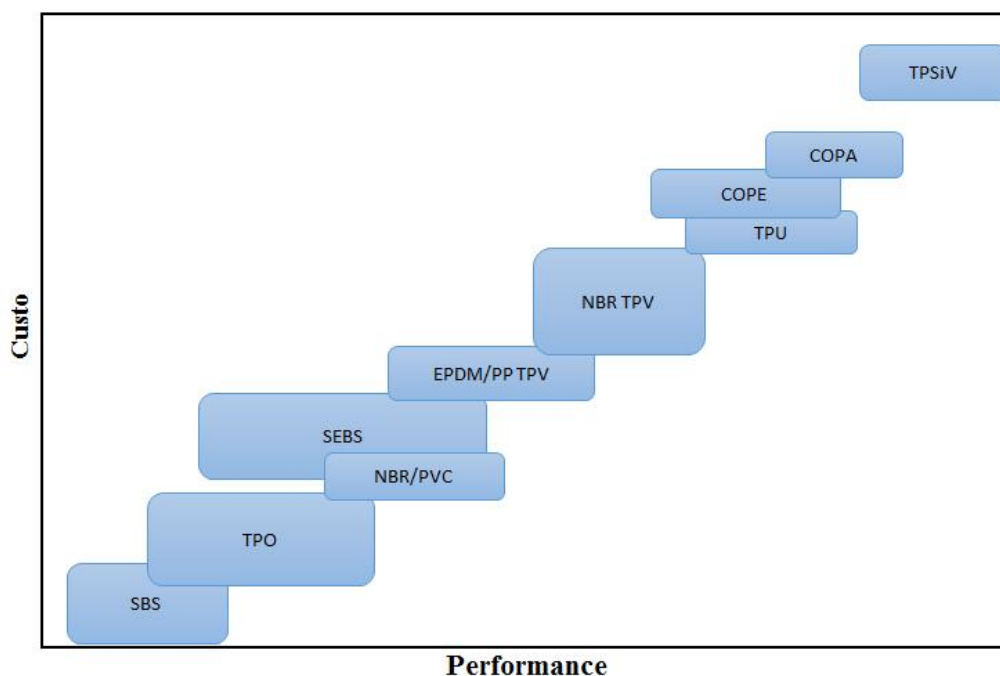
Fonte: Adaptado de KEAR, 2003.

Os TPVs podem ser obtidos a partir de uma grande variedade de misturas de elastômeros e termoplásticos. O mais comum é o composto por EPDM e PP, porém outras misturas são utilizadas. Dentre elas pode-se mencionar a composta de elastômeros de isobutileno-isopreno (IIR) e PP, de NBR e PP, PBT e PET e a mais recente que utiliza borracha de silicone e termoplástico, denominada TPSiV, que possui resistência à temperatura superior à dos TPVs baseados em PP. Outra característica interessante dos TPVs é a boa adesão a substratos metálicos, nylon e ABS quando preparado pelo processo de moldagem por injeção com dois estágios.

#### 2.1.4 Propriedades dos elastômeros termoplásticos

Uma das principais propriedades é a elasticidade, porém outras propriedades podem ser alcançadas, dependendo o TPE utilizado. A relação custo/desempenho pode ser utilizada para comparação dos requisitos de engenharia quando a decisão sobre um ou outro tipo de TPE pode ser utilizado. A Figura 2.4 relaciona esses dois índices.

Figura 2.4 - Comparação de custo/performance do TPE.



Fonte: Adaptado de KEAR, 2003.

Algumas propriedades dos elastômeros termoplásticos são exibidas na Tabela 2.1 e através dela podem ser comparadas visando diferentes tipos de aplicação.

Tabela 2.1 – Propriedades dos TPEs de acordo com sua classificação. A letra G indica material padrão, F somente algumas famílias e S produtos específicos que podem apresentar as propriedades citadas.

	SBS	SEBS	TPO	TPV	TPU	COPE	COPA
Vedação	G	G	G	G	G	G	G
Fricção	G	G	G	G	F		
Baixa densidade	G	G	G	G	G	G	G
Transparência	S	S	S		F		
Translucidez	F	S	S	S	F		
Superfície pegajosa	G	G	G		F		
Superfície seca				G	F	G	G
Resistência à abrasão				G	G	G	G
Adesão	G	G		S	G	G	G
Resistência ao Ozônio		G	G	G	G	G	G
Temperatura elevada de utilização				G	G	G	G
Resistência à solv entes				G	G	G	G
Resistência à detergentes	G	G	G	G	G	G	G
Resistência à óleo e graxa				F	G	G	G
Alta resistência elétrica	G	G	G	G			
Retardante de chama	S	S		S			
Alto estiramento	G	G	G	G	F		
Alta resistência			F	F	G	G	G
Uso em microondas				G	G	G	
Flexão dinâmica				G	G	G	

Fonte: Adaptado de KEAR, 2003.

A vasta gama de misturas juntamente com as variadas propriedades faz com que o TPE tenha diversas aplicações, como pode ser observado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Aplicações dos TPEs em relação ao tipo utilizado.

TIPO	APLICAÇÃO
SBS	Cola quente, adesivos sensíveis à pressão, modificador de asfalto, modificador de polímero, solas de sapato, Cabos de utilidades domésticas, Cabo de escova de dentes, cosméticos e artigos esportivos
TPO	Para-choques de automóveis, guarnição de painéis automotivos, revestimento de fio elétrico, guarnição de suspensão e artigos esportivos
TPV	Vedantes sob o capô, vedantes de espuma, guarnição de suspensão, guarnição de direção, bucha de suspensão, vedantes médicos, cabos de utilidades domésticas, juntas de dilatação, para-choques, vedantes de irrigação, de isolamento de cabos e revestimento.

TPU	Adesivos, cola quente, filmes respiráveis e tecido, tecido revestido, vestuário médico, luvas médicas, juntas de vedação, tampas hidráulicas, mangueira em espiral, isolamento de fio elétrico, juntas, retentores, correias, etiquetas de identificação, botas de esqui, solas de sapato, chuteiras, sapatos esportivos, tubo corrugado, conectores de cabo e tampas de cabos.
COPE	Guarnição de homocinética, encamisamento de cabos em espiral, juntas, molduras de fechaduras, vedações para alta temperatura, engrenagens, diafragma de bombas, tubos, guarda pó para componentes de direção, retentores de óleo e gás, dobradiças, conectores elétricos, tubulação do sistema de freio, placas acústicas, artigos esportivos, tapetes e vedantes hidráulicos.
TPSiV	Vedantes e juntas para alta temperatura, mangueiras industriais, cabos, tubulações industriais, vedante de capô, vestuário esportivo, móveis, revestimento para tubulação do sistema de frenagem, revestimento para tubulação de combustível e pulseiras para relógios.

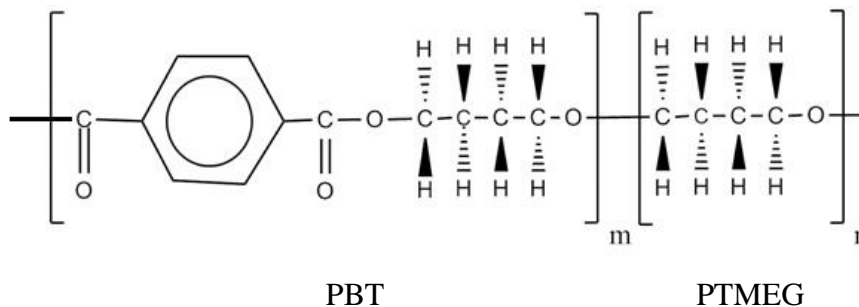
Fonte: Adaptado de KEAR, 2003.

O foco do presente trabalho foi o TPE de copolímero em bloco de copoliéster, COPE, que apesar de ser amplamente utilizado como vedantes, apresentam baixa resistência ao ataque químico em água com excesso de cloro e oxigênio.

## 2.2 O COPE

Os elastômeros termoplásticos de copoliéster são chamados de TPE-Es ou COPEs. Surgiram há mais de 30 anos, sendo desenvolvidos e comercializados primeiramente pela Du Pont<sup>®</sup>, que denominou seu produto de Hytrel. A estrutura típica do COPE é mostrada na Figura 2.5.

Figura 2.5- Estrutura química do elastômero termoplástico de copoliéster (COPE), onde m e n são as unidades repetitivas dos segmentos.



Fonte: Adaptado de KEAR, 2003.

A Figura 2.6 lista os principais fabricantes de COPE presentes no mercado (VISIONGAIN, 2013).

Figura 2.6 - Fabricantes de COPE presentes no mercado atual.



Fonte: Adaptado de VISIONGAIN, 2013.

Os segmentos de mercado mais importantes para o material são o automotivo, construção civil, materiais médicos hospitalares, elétrico, hidráulico e calçadista (CREMERS, 2001; VISIONGAIN, 2013). É comercializado na forma de grânulos normalmente com durezas acima de 70 Shore A.

A unidade estrutural do COPE é  $(A-B)_n$ , onde A é a parte rígida (segmento termoplástico) e B é a parte flexível (segmento elastomérico). Variando-se a proporção de

A e B, as propriedades do COPE podem ser alteradas. A Tabela 2.3 exibe as propriedades do COPE que podem ser destacadas de acordo com a concentração de A e B.

Tabela 2.3 - Propriedades do COPE variada em função dos segmentos utilizados.

<b>Propriedades do COPE x Concentração A e B</b>	
<b>Maior concentração de A</b>	<b>Maior concentração de B</b>
Resistência à Oxidação	Fadiga por flexão
Resistência Química/ Óleos	Resistência em baixas temperaturas
Resistência Mecânica	Resistência ao Impacto
Resistência UV/ Ozônio	Resistência à hidrólise

Fonte: Adaptado de CREEMERS, 2001.

O COPE pode apresentar características diferentes de acordo com a estrutura desenvolvida pelos fabricantes. As diferentes formulações oferecidas pelos fabricantes podem trazer diversidade em propriedades como viscosidade e dureza, bem como proporcionar outras alterações através do uso de aditivos (retardadores de chama, resistência ultravioleta, carga mineral, estabilizador de calor, etc.), e até reforços com fibra. Todas essas alterações no COPE geram uma gama de versões, utilizadas de acordo com o produto onde serão empregados e também das características necessárias. Existe uma norma que trata da preparação, acondicionamento e também determinação das propriedades do COPE, a saber, a ISO 14910-2.

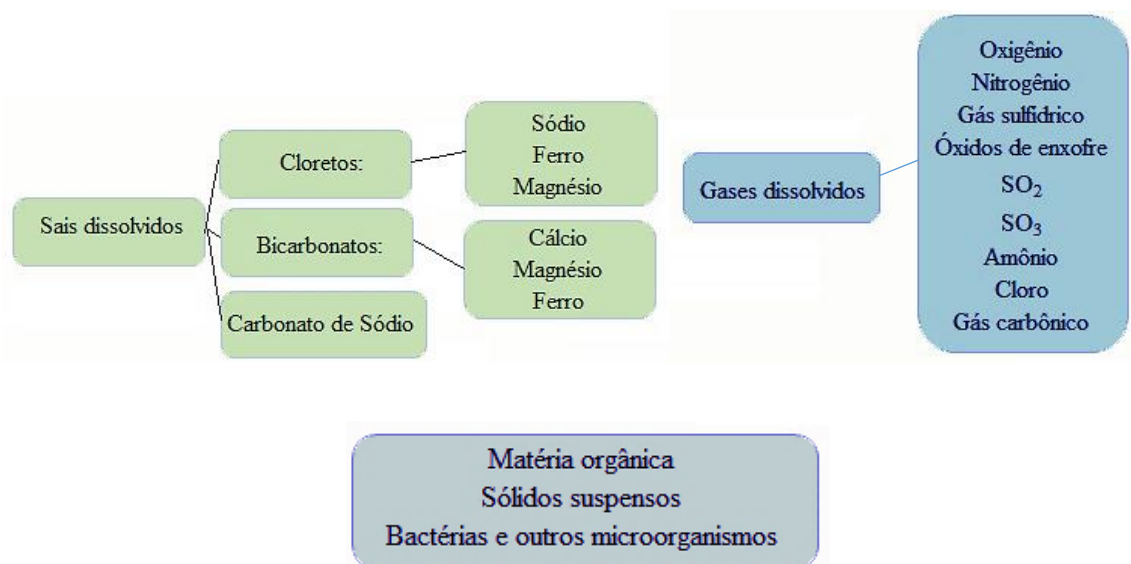
### **2.3 Água Corrosiva e a degradação do COPE**

A portaria 2914 do ministério da saúde estabelece as condições da água que se destina ao consumo humano proveniente de sistemas ou soluções alternativas de abastecimento de água (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011) por meio de padrões pré-estabelecidos (microbiológicos, turbidez, ph, presença de substâncias químicas) além dos métodos de desinfecção apropriados. Mesmo existindo esse tipo de norma de controle para a água de

abastecimento (fornecida por uma companhia de saneamento), nem sempre ela é observada. A ausência de controle foi constatada, por exemplo, na ocasião da coleta do volume morto de represas em razão da crise hídrica do Estado de São Paulo (TOMAZELA, 2014). A fornecedora de água utilizou uma proporção 500% maior de cloro do que o habitual, em virtude da alta concentração de poluentes e a baixa oxigenação da água coletada emergencialmente (TOMAZELA, 2014).

Existem também outras formas de obtenção de água, que não provêm do sistema de abastecimento, como por exemplo, água de poços artesianos, de chuva e também a de reuso. Para as duas últimas não existem normas estabelecidas, muito embora elas sejam frequentemente utilizadas. Nestes casos, a água apresenta várias substâncias dissolvidas ou em suspensão como ácidos, sais, bases e gases dissolvidos, material em suspensão e microrganismos. As impurezas são responsáveis pela corrosão dos materiais que estão em contato com o líquido (GENTIL 1996; MACEDO, 2007). A Figura 2.7 lista os mais frequentes contaminantes e impurezas presentes na água.

Figura 2.7- Lista dos contaminantes e impurezas mais frequentemente presentes na água.

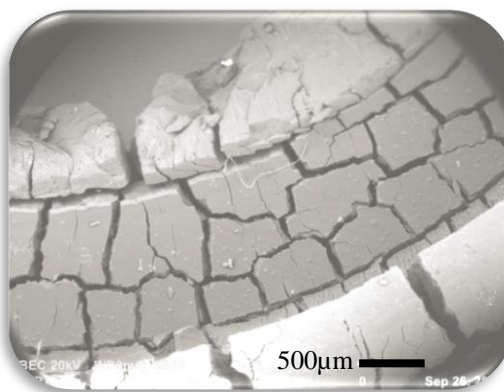


Fonte: Adaptado de GENTIL, 1996.

Nesse trabalho foi estudada a degradação do COPE em água com alto teor de cloro, fator comumente associado à degradação de componentes de vedação (GENTIL, 1996).

Também foi estudado, em plasmas de O<sub>2</sub>, se o COPE apresenta perda de massa por corrosão nesse processo. A Figura 2.8 exibe a micrografia de um componente de vedação degradado em um local em que a análise da água detectou a presença de alto teor de oxigênio e cloro.

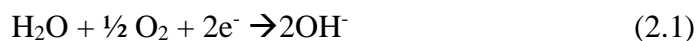
Figura 2.8 - Elemento de vedação de COPE degradado em local onde a água apresentou alto teor de oxigênio e cloro.



Fonte: O autor (2014).

Analisando a água do local em que se encontrava o elemento de vedação, encontrou-se uma proporção de cloro 100% maior do que o máximo permitido pela portaria 2914 enquanto a proporção de oxigênio encontrada foi 700% acima do padrão.

A presença de oxigênio na água acelera o processo corrosivo, promovendo a redução na área catódica, conforme representado na Equação 2.1:



A presença de cloro redonda no aumento do teor de cloreto e na diminuição do pH, colaborando para a degradação dos materiais. No caso citado acima, os dois elementos foram encontrados em proporções superiores ao padronizado, gerando uma degradação acelerada no COPE. O componente submetido a tais condições apresentou degradação em dois meses, enquanto em condições normais seu desgaste ocorre no período de 5 a 10 anos, dependendo das condições de uso.

Com a dificuldade crescente de acesso à água potável, situações como a descrita tornam-se corriqueiras, sendo relevante o desenvolvimento de materiais mais resistentes

com barreiras de proteção contra a corrosão. Eis a pertinência desse trabalho, que por meio dos tratamentos propostos, busca gerar essa barreira sem alterar as propriedades necessárias para o seu funcionamento.

## 2.4 Plasma

O plasma, também conhecido como o quarto estado da matéria, é definido como um gás ionizado passível de conduzir corrente elétrica. De acordo com tal definição qualquer sistema em que a concentração de íons seja maior que a encontrada no estado gasoso pode ser caracterizado como plasma, não sendo necessário que o mesmo seja quente. Quando fracamente ionizado, contém espécies neutras, tais como átomos, moléculas e radicais livres (CHABERT; BRAITHWAITE, 2011) coexistindo com espécies carregadas e por isto são chamados de plasmas frios ou de baixa temperatura. Geralmente o plasma é eletricamente neutro, ou seja, a densidade das partículas carregadas positivamente é igual à densidade das partículas de carga negativa. Em laboratórios, uma forma simples e controlada de se gerar plasmas é pela aplicação de campos elétricos a gases, usando fontes de tensão contínua ou alternada de frequências variadas (Hz até GHz). A pressão do gás utilizado varia de uma fração de um Pascal até a pressão atmosférica ( $10^5$  Pa).

Nos plasmas excitados por campos elétricos, elétrons primários presentes no estado gasoso são acelerados por ação do campo, adquirindo energia cinética. Colisões inelásticas entre os elétrons energéticos e espécies neutras do gás podem fornecer energia suficiente para os processos de ionização, excitação e fragmentação de moléculas gerando mais elétrons, íons, espécies em estado excitados e radicais livres. O aumento na concentração de íons promove o sistema para o estado de plasma, enquanto as espécies em estados excitados, que não contribuem diretamente para a ionização, explicam a luminescência característica do plasma quando retornam para o estado fundamental com emissão de fótons (YASUDA, 2005). Por este motivo, plasmas também são conhecidos como plasmas de descargas luminescentes.

A tecnologia de processamento à plasma é muito utilizada na indústria, especialmente para tratamento superficial de componentes automotivos, aeroespaciais e biomédicos. Apresenta vantagens ambientais por meio da redução de líquidos tóxicos e na

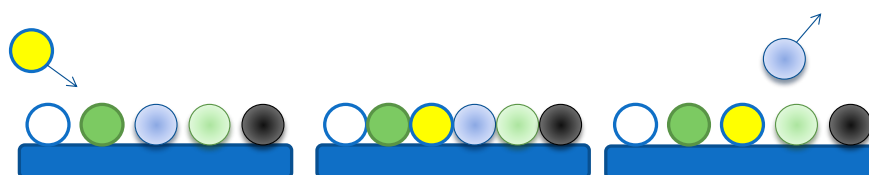
engenharia pela compatibilidade com a nanoescala de fabricação. Hoje em dia muitos componentes eletrônicos dependem da tecnologia a plasma, sem os quais não seria possível fabricá-los, o que demonstra a importância dessa metodologia.

#### 2.4.1 Tipos de Plasma

A modificação da superfície de um material à plasma é uma maneira extremamente útil de torná-lo funcional, sendo possível o controle de suas propriedades superficiais sem que o material como um todo seja alterado. Para isso existem diversos tipos de processos à plasma, tais quais o tratamento superficial à plasma, polimerização à plasma, ablação à plasma, implantação iônica (CHU et al., 2002).

A escolha do gás a ser utilizado na geração do plasma determina o processo obtido. Quando utilizados gases reativos, ou seja, não polimerizáveis, como o nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono, hexafluoreto de enxofre, sulfeto de carbonila, sulfeto de hidrogênio, dióxido de enxofre ou a combinação de algum destes, ocorre apenas um tratamento superficial no material. Espécies energéticas do plasma interagem com a superfície criando sítios ativos ou radicais livres que podem se rearranjar entre si ou reagir quimicamente com espécies da atmosfera que envolve esta superfície (RANGEL; GADIOLI; CRUZ, 2004), como ilustrado na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Ilustração do processo de incorporação de espécies a plasma.

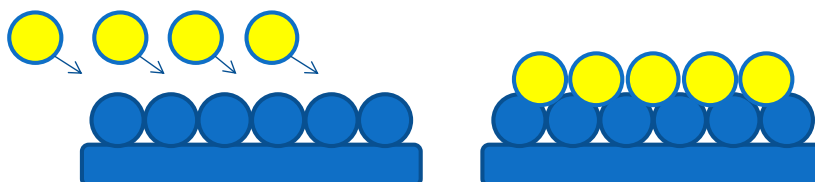


Fonte: Adaptado de CRUZ, 2014.

Quando são utilizados gases orgânicos ou sua mistura com gases reativos e nobres, ocorre a formação de camadas na superfície do material. Espécies reativas, geradas pela colisão de elétrons e íons com átomos e moléculas do gás, se recombinam entre si e com as superfícies expostas ao plasma originando um material sólido, que se deposita nas

superfícies próximas ou em contato com a descarga (INAGAKI, 1996). A esse processo dá-se o nome de polimerização à plasma, que também pode ser chamada de deposição à plasma, esquematizado na Figura 2.10.

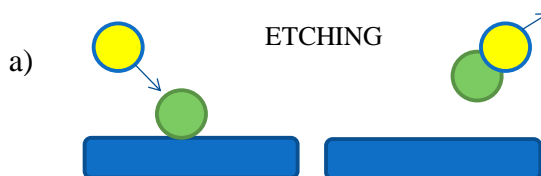
Figura 2.10 – Esquemática do processo de deposição ou polimerização à plasma.

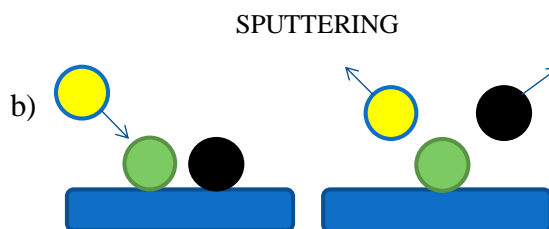


Fonte: Adaptado de CRUZ, 2014.

A ablação a plasma ocorre quando há remoção de material da superfície exposta ao plasma. Quando dominado por processos químicos o processo recebe o nome de *etching* enquanto aquele em que processos físicos são mais importantes recebe a denominação de *sputtering*. O processo de *etching* ocorre quando espécies reativas do plasma têm afinidade com espécies da superfície gerando compostos voláteis (GRILL, 1993) que são emitidos da superfície. O processo de *sputtering* se dá quando íons pesados e rápidos colidem com a superfície do material, transferindo energia para romper ligações químicas, ejetando átomos para a fase plasma. Muito embora em escala atômica, a remoção de material pode assumir proporções significativas alterando composição e microestrutura superficial do sólido. Os dois processos são ilustrados através das Figuras 2.11a e 2.11b.

Figura 2.11 – Ilustração do processo de ablação à plasma pelo (a) *etching* e pelo (b) *sputtering*.





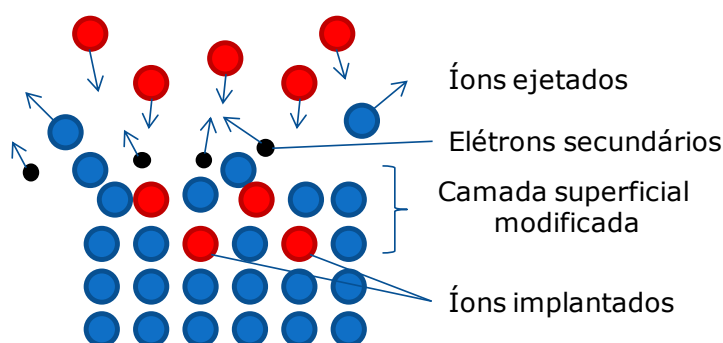
Fonte: Adaptado de CRUZ, 2014.

Por outro lado, a implantação iônica ou bombardeamento iônico é um processo em que íons são implantados na região próxima da superfície de um material alvo. Neste processo, normalmente conduzido em implantadores iônicos, os íons são gerados em um plasma e são extraídos formando um feixe monoatômico e monoenergético que é direcionado para a superfície de sólido pela aplicação de um potencial de dezenas até centenas de quilovolts. A incorporação de elementos de forma controlada na estrutura, conhecida como processo de *doping*, altera não somente a composição como também a estrutura do material, fato de grande interesse para a indústria microeletrônica. Quando este é o objetivo do processo ele é chamado de *Implantação Iônica*. Todavia, o processo de desaceleração de íons na estrutura transfere energia por colisões com elétrons e núcleos, produzindo excitações, ionizações, fragmentação de ligações e deslocamento de núcleos de suas posições originais. Todos estes fenômenos alteram a estrutura e composição química da região atingida pelos íons, assim como, suas propriedades (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Neste caso o processo é conhecido como bombardeamento iônico. O processo conduzido com feixe apresenta desvantagens, pois como o feixe de íons tem dimensões reduzidas, ele precisa ser varrido para que o processo seja promovido de forma homogênea sobre toda a superfície. A manipulação do feixe, através de lentes eletrostáticas, tão bem como da peça, quando a mesma é tridimensional, tornam o custo do processo inviável para uma série de aplicações.

Um processo alternativo de implantação iônica mais simples e de custo menor é a implantação iônica por imersão em plasma. Neste, o alvo é imerso no ambiente do plasma e os íons positivos ali presentes são acelerados para o material por meio da aplicação de pulsos negativos de alta tensão na amostra (CONRAD, 2000). Essa técnica é muito utilizada em aplicações metalúrgicas (CONRAD, et al., 1990) como também na produção de semicondutores (CHEUNG, 1996). Uma grande vantagem no processo por imersão em plasma é a possibilidade de implantação de íons simultaneamente em toda a superfície do

material, mesmo que ela tenha geometria complexa e tamanho variado (ZENG et al., 1998). Isto reduz o tempo de processamento e dispensa a necessidade de um sistema de manipulação da amostra. A Figura 2.12 demonstra esse processo.

Figura 2.12 – Ilustração do processo de implantação iônica por imersão em plasma (IIP).



Fonte: Adaptado de CRUZ, 2014.

Neste trabalho foram utilizados os processos de tratamento em plasmas de gases reativos ( $\text{SF}_6$ ) bem como de bombardeamento iônico por imersão em plasma (Argônio) visando alterar as propriedades de superfície do COPE e então melhorar seu desempenho diante de ambientes quimicamente agressivos.

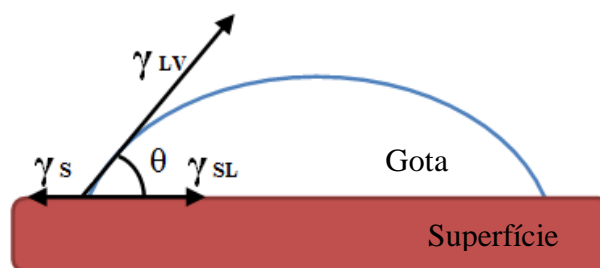
### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 Ângulo de Contato – Molhabilidade e Energia de Superfície

Essa técnica se mostra importante para análise da molhabilidade das amostras do COPE, uma vez que o espalhamento, penetração ou escoamento do fluido em contato com a superfície poderá ser verificada. Além de identificar previamente a superfície da amostra como-recebida, pode-se analisar as tratadas, onde o aumento do ângulo de contato, ou seja, a diminuição da molhabilidade poderá diminuir substancialmente a degradação do COPE em contato com a água clorada.

A receptividade de uma superfície a um fluido depende essencialmente da tensão superficial. Para quantificar tal propriedade usa-se normalmente a técnica da gota séssil que define o ângulo de contato ( $\theta$ ), definido como o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o mesmo se encontra depositado (SHAW, 1992), conforme esquema mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema do ângulo de contato entre uma gota líquida e uma superfície.  $\gamma_S$  e  $\gamma_{LV}$  são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente;  $\gamma_{SL}$  é a energia da interface sólido – líquido.



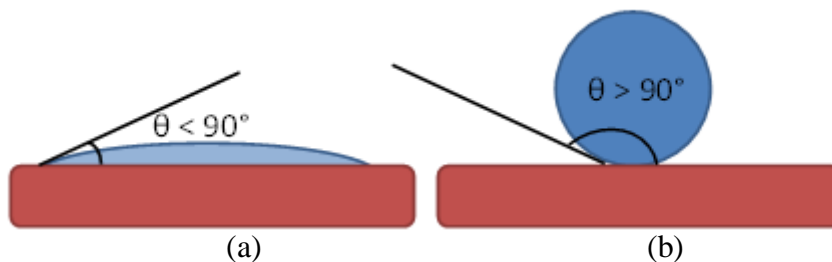
Fonte: Adaptação de ADAMSOM; GAST, 1997.

A molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre este sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor (ADAMSOM; GAST, 1997). Assim,  $\theta$  representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade.

Quando uma gota é depositada na superfície do sólido e se espalha, trata-se de indicativo de que esse sólido é receptivo àquele líquido. Por outro lado, a formação de gota esférica revela que o sólido não atrai o líquido. A relação de receptividade de uma gota de um líquido com tensão superficial conhecida e uma superfície sólida é estabelecida entre as forças adesivas e as forças coesivas do líquido. As forças adesivas fazem a gota se espalhar pela superfície e as forças coesivas tendem a contrair a gota em uma esfera, como uma mínima superfície de contato (SHAW, 1992).

Quando se utiliza a água como composto de prova e o ângulo de contato medido é menor que  $90^\circ$ , a superfície é definida como hidrofílica. Quando superior, a superfície é considerada hidrofóbica. A Figura 3.2 ilustra uma superfície hidrofílica (a) e outra hidrofóbica (b).

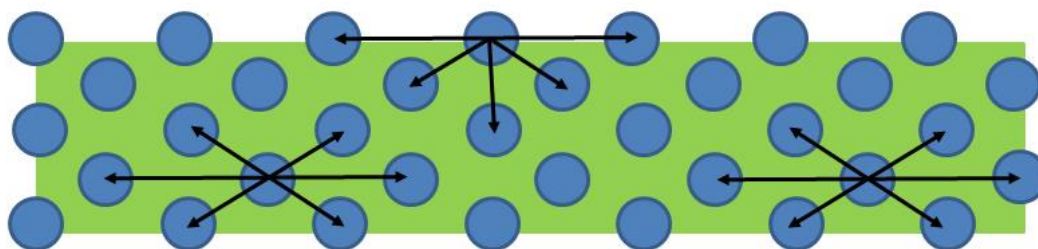
Figura 3.2 - Exemplificação da geometria de gotas em superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.



Fonte: Adaptação de ADAMSOM; GAST, 1997

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas), que agem em todas as direções, estejam em equilíbrio (SILVERSTEIN, 1993). Por outro lado, as partículas na superfície do líquido experimentam apenas forças dirigidas para dentro do mesmo, como ilustra a Figura 3.3.

Figura 3.3 – Esquema ilustrando as forças que atuam em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.



Fonte: Adaptado de RANGEL, 2009.

A diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material é o que se denomina energia de superfície ou tensão superficial.

Rigorosamente falando,  $\gamma_s$  como apresentado na Figura 3.1 é a energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo. A diferença é denominada pressão de

espalhamento  $\pi e$  ( $\pi e = \gamma_s - \gamma_{sv}$ , onde  $\gamma_{sv}$  seria a energia de superfície do sólido em equilíbrio com um vapor). Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto,  $\gamma_{sv} = \gamma_s$ , representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer (RANGEL, 2009).

Através da equação de Young (ADAMSOM; GAST, 1997), uma gota em equilíbrio com a superfície sólida, admite:

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

Considerando o trabalho de adesão,  $W_a$ , entre um sólido e um líquido pode-se utilizar a equação de Dupré (MOUNTON, 2006):

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (3.2)$$

Combinando as equações (3.1) e (3.2) tem-se a equação 3.3, conhecida com equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV}(\cos\theta + 1) \quad (3.3)$$

A equação (3.3) relaciona duas grandezas que podem ser facilmente mensuráveis como,  $\theta$  e a tensão superficial do líquido  $\gamma_{LV}$ .

Fowkes (FOWKES, 1964), propôs que a energia de superfície pode ser escrita como a soma de contribuições de interações dispersivas  $\gamma^d$  e polares  $\gamma^p$ , onde d refere-se aos componentes de dispersão e p aos componentes polares. Numa situação onde apenas as interações dispersivas são importantes através da interface, o trabalho de adesão  $W_a$  é expresso pela média geométrica das energias específicas dispersivas:

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{LV}^d} \quad (3.4)$$

A equação (3.4) fornece um método de estimar o valor de  $\gamma_s^d$  a partir de uma única medida do ângulo de contato, onde apenas as forças dispersivas estão envolvidas, como por exemplo, é o caso dos hidrocarbonetos líquidos (MILLING, 1999).

Owens, Wendt (OWENS; WENDT, 1969) e Kaelble (KAELBLE, 1970) sugeriram que a energia de superfície consiste na contribuição devida às forças de dispersão mais aquelas devidas aos efeitos polares, e que pode atuar através da interface com a mesma regra de média geométrica, como é válido para as forças de dispersão.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p} \quad (3.5)$$

Wu (WU, 1971) propôs uma equação baseando-se na média harmônica, que pode ser aplicada entre dois polímeros ou entre um polímero e um líquido qualquer (WU, 1980).

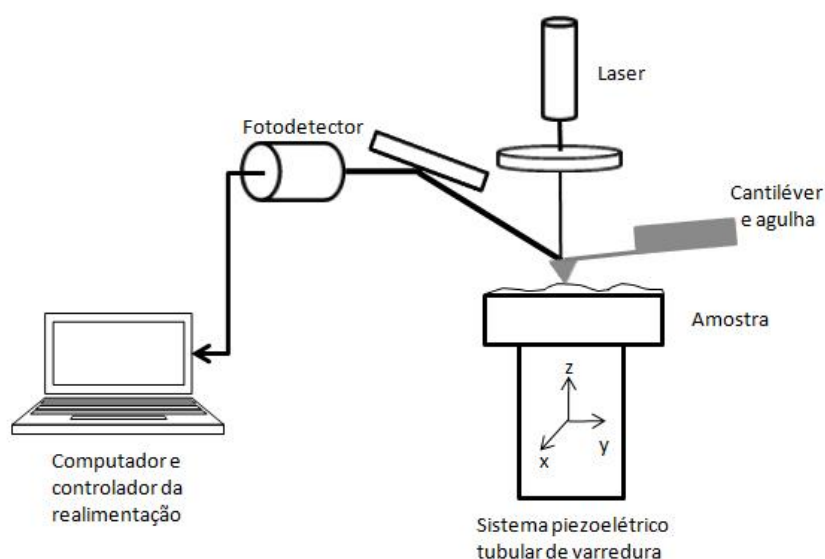
$$W_a = \frac{4\gamma_S^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \quad (3.6)$$

### 3.2 Microscopia de Força Atômica – Topografia

A análise topográfica, realizada por meio da técnica de microscopia de força atômica, é de grande importância para avaliar a superfície de sólidos e no presente trabalho, de grande valia, pois as alterações na superfície do COPE tratado e analisado juntamente com as outras técnicas de caracterização, contribuem para melhor entendimento dos resultados.

De uma forma geral, levantamentos topográficos são realizados varrendo-se uma sonda com ponta aguda pela superfície. Os picos e vales do material deslocam a ponta verticalmente reproduzindo a topografia. Uma técnica para análise da topografia de superfícies é a microscopia de força atômica, AFM. A Figura 3.4 é um esquema de um microscópio de força atômica cujo princípio de funcionamento é baseado na medição da deflexão causada em um braço (cantiléver) pela interação de átomos da superfície com os de uma ponta, fixa em uma das extremidades do cantiléver. A ponta, com raio de curvatura de centenas de nanômetros, é varrida ao longo de áreas superficiais (x-y) enquanto a topografia produz alterações da distância ou da força entre a ponta e a superfície (z). A combinação das informações ao longo de x, y e z permite a elaboração de imagens em duas ou três dimensões. De acordo com esta metodologia, áreas com até 100 μm x 100 μm podem ser inspecionadas com resolução de 0,006 nm, proporcionando informações em escala muito menor que obtida por perfilometria.

Figura 3.4 – Esquema básico de funcionamento de um AFM.



Fonte: Adaptado de ZANETTE, 2010.

As ponteiros mais utilizadas nesta análise são a piramidal, a isotrópica e a “foguetete”. Quanto ao cantiléver, dois tipos são normalmente empregados, o braço em forma de V e o braço retangular. O braço em forma de V foi desenvolvido com o intuito de diminuir o movimento de torção no processo de escaneamento, razão pela qual tal modelo é mais indicado para obtenção de imagens topográficas. O cantiléver retangular, por sua vez, é apropriado para medir as propriedades tribológicas (fricção), pois possui maior grau de liberdade de rotação e, conseqüentemente, maior sensibilidade às forças laterais.

A característica mais importante dos cantilêveres é a deflexão. Quanto maior a deflexão do braço, maior sua sensibilidade. Para isso, a constante de elasticidade deve ser tão baixa quanto possível. A força que a amostra exerce sobre a ponteira é proporcional à deflexão do braço e é dada pela lei de Hooke, através da equação 3.7:

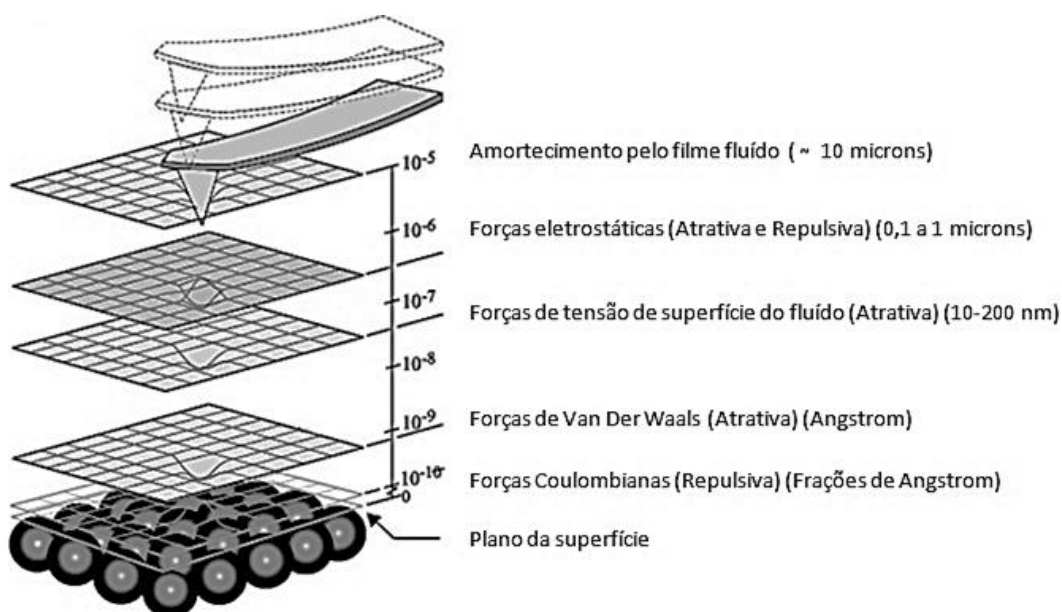
$$F = - k \cdot d \quad (3.7)$$

onde  $d$  é o deslocamento do suporte e  $k$  é a constante de mola. O sinal negativo indica que a força atua na direção oposta ao deslocamento do braço. A constante  $k$  aumenta com a espessura do braço e diminui com o seu comprimento. Portanto, além de gerarem imagens

topográficas, os microscópios AFM conseguem detectar as forças de interação entre espécies da superfície e da ponta (MORRIS; KIRBY; GUNNING, 1994).

Existem vários tipos de forças envolvidas no processo de obtenção da imagem, bem como modos de operação. A Figura 3.5 ilustra as diferentes forças que agem entre a ponteira e a amostra em função da separação entre elas.

Figura 3.5 – Ilustração listando o tipo de interação ponta-superfície em termos de suas distâncias.

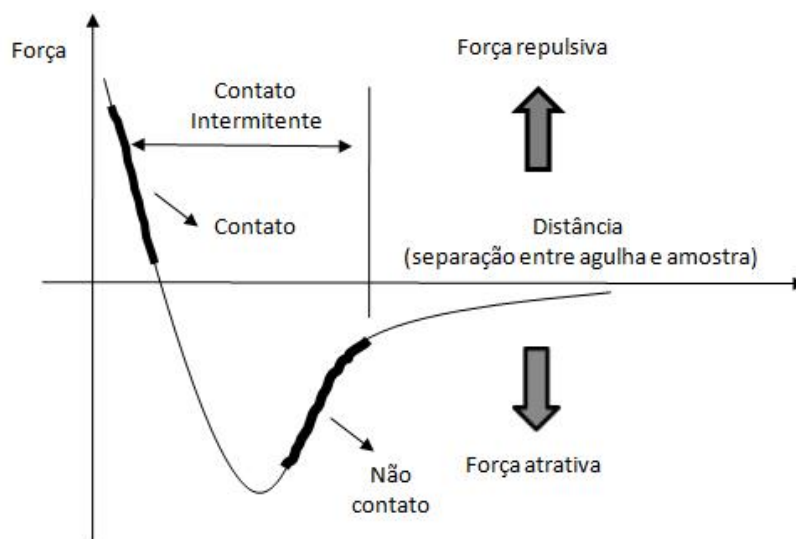


Fonte: Adaptado de DIGITAL INSTRUMENTS VEECO, 2001.

Para corpos neutros e não magnéticos, a dezenas de nanômetros da ponta, predominam as forças de atração de Van der Waals (EISENSCHITZ; LONDON, 1930), representadas abaixo da linha de força nula no gráfico da Figura 3.6.

Quando se diminui a separação para alguns Angstroms, passam a prevalecer as forças repulsivas, provocadas principalmente pelas forças colombianas e representadas acima da linha de força nula no gráfico de força da Figura 3.6.

Figura 3.6 - Força entre ponteira e amostra em função da distância.



Fonte: Adaptado de PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 1996.

A distância entre a ponteira e a amostra determina também o modo de operação do aparelho. Os mais utilizados são o de contato (*contact dc mode*), não contato (*non-contact ac modes*) e de contato intermitente (*tapping mode*).

No modo de contato, a ponteira é colocada diretamente na superfície da amostra de modo que atuam forças repulsivas, com intensidades entre  $10^{-6}$  e  $10^{-9}$  N. Existem dois modos de operação no modo de contato: o de altura e o de força constantes. No de altura constante, a posição do cantiléver é ajustada para manter constante a separação entre a ponta e a superfície. De acordo com esta metodologia, a força aplicada pela ponta do equipamento é calculada multiplicando-se a deflexão do braço pela sua constante de elasticidade. Já no modo de força constante, a distância entre a amostra e ponteira é regulada de modo a manter a força aplicada constante (ZANETTE, 2010).

Outro método de varredura é o de não contato. Neste caso, a medição pode ser feita por ressonância, fazendo o cantiléver oscilar próximo da frequência natural da ponta (50 a 500 kHz) e com amplitudes entre 20 e 100 nm. A inspeção pode ser realizada com o braço oscilando com baixas (2 a 100 Å) ou altas ( $> 100$  Å) amplitudes. Como a ponteira entra em contato com a amostra somente por um período de tempo muito curto, não há riscos de se produzir danos à superfície, razão pela qual amostras flexíveis podem ser inspecionadas.

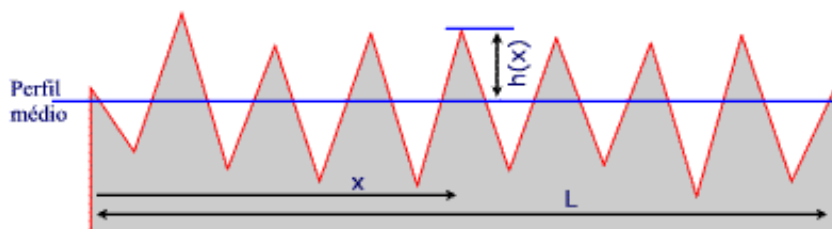
A diferença entre o modo de não-contato e o modo intermitente é relacionada com a oscilação do cantiléver. No modo de não-contato, o braço oscila com amplitude livre, enquanto no modo intermitente, a amplitude é reduzida para 50-60% da amplitude livre. Por essa razão, a imagem gerada tem mais alta resolução.

A partir de perfis topográficos pode-se determinar a rugosidade superficial, definida como o resultado de irregularidades de pequena escala em uma superfície (HUTCHINGS, 1992), medido nas direções horizontal ou vertical. A variação do perfil perpendicular à superfície do sólido é mais comumente utilizada do que na direção paralela. A rugosidade superficial pode ser quantificada através da rugosidade média,  $R_a$ , definida como a média dos valores absolutos medidos em cada ponto, ou seja,

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |h(x)| dx \quad (3.8)$$

Na expressão (3.8), as grandezas  $L$ ,  $h$  e  $x$  representam o comprimento da varredura, a altura média e a posição dos picos, respectivamente. A Figura 3.7 ilustra tais parâmetros.

Figura 3.7 - Esquema de perfil de linha superficial com representação do perfil médio,  $h$ ,  $x$  e  $L$ .



Fonte: O autor, 2015.

Outra possibilidade de quantificação é pela rugosidade quadrática média,  $R_q$ , que representa o desvio médio quadrático, descrito por:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L h^2(x) dx} \quad (3.9)$$

Portanto, a rugosidade das superfícies pode ser determinada a partir destas expressões conhecendo-se o perfil topográfico das mesmas.

### **3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – Morfologia**

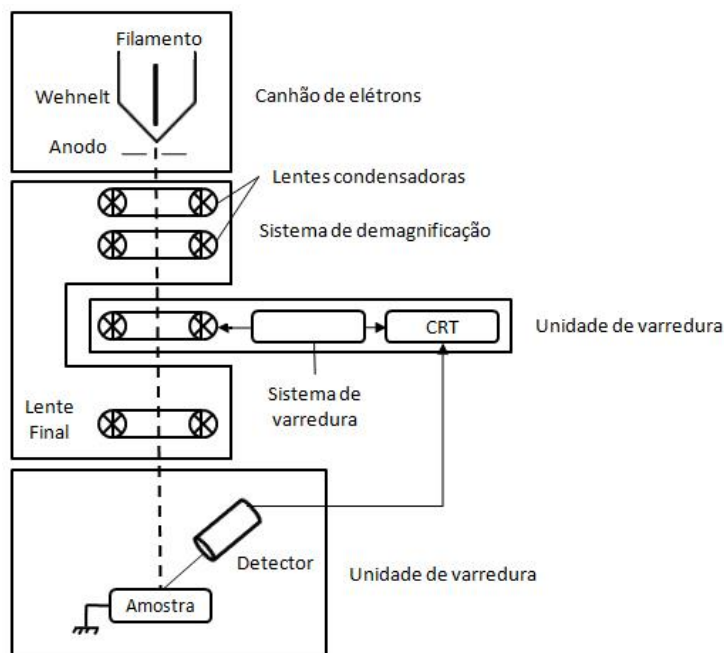
A microscopia eletrônica de varredura fornece informações detalhadas acerca das características microestruturais de uma superfície, sendo assim uma ferramenta poderosa para avaliar as modificações da superfície do COPE após os tratamentos realizados, bem como a análise de corrosão gerada pelo ensaio em água clorada. As micrografias geradas ajudam a entender o processo à plasma e também comparar as condições das amostras nos diversos parâmetros utilizados.

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, também conhecida pela sigla SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy* é uma técnica que permite obter informações sobre a morfologia e topografia de superfícies com elevada resolução e profundidade de campo.

Tais análises são normalmente conduzidas com base em micrografias, adquiridas em microscópios eletrônicos de varredura, como o ilustrado na Figura 3.8. Nestes equipamentos, elétrons são gerados termoionicamente aquecendo-se um filamento constituído de material de alto ponto de fusão e baixa pressão de vapor, como o tungstênio ou o hexaboreto de lantânio.

A extração de elétrons por meio de potencial elétrico permite a formação do feixe que é posteriormente focado por lentes condensadoras em pontos com 0,4 a 5,0 nm de diâmetro. Nos microscópios modernos, o reduzido diâmetro do feixe é responsável pela alta resolução e profundidade de campo das micrografias. A energia do feixe, tipicamente entre 0,2 e 40,0 keV, é ajustada pelo potencial aplicado na coluna de aceleração e afeta a resolução e profundidade da área inspecionada. Após ter sido focado, o feixe varre o plano x-y por meio de bobinas deflectoras, sendo a combinação das informações de posições x, y com as de energia dos elétrons detectados são utilizadas para a elaboração das micrografias (MALISKA, 1998).

Figura 3.8 - Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura (MEV).



Fonte: Adaptado de MALISKA, 1998.

Basicamente, dois tipos de interação podem acontecer entre elétrons energéticos do feixe e átomos do material: as elásticas e as inelásticas. Nas colisões inelásticas, elétrons transferem energia suficiente para ionizar espécies da superfície, emitindo elétrons secundários. Como estes elétrons são emitidos com baixas energias, somente os gerados em regiões próximas da superfície conseguem escapar e ser detectados. Utiliza-se um detector específico para contabilizar o número e energia destes elétrons. Como consequência, as micrografias geradas a partir dos elétrons secundários refletem a topografia da região superficial do sólido. Já nas interações elásticas, o elétron é retroespalhado pela colisão com átomos da superfície e não perde energia de forma substancial. De acordo com o modelamento clássico, a energia dos projéteis retroespalhados depende da relação entre as massas do projétil e do alvo, ou seja, elétrons retroespalhados trazem informações sobre a massa dos átomos com os quais colidiram, fazendo com que as micrografias correspondentes revelem diferenças composicionais pelos gradientes de tonalidade. Portanto, a detecção de elétrons gerados de diferentes formas por ação do feixe fornece informações bastante distintas e a associação das mesmas um melhor entendimento da região próxima da superfície do material (MALISKA, 1998).

### 3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons de raios X e de Energia Dispersiva

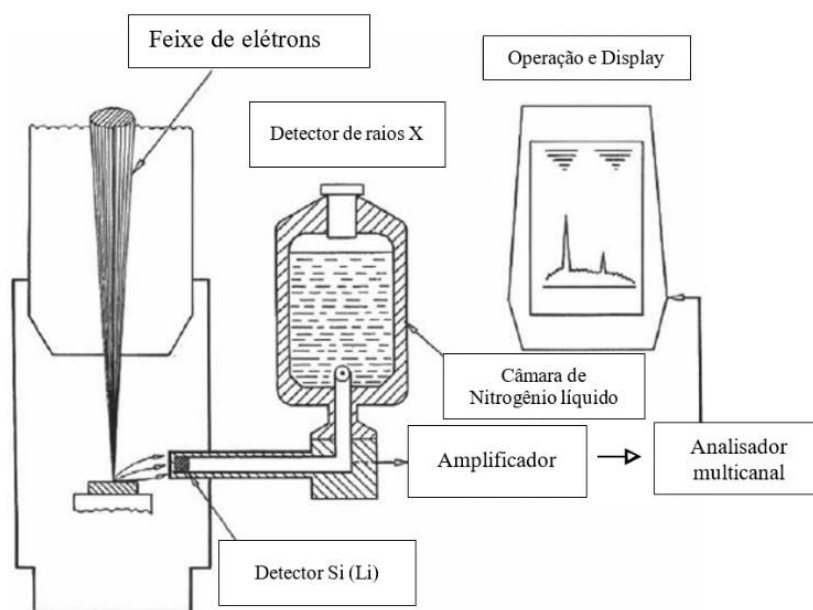
A análise da composição elementar do COPE por EDS pode fornecer indícios sobre como o material foi alterado quimicamente pelos tratamentos a plasmas e o efeito do processo de corrosão na química de superfície. Este entendimento permitirá a elaboração de estratégia para tornar o material mais resistente aos ataques.

A técnica de XPS além de elencar as ligações químicas existentes no COPE, fornece sua composição elementar em regiões superficiais (100 Å), complementando as análises de EDS, justificando a sua utilização neste trabalho.

Quando um feixe de elétrons é direcionado para a superfície de uma amostra com altas energias (keV), a interação dos elétrons com a matéria produz, além de elétrons secundários e retroespalhamento dos primários, excitação de espécies da região próxima da superfície. Como as espécies excitadas são pouco estáveis, elas tendem a retornar ao estado fundamental com a emissão de luz. Raios X característicos são emitidos com energias que dependem das espécies emissoras e da energia do feixe. Utilizando-se sensores específicos, detectam-se a energia e a intensidade da radiação emitida, informações que permitem elaborar um gráfico de contagens em função da energia do feixe, chamado de espectro de energia dispersiva, EDS. Este, além de possibilitar a identificação das espécies emissoras permite quantificar suas proporções na estrutura. A espessura da camada analisada depende do tipo do material, mas de uma forma geral, camadas com 1 a 10  $\mu\text{m}$  são geralmente atingidas. As análises de EDS são geralmente realizadas em microscópios de varredura simultaneamente à aquisição de micrografias.

A Figura 3.9 exhibe os componentes de um espectrômetro de energia dispersiva acoplado a microscópios de varredura. Além de permitir a análise composicional de pontos particulares (aglomerados, trincas, precipitação de fases) ou áreas da micrografia, a associação das técnicas também se justifica pelo fato de ambas necessitarem de um feixe de elétrons interagindo com a superfície. A resolução máxima de um EDS é de 150 eV, tornando-a uma ferramenta prática e poderosa para a caracterização de superfícies (DEDAVID, 2007).

Figura 3.9 - Esquemática de um espectrômetro de energia dispersiva (EDS).



Fonte: Adaptado de JEOL, 2002.

Portanto, o espectro de EDS fornece informações qualitativas e semi-quantitativas das espécies presentes na superfície do material, exceto para elementos químicos com número atômico,  $Z \leq 4$ , pois a metodologia é limitada pela seção de choque de ionização dos elementos. O hidrogênio tem uma seção transversal extremamente pequena para fotoemissão, além de compartilhar seu único elétron no composto formado, não podendo, desta forma, ser detectado (STOJILOVIC, 2012).

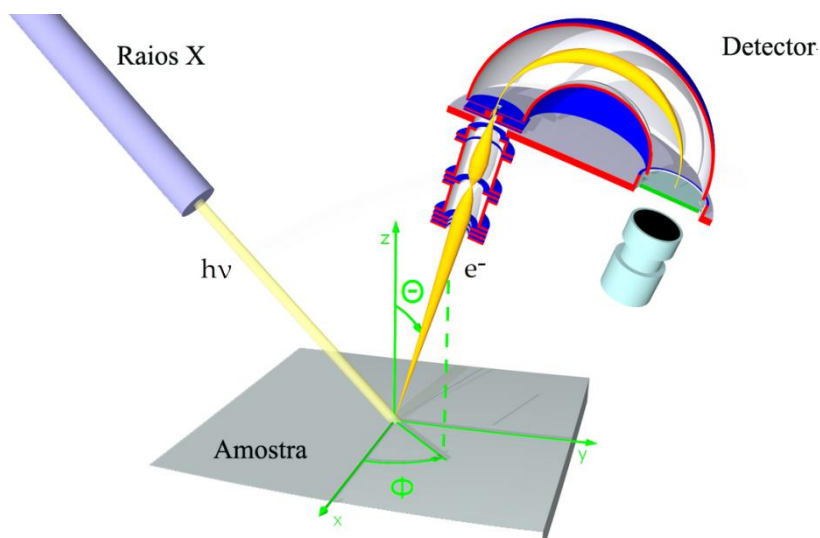
O XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*, é uma técnica destinada à análise qualitativa e quantitativa dos elementos químicos presentes na superfície de materiais tão bem como do perfil de concentração dos mesmos em função da profundidade (CZANDERNA, 1989). Permite determinar também os estados de ligação dos elementos detectados com elevada resolução.

O princípio básico da técnica, representado esquematicamente na Figura 3.10, consiste em irradiar a amostra com raios X de energia  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$ ) e  $\nu$  a frequência dos raios X. A radiação tem energia suficiente para arrancar elétrons de camadas internas de átomos presentes na região próxima da superfície do sólido. Medindo-se a energia cinética dos elétrons emitidos,  $E_c$ , pode-se calcular a energia de ligação dos elétrons,  $E_b$  pela expressão,

$$E_b = h\nu - E_c - \phi \quad (3.10)$$

em que  $\phi$  é a função do trabalho do espectrômetro e representa a energia dissipada pelo elétron emitido para escapar da estrutura e ser então detectado.

Figura 3.10 - Representação do princípio de funcionamento do XPS.

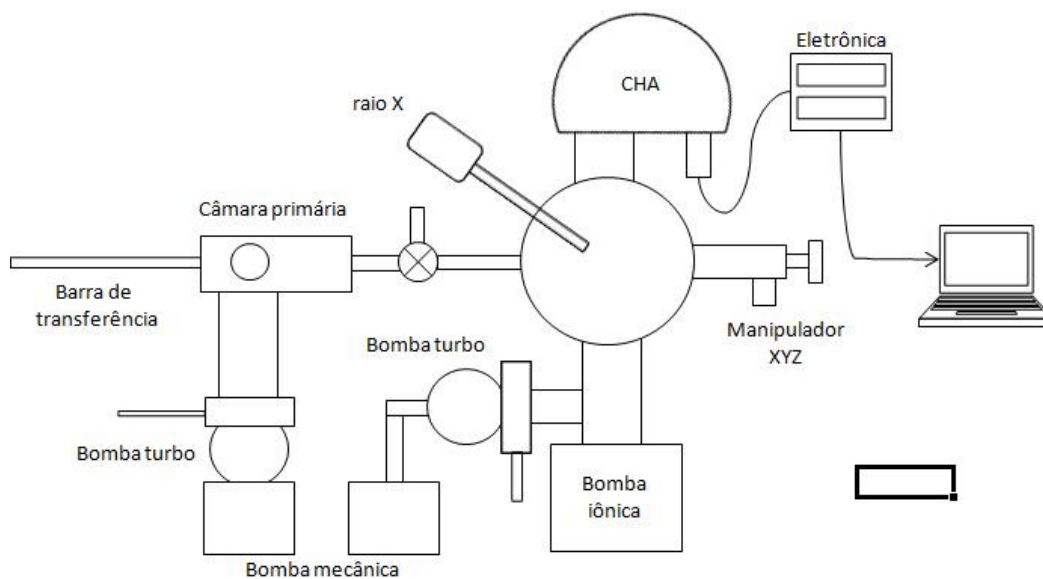


Fonte: Adaptado de SAIHT, 2009.

Essa técnica pode ser empregada para análise de gases e líquidos, bem como sólidos, porém a maior parte do trabalho prático é feito em sólidos. As amostras para XPS devem ser estáveis dentro da câmara de ultra-alto vácuo do espectrômetro. Materiais muito porosos tais como alguns materiais cerâmicos e poliméricos, como também aqueles que tenham elevada pressão de vapor ou os que têm uma componente que tem uma alta pressão de vapor, tais como um resíduo de solvente são mais problemáticos de serem analisados por tal metodologia. Todavia, desde que a degaseificação seja realizada, a amostra é passível de análise (CZANDERNA, 1989).

A Figura 3.11 mostra os componentes de um espectrômetro de XPS. O equipamento é composto por uma câmara de ultra-alto vácuo, uma fonte de raios X, um manipulador de amostras, um detector de elétrons, um canhão de íons, um espectrômetro e um computador com software dedicado para aquisição e tratamento de dados.

Figura 3.11 – Ilustração dos principais componentes de um equipamento de XPS.



Fonte: Adaptado de ALVES, 2001.

A amostra é posicionada no porta-amostras na câmara de ultra-alto vácuo e, um manipulador de alta resolução com translações em x, y, z, bem como inclinação e rotação em torno do eixo z (rotação azimutal) é utilizado. Uma vez que o experimento esteja montado para análise, aquecimento ou arrefecimento da amostra, por vezes, podem ser utilizados. A refrigeração é geralmente restrita a temperaturas de nitrogênio líquido. O aquecimento pode ser conseguido por aquecimento direto usando um aquecedor de resistência ou por bombardeamento de elétrons para temperaturas mais elevadas. A análise por XPS pode ser demorada e em alguns casos a automatização pode ser desejável em forma de carrossel ou mesa, permitindo assim que um lote de amostras possa ser analisado de forma autônoma, geralmente durante a noite (BRUNDLE; WATTS; WOLSTENHOLME, 2004).

Os raios X são gerados pelo bombardeamento de um material do ânodo com elétrons de alta energia. Os elétrons são emitidos a partir de uma fonte térmica, geralmente sob a forma de um filamento de tungstênio aquecido eletricamente (BRUNDLE; WATTS; WOLSTENHOLME, 2004).

A eficiência de emissão de raios X a partir do ânodo é determinada pela energia de elétrons em relação à energia de fótons de raios X. Por exemplo, o Al K $\alpha$  (energia 1486,6 eV) tem fluxo de fótons de um ânodo de alumínio aumentado por um fator de mais do que

cinco vezes, se a energia de elétrons é aumentada de 4 a 10 keV. A uma dada energia, o fluxo de fótons, a partir de um ânodo de raios X, é proporcional à corrente de elétrons que colidem com o ânodo.

A corrente máxima de ânodo é determinada pela eficiência com que o calor gerado no ânodo pode ser dissipado. Por esta razão, os ânodos de raios X são geralmente arrefecidos a água. A escolha do material para o ânodo do XPS determina a energia da transição de raios X gerada. Essa energia deve ser suficientemente alta para excitar um pico fotoelétrico de todos os elementos da tabela periódica. Ele também deve possuir uma largura de linha natural de raios X que não irá alargar o espectro resultante excessivamente. Os materiais mais utilizados para o ânodo são feitos de alumínio e magnésio (BRUNDLE; WATTS; WOLSTENHOLME, 2004).

Equipamentos de XPS modernos são muitas vezes providos com um monocromador de raios X, o que restringe a largura da linha do raio X proveniente do ânodo tipicamente, de 1 até 0,25 eV. Atualmente, todos os monocromadores de raios X comercialmente disponíveis utilizados para XPS empregam um cristal de quartzo. O quartzo é um material conveniente porque é inerte e compatível com ultra-alto vácuo, e que pode ser dobrado ou moído na forma correta.

Existem dois tipos de analisador de energia de elétrons, comumente usados nas análises XPS, uma através do analisador cilíndrico de espelho (CMA) e outro através do analisador de setor hemisférico (HSA). O CMA é utilizado quando não é importante conseguir a mais alta resolução e sim a maior velocidade. O HSA pode ser operado de tal modo que sua resolução seja até 10 vezes melhor que o CMA, porém com um menor rendimento (BRUNDLE; WATTS; WOLSTENHOLME, 2004).

O HSA consiste de um par de eletrodos hemisféricos concêntricos entre os quais existe uma fenda para que os elétrons passem. Entre a amostra e o analisador há geralmente um sistema de lentes, que serve para vários fins, um dos quais é o de reduzir a energia cinética dos elétrons antes de entrar no analisador, melhorando assim a resolução absoluta do analisador. Uma diferença de potencial é aplicada entre os dois hemisférios com o hemisfério exterior sendo mais negativo do que o interior. Os elétrons injetados tangencialmente na entrada para o analisador só irão atingir o detector se as suas energias forem dadas pela seguinte equação:

$$E = e\Delta V \left( \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \right) \quad (3.11)$$

onde a energia cinética dos elétrons é dada por  $E$ ,  $e$  representa a carga do elétron,  $\Delta V$  é a diferença de potencial entre os hemisférios, e  $R_1$  e  $R_2$  são os raios dos hemisférios interior e exterior, respectivamente. Os raios dos hemisférios são constantes e assim pode-se simplificar a equação 3.11 para:

$$E = ke \Delta V \quad (3.12)$$

em que  $k$  é uma constante conhecida do espectrômetro e depende da concepção do analisador.

Multiplicadores de elétrons são usados para contar os elétrons individuais que chegam ao detector. A função do multiplicador é fornecer uma amplificação do sinal da ordem de  $10^7$  e capacidade de suportar até cerca de  $1 \times 10^6$  contagens/s (BRUNDLE; WATTS; WOLSTENHOLME, 2004).

Com a utilização de todos os equipamentos citados acima, a técnica da XPS tem o objetivo de produzir uma imagem ou um mapa da superfície da amostra. Tal imagem ou mapa mostra a distribuição de um elemento ou de um estado químico na superfície.

## **4 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1 Preparação das amostras**

As amostras de COPE comercial (DSM ARNITEL EM400), medindo 10 mm x 20 mm, cortadas de um perfil de ensaio de tração com espessura de 3mm, foram inicialmente lavadas em ciclos de oito minutos em cuba ultrassônica (ULTRASSONIC CLEAR CBU-100) conforme detalhadamente descrito em outro trabalho (MANCINI, 2013). Utilizou-se inicialmente solução aquosa de um detergente específico para materiais de laboratório, com composição alcalina (Det Limp S32-Majop), seguido de enxague abundante em água corrente, dois ciclos consecutivos em água destilada e finalmente um ciclo em álcool isopropílico. Após limpeza e secagem em fluxo de ar quente (BOSCH HL-500), as amostras foram acomodadas no eletrodo inferior de um sistema de processamento de materiais a plasma (RANGEL, et al. 2011).

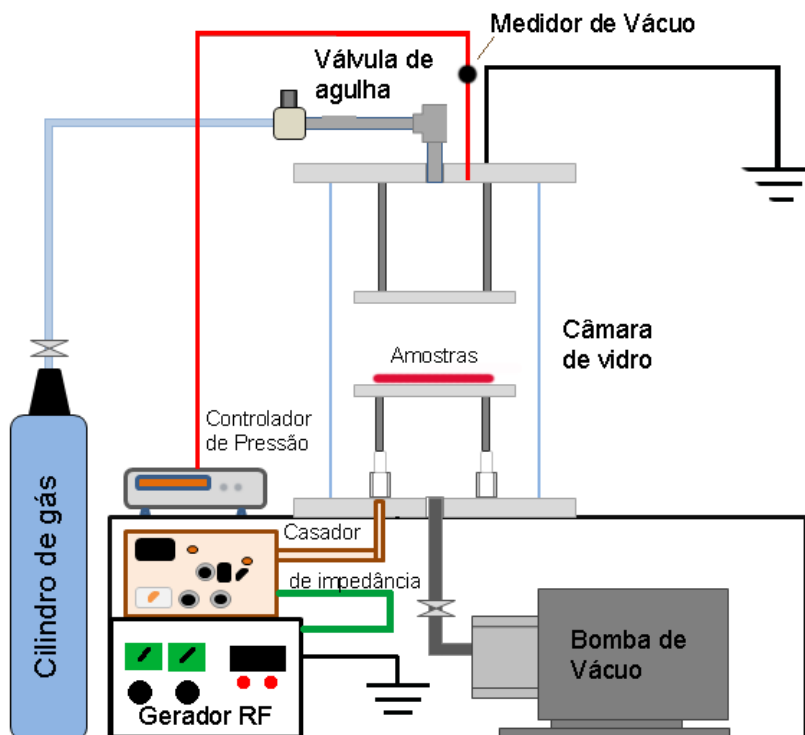
### **4.2 Tratamentos a Plasma**

A Figura 4.1 mostra o esquema do sistema utilizado nos processamentos a plasma aqui empregados. O sistema é composto por uma câmara de vidro com volume aproximado de nove litros. Dentro do reator, uma base cilíndrica de aço inoxidável é utilizada como eletrodo inferior, enquanto uma tela, também de aço inoxidável, é disposta como eletrodo superior.

O reator de vidro é selado por duas flanges de alumínio, onde encontram-se as conexões para entrada de gases, medidores, conexões elétricas e também a saída para o sistema de bombeamento. O último é constituído por uma bomba rotativa de palhetas (Edwards modelo E2M18) com capacidade de remover 18 m<sup>3</sup>/h. Gases ou vapores provenientes de cilindros ou células de evaporação são inseridos por tubos de aço inoxidável e polimérico, passando por válvulas agulha para controle do fluxo. A pressão do sistema é inspecionada por medidor do tipo Pirani (Edwards modelo APGX). Uma fonte de

radiofrequência (Tokyo Hi-Power modelo RF-300) de 13,56 MHz, conectada ao eletrodo inferior, fornece o sinal elétrico com potências de até 300 W para excitação do plasma. Vale-se de um casador de impedância (Tokyo Hy-Power, MB-300) para maximizar a transmissão de energia da fonte de radiofrequência para a descarga.

Figura 4.1 - Esquema do aparato experimental utilizado no processamento do COPE.



Fonte: O Autor, 2015.

As amostras foram posicionadas no eletrodo inferior e o sistema foi bombeado até a pressão ser reduzida para aproximadamente 4 Pa, ora denominada pressão de fundo. Com a pressão estabilizada, inseriu-se 12 Pa de SF<sub>6</sub> no reator que, somado à pressão de fundo, gerou a pressão de trabalho, qual seja, 16 Pa. O plasma foi estabelecido aplicando-se sinal de radiofrequência (13,56 MHz, 80 W) ao porta-amostras (eletrodo inferior) e aterrando-se o eletrodo superior. Os valores de pressão e de potência de radiofrequência utilizados aqui foram os mesmos utilizados por Prestes *et al.* (PRESTES, et al., 2015) para a fluoração do PVC. Sete diferentes ciclos de tratamentos foram realizados variando-se o tempo de tratamento entre 2 e 180 min, conforme resumido na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Parâmetros utilizados no tratamento em plasmas de SF<sub>6</sub>.

Tempo de tratamento (min)						
2	15	30	60	90	120	180
Pressão de Fundo :		4 Pa		Pressão SF <sub>6</sub> :		12 Pa
Potência da radiofrequência :				80 W		

Fonte: O Autor, 2014.

No segundo conjunto de experimentos, as amostras foram posicionadas no eletrodo inferior e o sistema foi bombeado até atingir a pressão de fundo (4 Pa) momento em que 5 Pa de argônio foram inseridos produzindo 9 Pa de pressão de trabalho. O plasma foi estabelecido aplicando sinal de radiofrequência (13,56 MHz) ao eletrodo inferior enquanto o superior permaneceu aterrado. Sete ciclos de tratamentos foram realizados variando-se a potência do plasma entre 10 e 150 W. O tempo de bombardeamento iônico foi mantido em 60 minutos. As condições de tratamento aqui empregadas, sumarizadas na Tabela 4.2, foram derivadas de trabalho anterior de modificação da microestrutura superficial e propriedades termodinâmicas de superfície do PVC realizado por Rangel, *et al.*, (RANGEL, et al., 2011).

Tabela 4.2 - Parâmetros utilizados no processo de IIP em plasma de Ar.

Potência da radiofrequência (W)						
10	25	50	75	100	125	150
Pressão de Fundo :		4 Pa		Pressão Ar :		5 Pa
Tempo de processamento (min):				60		

Fonte: O Autor, 2014.

As amostras tratadas pelos processos citados acima foram acondicionadas em placas de Petri onde permaneceram sob condições de pressão (938 hPa) e temperatura atmosféricas (20°C). As propriedades superficiais foram inspecionadas, conforme detalhadamente descrito nas seções a seguir.

### 4.3 Técnicas de Análise

#### 4.3.1 Ângulo de Contato e energia de superfície

A molhabilidade das amostras foi determinada pelo método de gota séssil (ADAMSON; GAST, 1997) em um goniômetro Ramé-Hart, modelo 100-00. Este equipamento é composto por uma base plana regulável em altura e inclinação, onde a amostra é colocada. Uma seringa contendo êmbolo conectado a um parafuso micrométrico possibilita a deposição controlada de gotas (0,2  $\mu\text{L}$ ) sobre a amostra, enquanto um sistema de câmera CCD e iluminação é utilizado com auxílio de um software dedicado (DropImage) para captura e processamento da imagem. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente (23°) e em atmosfera com umidade controlada empregando-se um composto polar (água deionizada) e outro apolar (diiodometano) como líquidos de prova.

Para avaliação da heterogeneidade da superfície, através da estatística, adicionou-se cinco gotas destes compostos em diferentes posições da superfície e o ângulo de contato foi medido por dez vezes em cada lado da gota, resultando em 100 valores de  $\theta$  por amostra. Os resultados apresentados correspondem à média aritmética destes valores seguidos de seus respectivos desvios padrão. A partir dos resultados de ângulo de contato ( $\theta$ ), avaliou-se a energia total de superfície ( $E_T$ ), bem como suas componentes polares ( $E_P$ ) e dispersivas ( $E_D$ ). As primeiras análises foram realizadas 30 minutos após tratamento, tempo necessário para seu resfriamento visto que estas deixavam o sistema a temperaturas entre 40 e 65°C. Para avaliar o efeito do envelhecimento do tratamento na molhabilidade o ângulo de contato também foi medido após 7 a 400 dias após processamentos a plasma.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e de Força Atômica

A morfologia da superfície das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Micrografias de elétrons secundários foram obtidas em um microscópio JEOL JSM-6010LA. Para evitar efeito de acúmulo de cargas durante a inspeção, as superfícies foram revestidas com uma fina camada preparada a partir da liga Ouro-Paládio em um sistema de *sputtering* (Denton Vacuum modelo Desk V HP). Os elétrons do feixe foram acelerados por um potencial de 2,5 keV e micrografias com

ampliações de 50, 65, 95 e 500 vezes foram obtidas. A distância de trabalho variou de 9 a 11 mm com o *spot size* de 80.

A topografia das amostras foi avaliada através de imagens topográficas adquiridas em um equipamento Park System modelo NX-10, pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do CNPEM. O equipamento, com resolução de 0,006 nm no eixo z, permite realizar varreduras de até 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  com controle de umidade entre 0,1 e 80,0%. Uma sonda piramidal de silício monocristalino (PontProbe Plus) com raio de curvatura menor que 10 nm foi utilizada no modo não contato para adquirir imagens topográficas nas dimensões de 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  e 15  $\mu\text{m}$  x 15  $\mu\text{m}$ . No mesmo equipamento, imagens de contraste de fase de algumas amostras também foram tomadas.

Perfis tridimensionais tão bem como a rugosidade média das amostras,  $R_a$ , foram derivados das imagens topográficas (2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ ) usando o programa computacional Gwyddion 2.40 (KLAPETEK et al., 2015).

#### ***4.3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva e de Fotoelétrons de Raios X***

A análise semiquantitativa da composição elementar das amostras foi realizada a partir de espectros de energia dispersiva no microscópio eletrônico de varredura JEOL que possui acoplado um detector de raios X (Dry SD Hyper Detector modelo EX-94410T1L11) com resolução de 129 a 133 eV para a linha Mn k- $\alpha$  à 3000 cps. Para a aquisição dos espectros a energia do feixe de elétrons foi de 3 kV com *spot size* de 50  $\mu\text{m}$ . A análise foi realizada na área mais representativa de cada amostra, ou seja, excluindo as bordas e fazendo uma pré-análise em toda a superfície da amostra, escolhendo dessa forma a área a ser analisada.

Já a análise quantitativa da composição química e estrutura molecular das amostras tratadas em plasmas de SF<sub>6</sub> foi realizada por espectroscopia de fótoelétrons de raios X. Um espectrômetro da Thermo Scientific, modelo k-Alpha, instalado no LNNano, CNPEM, foi empregado para tal. O equipamento tem *spot size* de 30 a 400  $\mu\text{m}$ . A pressão de base do sistema foi de 10<sup>-7</sup> Pa e não foi realizada a pulverização catódica para remoção da camada superior antes da análise. Foi empregada uma fonte de radiação Al K Alpha com módulo de análise CAE (Constant Analyzer Energy) com energia de passagem do analisador de 200

eV. Para as amostras tratadas em plasmas de Ar, foi utilizado um espectrômetro PHY 5400 da Perkin Elmer, com uma fonte de raios X não-monocromática ( $K\alpha = 1486,7$  eV) operado à 350 W de potência.

Os espectros XPS de pesquisa foram obtidos com energia de passagem do analisador de 178,5 eV e tamanho de passo de 1 eV. Os espectros de alta resolução foram obtidos com energia de passagem do analisador de 35 eV e passos de energia de 0,05 eV e 0,1 eV, respectivamente. Espectros de longa varredura e de alta resolução foram obtidos na área central das amostras. Com o auxílio do software Advantage (Software de análise dedicado) foi possível determinar os elementos químicos presentes em camadas próximas à superfície e também seus estados de ligação, subtraindo, para isto, o sinal de fundo pelo método linear (CZANDERNA, 1989).

#### ***4.3.4 Ablação em Plasma de Oxigênio e Corrosão em Água Clorada***

Para avaliar a resistência das amostras ao ataque de oxigênio a técnica de ablação em plasmas foi empregada. A afinidade química do oxigênio ativo, abundante no plasma, a compostos orgânicos produz grupos voláteis (CO, CO<sub>2</sub>, OH, etc) que são continuamente emitidos alterando a superfície. É a detecção destas alterações que permite quantificar a velocidade com que material está sendo removido ou a taxa de corrosão.

Para realização destes testes espécimes tratados e como-recebidos foram parcialmente protegidos com vidro, conforme ilustrado na Figura 4.2, e posicionadas no eletrodo inferior do sistema de processamento de materiais a plasma (Figura 4.1). O vidro foi escolhido como máscara por ser altamente resistente ao ataque de oxigênio atômico.

Figura 4.2 – Ilustração esquemática do posicionamento e proteção das 6 amostras de cada série para serem submetidas ao processo de ablação à plasma.



Fonte: O Autor, 2015.

O sistema foi bombeado até atingir pressão de base (4,0 Pa) e oxigênio foi então inserido (1,3 Pa) até alcançar a pressão de trabalho (5,3 Pa). Sinal de radiofrequência (13,56 MHz, 50 W) foi aplicado ao eletrodo inferior onde encontravam-se as amostras. O eletrodo superior foi mantido aterrado e o tempo de ablação foi de 30 minutos. Estas condições foram definidas de acordo com trabalho de Rangel *et al.* (RANGEL, et al., 2012).

As amostras foram pesadas antes e após o processo em uma balança analítica (Toledo modelo Mettler) com capacidade de medição de 0 a 200 g e resolução de 0,1 mg. O objetivo da ablação em plasmas de O<sub>2</sub> é avaliar as amostras em relação à corrosão, de acordo com os processos à plasma realizados, bem como os parâmetros utilizados. Assim, compara-se o peso antes e após o tratamento, avaliando se houve melhora na resistência à corrosão. Os resultados apresentados correspondem à perda de massa relativa (M<sub>R</sub>) calculada como  $[(m_i - m_f) / m_i] * 100$ .

Para simular a degradação das amostras em água clorada de modo compatível com o que ocorre nos dispositivos de vedação, isto é, produzindo defeito tipo “rachadura” como o mostrado na Figura 2.8, diferentes concentrações do derivado de cloro granulado (0,5, 1 e 2 g/L) da marca Hth® (escolhido para manter um padrão de composto contendo cloro), foram adicionados em um Becker com 100 ml de água. A composição elementar do derivado de cloro, determinada por espectroscopia de energia dispersiva, EDS, é apresentada na Tabela 4.3. Além do Cl; O, B, Ca, Na e C também estão presentes.

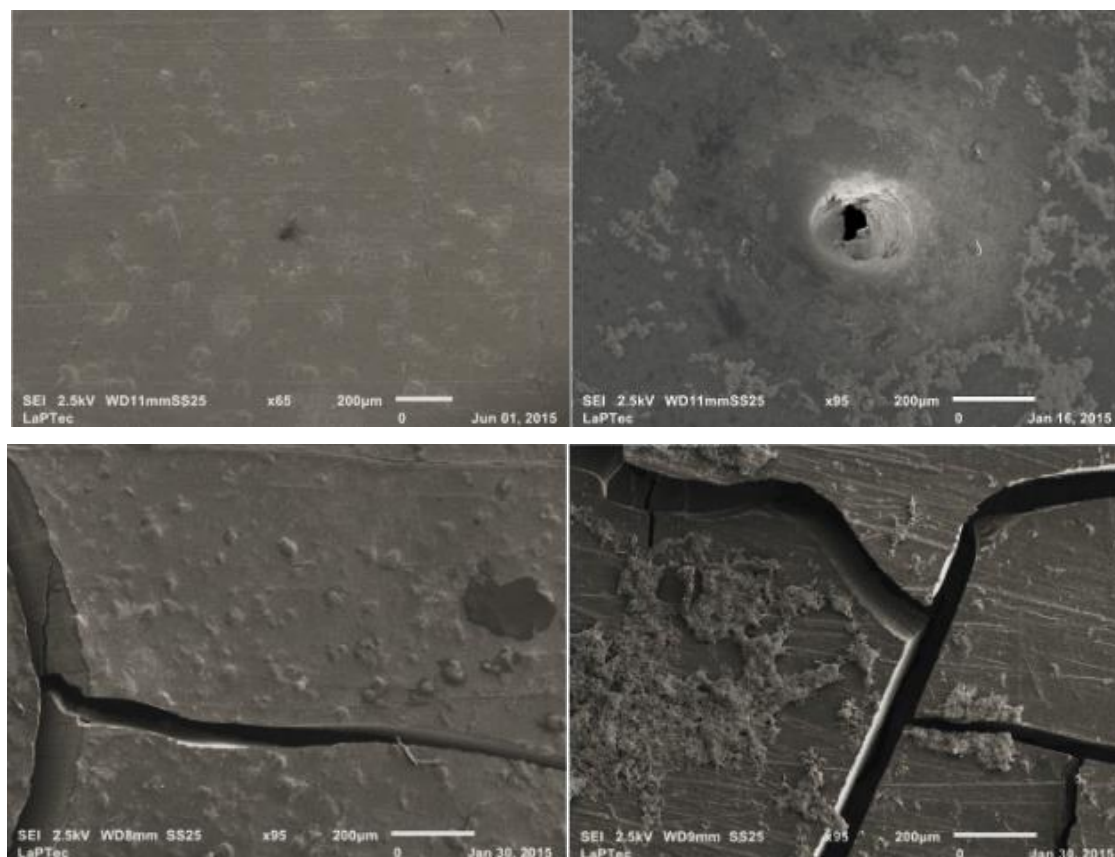
Tabela 4.3 - Composição elementar do derivado de cloro marca hth derivada de dados de EDS.

Elemento químico	B	O	Cl	C	Ca	Na
% Atômica	28,69	25,33	18,12	13,97	10,08	2,00

Fonte: O Autor, 2015.

Determinou-se a quantidade mínima de derivado de cloro para produzir o padrão de degradação nas amostras, mas de uma forma acelerada. Para o tempo de imersão de 120 horas, verificou-se que a solução a 1 g/L produziu o efeito desejado na amostra padrão como demonstrado pelas micrografias da Figura 4.3.

Figura 4.3 - Micrografias das amostras (a) como-recebida e das amostras degradadas em testes acelerados utilizando solução clorada de (b) 0.5 g/L, (c) 1 g/L e (d) 2 g/L.



Fonte: O Autor, 2015.

As amostras como-recebida bem como as tratadas em plasmas de SF<sub>6</sub> e de argônio foram imersas isoladamente em solução clorada 1 g/L por 120 horas.

As inspeções visuais foram realizadas a cada 24 horas, enquanto que as realizadas por microscopia eletrônica de varredura, SEM e EDS foram realizadas após o término do teste. As amostras foram lavadas em água corrente e secas ao ar antes de serem inspecionadas. As micrografias foram adquiridas com diferentes ampliações para a análise qualitativa dos defeitos gerados durante o teste. Para a quantificação, foram obtidas micrografias de 9,8 mm x 7,4 mm a partir do centro das amostras. A região de fronteira foi desprezada de tal forma que a área inspecionada representou cerca de 33% da área total das amostras. Usando o código computacional ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012), foi então determinada a fração da área total inspecionada ocupada por fissuras, % Ac.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Tratamento em plasmas de hexafluoreto de enxofre.

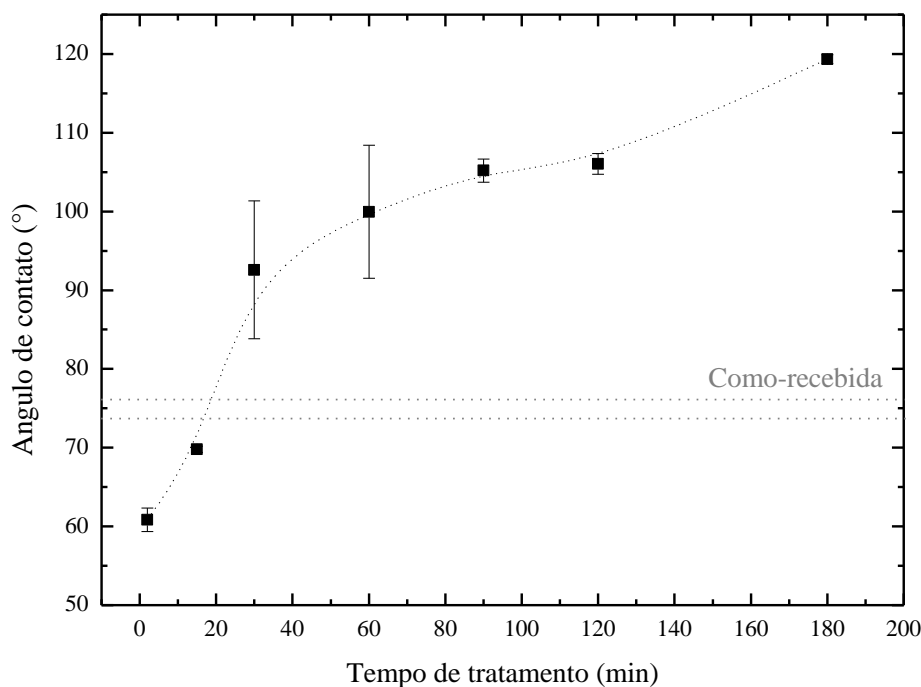
Nesta seção são apresentados os resultados das amostras de COPE comercial tratadas em plasmas de radiofrequência (13,56 MHz, 80 W) gerados a partir de atmosfera (12 Pa) de SF<sub>6</sub>. O tempo de tratamento, t, foi variado de 2 a 180 minutos. Foram investigados os efeitos desse parâmetro de tratamento na morfologia, topografia, composição química das amostras, estrutura molecular, ângulo de contato, energia de superfície e resistência à corrosão.

#### 5.1.1 Ângulo de contato e energia de superfície

A Figura 5.1 mostra o ângulo de contato,  $\theta$ , das amostras em função do tempo de tratamento, t, e também do COPE como-recebido (linhas pontilhadas). Nota-se que o material de partida é moderadamente hidrofílico com ângulo de contato de  $75 \pm 1^\circ$ . Resultados na literatura mostram que o COPE apresenta  $\theta$  em torno de  $77^\circ$  (SHARP, 1995; TRIMBACH, et al., 2004), em boa concordância com os resultados aqui encontrados. De acordo com a literatura, o material é considerado polar (KEAR, 2003), característica que faz com que apresente boas propriedades de adesão e seja hidrofílico.

Após dois minutos de tratamento, o ângulo de contato da amostra foi reduzido cerca de 18% com relação ao material como-recebido, tornando-se mais receptivo à água. Com aumento do tempo de tratamento para quinze minutos, obteve-se superfície com  $\theta=78^\circ$ , ou seja, praticamente igual ao COPE sem tratamento. Somente para valores de t maiores que 15 minutos é que são observadas quedas significativas na molhabilidade, com valores de  $\theta$  em torno de  $100^\circ$ , passando assim de hidrofílicas para hidrofóbicas. Prestes *et al.* (PRESTES et al., 2015) também observou a mesma transição nas propriedades termodinâmicas do PVC após aumentar o tempo de exposição ao plasma de SF<sub>6</sub>. No presente trabalho, as amostras tratadas por maiores tempos apresentam o ângulo de contato elevado, da mesma forma que encontrado no politetrafluoretileno (PTFE), composto altamente não polar ( $\theta=100-115^\circ$ ) (LI et al., 2016).

Figura 5.1 - Ângulo de contato das amostras do COPE em função do tempo de tratamento. A linha tracejada central refere-se ao valor médio encontrado para o material sem tratamento sendo a largura da faixa representativa do desvio padrão correspondente.

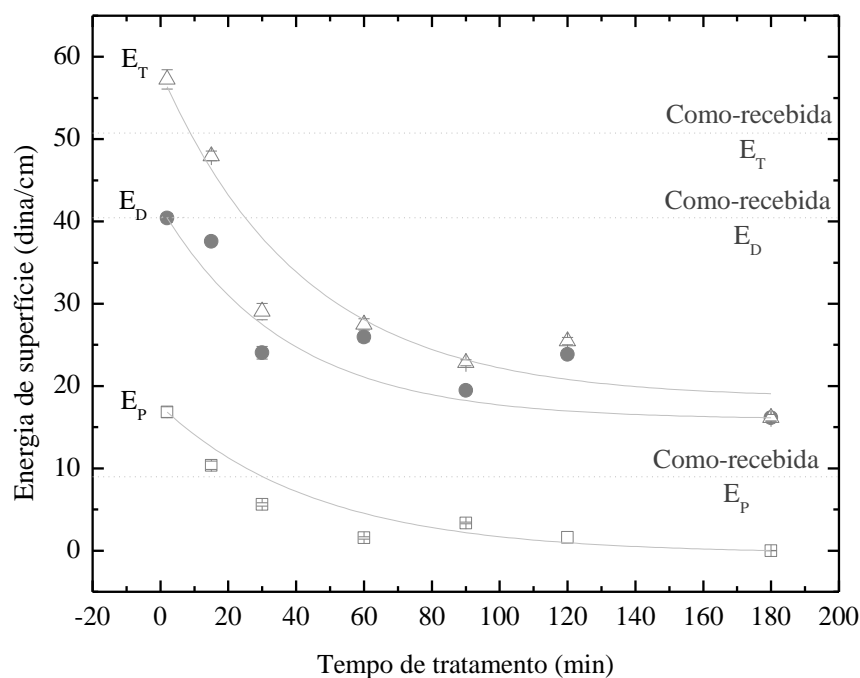


Fonte: O Autor, 2015.

Sabe-se que a molhabilidade está relacionada à presença de forças eletrostáticas entre as moléculas do fluido de prova e da superfície (ADAMSON; GAST, 1997). As forças eletrostáticas podem ser do tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido ou ligações de hidrogênio (BURKARTER, 2006). Quando grupos polares estão presentes na superfície da amostra e o líquido utilizado para medição também é polar, como a água, tais interações prevalecem. Considerando-se a fórmula química do COPE apresentada na Figura 2.5, nota-se a presença de grupos C-H que são apolares tão bem como de C-O, C=O ou (C=O)-O, que são polares, explicando o caráter hidrofílico do material como-recebido. Já o aumento na molhabilidade do COPE tratado por 2 e 15 min é então consistente com o aumento da concentração de grupos polares na superfície enquanto sua diminuição, para  $t \geq 30$  minutos, com o decréscimo na concentração destas espécies.

A Figura 5.2 mostra a energia de superfície total,  $E_T$ , das amostras como também as suas componentes polar,  $E_P$ , e dispersiva,  $E_D$ . As linhas pontilhadas representam os valores correspondentes para a amostra como-recebida.

Figura 5.2 - Energia de superfície total bem como suas componentes polar e dispersiva em função do tempo de tratamento. As linhas tracejadas referem-se ao COPE sem tratamento.



Fonte: O Autor, 2015.

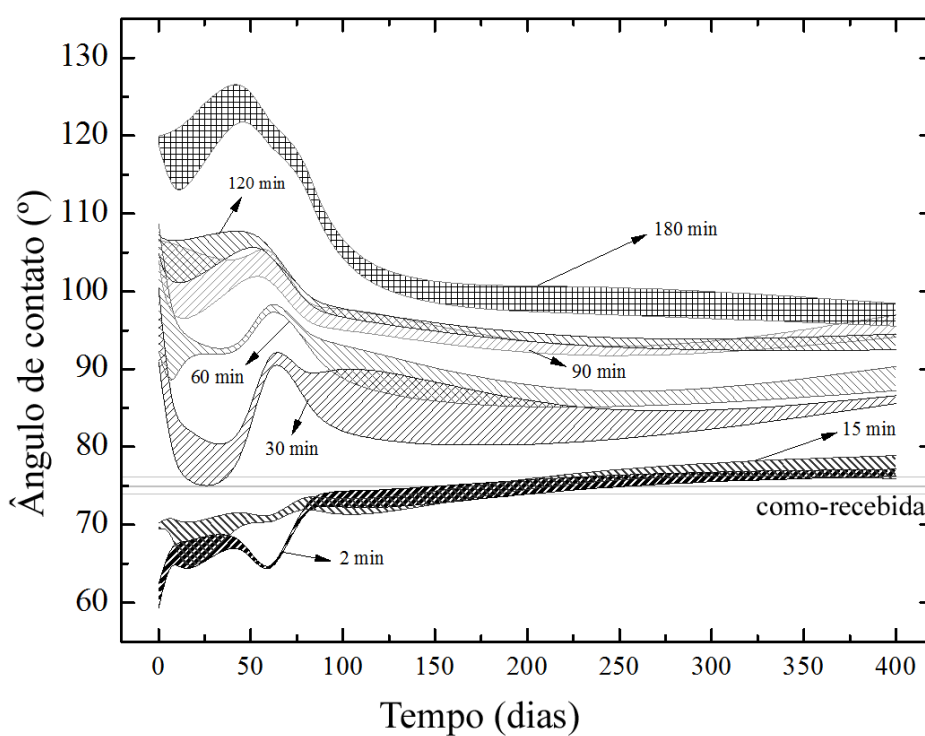
Valores obtidos a partir do ângulo de contato mostram a tendência de queda em  $E_T$  com o aumento de  $t$  é consistente com a elevação de  $\theta$  observada na Figura 5.1. Nota-se, nestes resultados, que a componente dispersiva é sempre maior que a polar, indicando que as interações apolares são as mais importantes.

A energia de superfície é observada crescer quando o COPE é tratado por 2 min, como consequência do aumento da componente polar da energia de superfície. A componente dispersiva, por sua vez, manteve-se inalterada (cerca de 41 dina/cm), indicando que a proposta de elevação na concentração de dipolos é, de fato, o fator responsável pela queda em  $\theta$  (HEGEMANN; BRUNNER; OEHR, 2003). Todavia, tratamentos com tempos de até 30 min reduzem tanto a componente dispersiva quanto a polar explicando o aumento

de  $\theta$  e sugerindo que o material se torna menos receptivo a compostos polares e apolares. Para tempos de tratamento entre 30 e 180 min, variações sutis e contrárias nas componentes polar e dispersiva são observadas, não afetando o comportamento de  $E_T$ .

A Figura 5.3 exibe o comportamento do ângulo de contato das amostras em função do tempo de envelhecimento em ar. As diferentes curvas no gráfico representam dados colhidos a partir das amostras tratadas com diferentes tempos.

Figura 5.3 - Ângulo de contato das amostras em função do tempo de tratamento obtido usando o método de gota sésil. Os resultados correspondentes para o COPE como-recebido são representados pela gama de valores entre as linhas pontilhadas no gráfico



Fonte: O Autor, 2016.

Para as amostras hidrofílicas, expostas por menores tempos ao plasma (2 e 15 min), houve aumento progressivo nos valores de  $\theta$  com o envelhecimento, tendendo aos observados no material não tratado.

As amostras expostas ao plasma por 30 e 60 minutos tornaram-se hidrofóbicas imediatamente após tratamento, porém com o envelhecimento voltaram a apresentar caráter

hidrofílico, com redução de cerca de 15% em  $\theta$ . As amostras tratadas por 90, 120 e 180 minutos tornaram-se hidrofóbicas e permaneceram, pelos 400 dias de acompanhamento, da mesma forma, muito embora tenha havido queda aproximada de 8%, 13% e 17% no ângulo de contato, respectivamente. Dentre estas amostras, a tratada com o menor tempo (90 min) resultou em menor retrocesso no ângulo de contato e valores finais muito próximos aos obtidos nos tratamentos com os maiores tempos (120 e 180 min).

A variação do ângulo de contato pelo envelhecimento também foi observada no trabalho de Prestes et al. (PRESTES, et al., 2015) que trataram o PVC em plasmas de SF<sub>6</sub>. Outro trabalho na literatura (RANGEL et al., 2007) revela que o mecanismo de retrocesso de superfícies de poliamida que se tornaram mais hidrofílicas com o tratamento de IIP e perderam o efeito do mesmo com o envelhecimento é baseado no fato que cadeias poliméricas possuem alto grau de flexibilidade e permitem rotações de grupos para regiões abaixo da superfície onde seus efeitos sobre compostos em contato com ela não são sentidos. Além disto, grupos incorporados durante o tratamento podem ser emitidos espontaneamente da superfície durante o envelhecimento, como observado para polímeros depositados a plasma (KIM et al., 2009). Tais mecanismos são favorecidos por minimizarem a energia de superfície do material e explicam a evolução das superfícies hidrofílicas no gráfico da Figura 5.3.

Por outro lado, para as amostras hidrofóbicas, a queda na energia de superfície aumenta a estabilidade das propriedades termodinâmicas de superfície, tornando variações menos prováveis. Todavia, sabe-se também que, em superfícies expostas à atmosfera, grupos orgânicos provenientes do ar são normalmente encontrados. Em uma superfície hidrofóbica tais contaminantes tendem a reduzir o ângulo de contato, fato proposto como interpretação para a queda no ângulo de contato das amostras hidrofóbicas após envelhecimento (Figura 5.3). Outra possível interpretação foi proposta no trabalho de Blanchard *et al.* para a redução do ângulo de contato de revestimentos organossilicones depositados a plasma e inicialmente hidrofóbicos. Ela é baseada na oxidação de radicais residuais deixados na estrutura do filme quando o mesmo é exposto ao ar (BLANCHARD et al., 2015). Foi observado neste estudo que materiais expostos a plasmas estabelecidos em diferentes condições apresentam distintas evoluções em  $\theta$  e que o retrocesso se correlaciona bem com a concentração de ligações pendentes deixadas na estrutura. Interessante notar que a maior evolução temporal para os resultados do presente trabalho foi observada para a amostra que foi exposta, por maiores

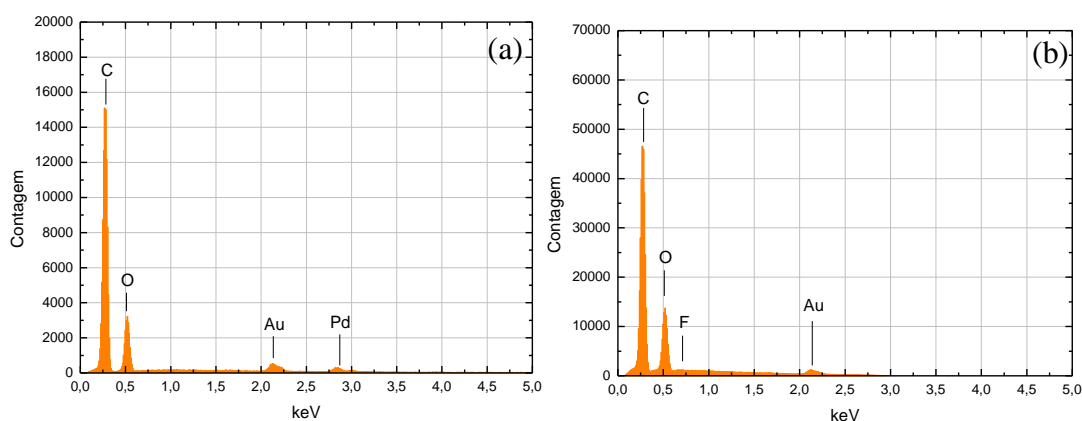
tempos, ao plasma e que, por conseguinte, deveria apresentar a maior proporção de radicais livres residuais.

Portanto, considerando-se os resultados de molhabilidade e de sua estabilidade temporal, nota-se que os tratamentos com 90 e 180 min resultaram em superfícies hidrofóbicas com maior estabilidade sendo estes considerados como os melhores resultados para a proposta em questão.

### 5.1.2 Análise Composicional e de Estrutura Molecular

As Figuras 5.4 (a) e (b) mostram os espectros de EDS do COPE como-recebido (a) e do tratado por 15 min (b). Os espectros revelam a presença de carbono (C) e oxigênio (O) na amostra como-recebida e o surgimento de flúor (F) na tratada sugerindo a incorporação deste composto pelo tratamento a plasma. A presença de Au e Pd nos gráficos referem-se à deposição a desses elementos à plasma realizado nas amostras antes de serem analisadas por XPS e EDS, para melhorar a qualidade das micrografias. É interessante observar que enxofre, também presente na atmosfera de tratamento não foi detectado, muito embora este seja uma espécie abundante no plasma. De acordo com o trabalho de Lee *et al.* (LEE, et al., 2002) grupos à base de S formados incluem  $SF_4$ ,  $SF_2$ ,  $S_2F_{10}$ . No trabalho de GANGULY *et al.* (GANGULY, et al., 2012) grupos  $F_2^+$ ,  $SF_2^+$ ,  $F^+$ ,  $F^*$  e  $S^*$  também foram evidenciados.

Figura 5.4 – Espectros de EDS das amostras como-recebida (a) bem como da amostra tratada por 15 minutos (b) em plasmas de  $SF_6$ .



Fonte: O Autor, 2015.

A Tabela 5.1 mostra as proporções atômicas de (C), (O) e (F) derivados dos espectros de EDS de todas as amostras investigadas neste trabalho.

Tabela 5.1 - Proporções atômicas derivados dos espectros de EDS, detectadas nas amostras como-recebida e tratadas em plasmas de SF<sub>6</sub> em função do tempo de tratamento

Tempo de tratamento (min)	Proporção Atômica (%)		
	C	O	F
Como-recebida	84	16	-
2	84	16	-
15	83	16	< 1
30	83	16	< 1
60	83	16	< 1
90	83	16	< 1
120	83	16	< 1
180	82	17	1

Fonte: O Autor, 2015.

Considerando-se a fórmula química do COPE apresentada na Figura 2.5,  $-\text{[C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{]}_m\text{[C}_4\text{H}_8\text{O]}_n-$ , e excluindo o hidrogênio, ela reduz-se para  $-\text{[C}_{12}\text{O}_4\text{]}_m\text{[C}_4\text{O]}_n$  com a seguinte abundância em peso  $-\text{[C}_{69\%}\text{O}_{31\%}\text{]}_m\text{[C}_{75\%}\text{O}_{25\%}\text{]}_n-$ . Considerando-se os resultados obtidos nos espectros de EDS, o COPE como-recebido apresenta 84% de C e 16% de O. Se o H for desconsiderado na fórmula química do COPE, e uma vez que não se conhece qualquer informação acerca da razão entre os dois blocos do copolímero para o COPE comercial, considera-se aceitável qualquer valor entre 69 a 75% de carbono e 31 a 25% de oxigênio.

Para as amostras tratadas com tempos entre 2 e 120 min, os valores de (C) e (O) são similares aos obtidos para o material não tratado, mas F é detectado em baixas proporções. Com 180 minutos de tratamento há aumento na concentração de F, redução na de C e aumento na de O.

A incorporação de F é consistente com a eliminação dos grupos laterais e terminações de cadeia do COPE, produzindo sítios ativos nos quais F, abundante na fase plasma, pode se conectar. Analisando-se a estrutura química do COPE (Figura 2.5) nota-se que grupos C-H e C=O são os mais acessíveis, então, os mais prováveis de serem removidos (PRADO, 2015; SANTANA, 2014). Além da acessibilidade e disponibilidade, as energias de ligação das espécies (C-H = 3,4 eV e C=O 8,0 eV)(Tabela 5.2) devem ser levadas em conta nesta análise.

Postula-se que a quebra de ligações C-H e a incorporação de flúor na estrutura através de ligações C-F sejam os principais responsáveis pela elevação no ângulo de contato e pela diminuição na energia de superfície das amostras expostas por mais de 15 min ao plasma. Esta proposta é baseada tanto na disponibilidade quanto na energia das ligações. A fragmentação da ligação C=O parece ser menos favorecida por ser menos abundante e por exigir a presença de íons energéticos positivos colidindo com a superfície. Trabalhos na literatura também demonstram a incorporação de F na estrutura do silicone, poliuretano, politetrafluoretileno e poli (cloro de vinila) (RANGEL et al., 2003, PRESTES, 2015) pelo mesmo mecanismo.

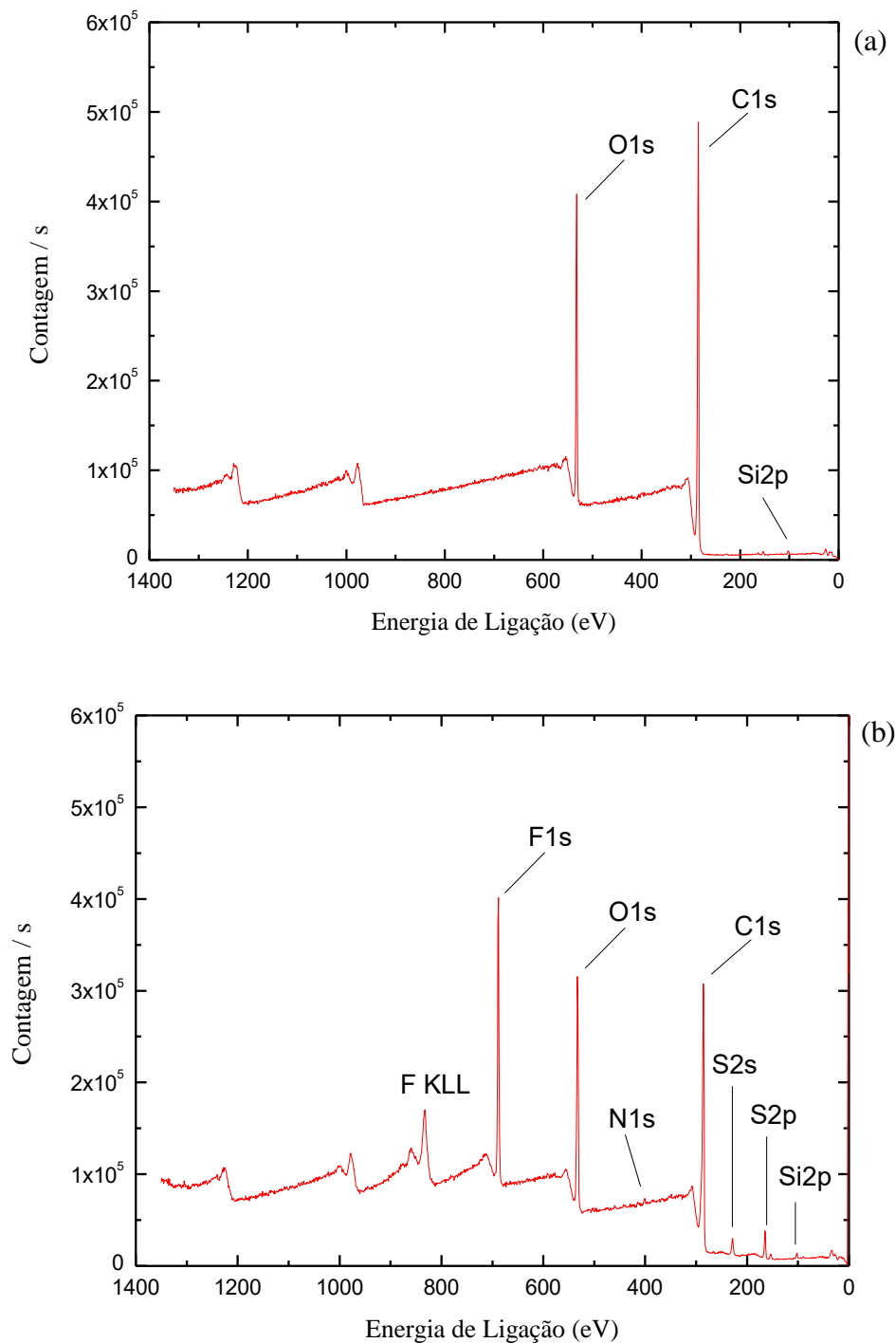
Tabela 5.2 – Valores da energia de ligação de grupos que compõem o COPE.

<b>Grupos Funcionais</b>	<b>Energia de Ligação (eV)</b>
<b>C-H</b>	4,3
<b>C=O</b>	8,0
<b>C-C</b>	3,7
<b>C=C</b>	6,4

Fonte: Adaptado de YASUDA, 2005.

A Figura 5.5 mostra os espectros de longa varredura, obtidos por XPS, para a amostra de COPE como-recebida (a) e para a tratada por 60 min (b) em plasmas de SF<sub>6</sub>. Além do C e O, baixas proporções de silício (< 2%) foram detectadas na amostra como-recebida. O surgimento do Si pode ser uma consequência de seu uso como carga mineral para melhorar a resistência mecânica ou facilitar o processo de desmoldagem após injeção (DROBNY, 2007), que foi o processo utilizado para produção das amostras. Nas amostras tratadas também foram detectadas as presenças de flúor, enxofre (< 5%) e nitrogênio (< 2%).

Figura 5.5 - Espectros de longa varredura obtidos por XPS para a amostra de COPE como-recebida (a) e para a tratada por 60 min (b) em plasmas de SF<sub>6</sub>



Fonte: O Autor, 2015.

Na Tabela 5.3 e na Figura 5.6 são apresentadas as proporções atômicas dos elementos presentes nas amostras, derivadas dos espectros de XPS.

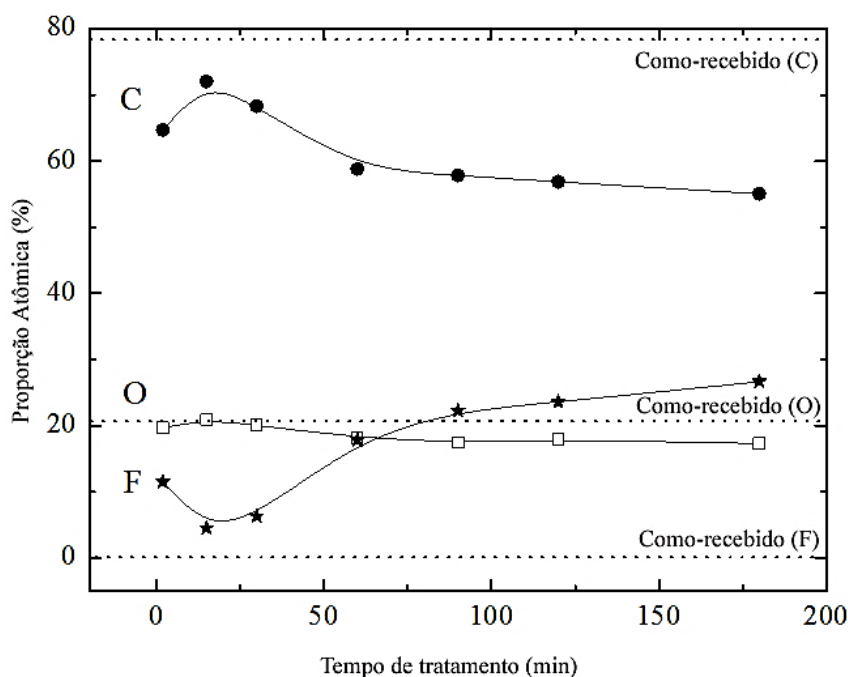
Tabela 5.3 - Proporções atômicas dos elementos presentes nas amostras tratadas por diferentes tempos em plasmas de SF<sub>6</sub>, derivados dos espectros de XPS.

Tempo de tratamento (min)	Proporções Atômicas (%)					
	Carbono	Oxigênio	Flúor	Silício	Enxofre	Nitrogênio
Como-recebida	79	21	-	1	-	-
2	65	20	12	1	3	-
15	72	21	5	-	3	-
30	68	20	6	1	5	-
60	59	18	18	1	3	2
90	58	17	22	2	1	-
120	57	18	24	-	1	1
180	55	17	27	-	1	-

Fonte: O Autor, 2015.

O gráfico da Figura 5.6 exibe os comportamentos de (C), (O) e (F) nas amostras em função de t. Estes resultados foram derivados dos espectros de XPS das amostras. Nesta figura, as proporções atômicas para o COPE como-recebido são apresentadas pelas linhas pontilhadas e revelam a presença de C e O (H não é detectado por XPS).

Figura 5.6 - Proporções atômicas de C, O e F nas amostras em função do tempo de tratamento em plasmas de SF<sub>6</sub>, derivados do espectro de XPS.



Fonte: O Autor, 2015.

Na amostra tratada durante 2 min, há queda de cerca de 17 pontos percentuais em (C) simultaneamente com o aparecimento de 12% de F. A proporção de oxigênio permanece praticamente inalterada nesta situação. Além disso, diminuições progressivas em (C) e (O) e de aumento em (F) são observadas para  $t > 15$  min.

De fato, variações semelhantes, mas opostas, são observadas em (C) e (F) para toda a faixa de tempo de tratamento. Para o tratamento mais longo, 27% de flúor foi detectado, indicando que o resultado do tratamento com plasma foi, de fato, o de fluoração. Considerando que o politetrafluoroetileno, PTFE ou Teflon, tem 33% de C e 67% de F, a incorporação de F é substancial para a condição de tratamento mais severa (PRESTES et al., 2015). Ou seja, o COPE tem seu teor de C reduzido em 23 pontos percentuais devido à incorporação de F. Consequentemente, a superfície não pode mais ser caracterizada como COPE nem mesmo como Teflon, mas como um novo material que é uma combinação de ambos. Ao contrário do que se observa na fluoração do PVC, a proporção de oxigênio diminui, sugerindo que o flúor reage eficientemente com os radicais, deixando poucos sítios disponíveis para incorporação de O quando a amostra é exposta ao ar.

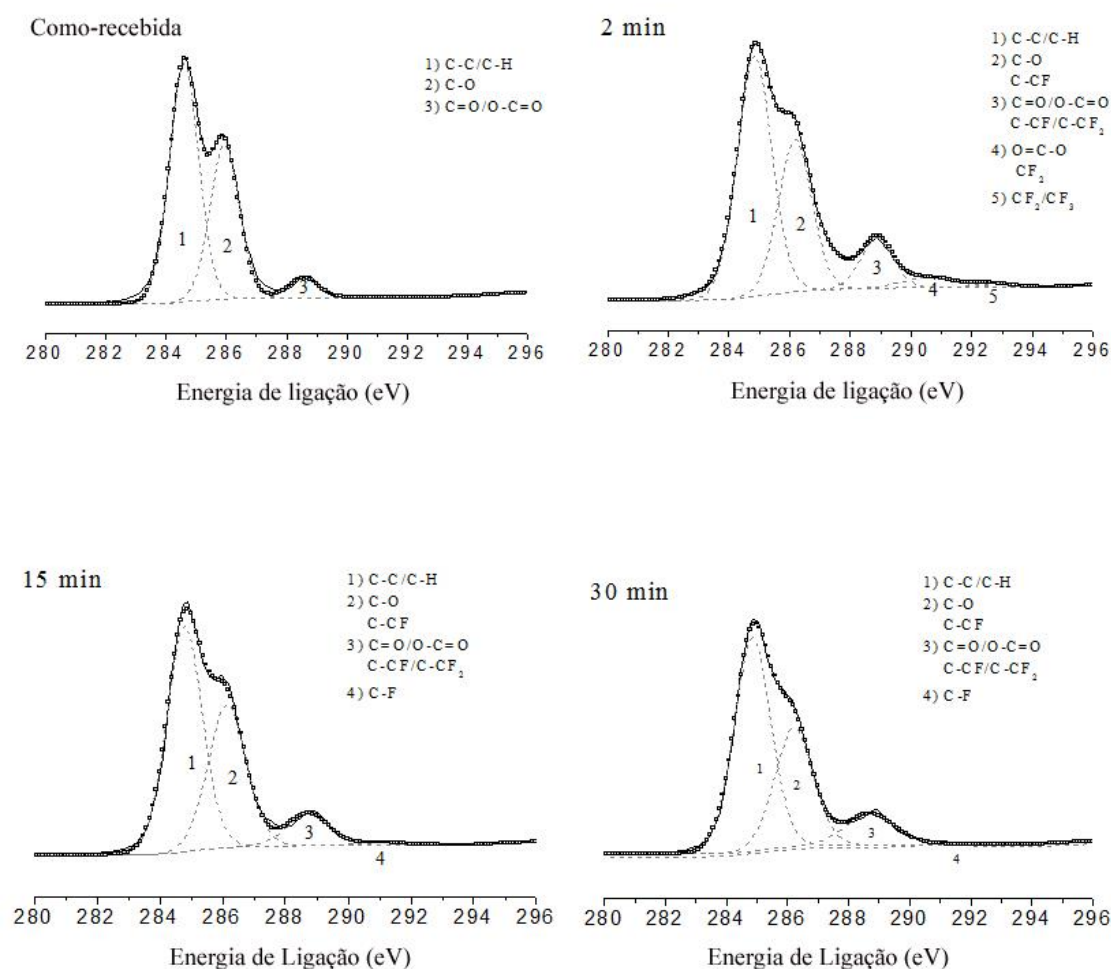
A remoção de espécies da superfície durante os tratamentos a plasma pode ocorrer por ablação física ou química. Como o flúor tem uma elevada afinidade ao hidrogênio e carbono, formam-se grupos HF e CF voláteis, contribuindo para a geração de ligações pendentes na estrutura do COPE. A formação desses grupos no plasma e a redução da proporção de C-H na estrutura resultante também foram propostas no relato de Gonçalves, que investigou filmes depositados a partir de atmosferas de misturas de hexametildissiloxano e flúor por Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (GONÇALVES, 2012). Além do ataque químico, a colisão de espécies rápidas também pode fornecer energia suficiente para quebrar as ligações, ejetar espécies e criar ligações pendentes. Em polímeros, a energia transferida por colisões iônicas é muitas vezes maior do que as energias de ligação da espécie, isto é, C-H, C=O, C-C e C=C, favorecendo assim a formação de radicais (YASUDA, 2005).

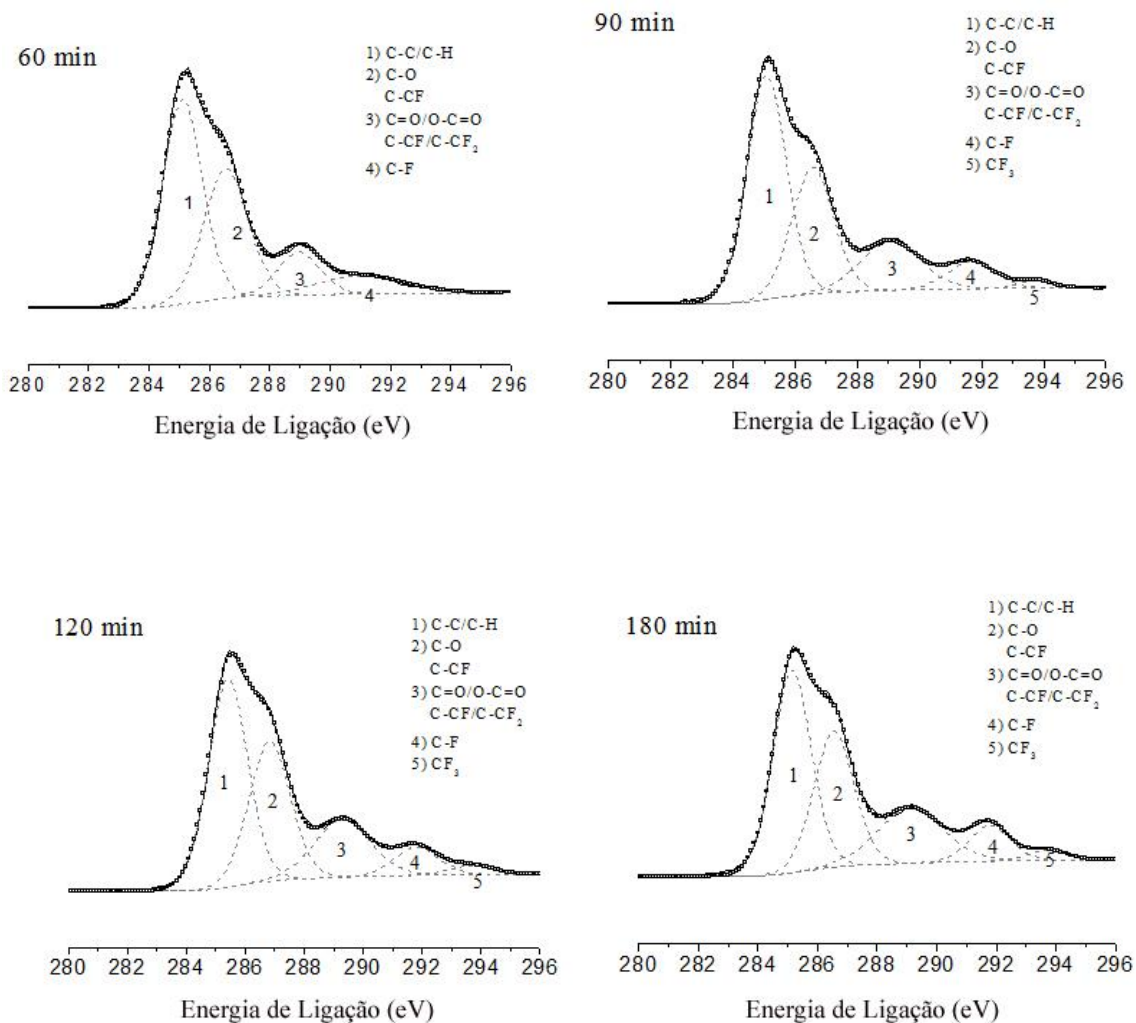
Portanto, o mecanismo principal que rege o aumento de  $\theta$  e a queda de  $E_T$ , observados para tratamentos com  $t > 15$  min, é postulado envolver a ruptura da ligação C-H e a capturação de flúor formando o grupo funcional C-F. Esta proposta baseia-se tanto na disponibilidade como na energia das ligações C-H. A fragmentação do funcional C=O parece ser menos importante, uma vez que é menos abundante e requer a presença de íons energéticos

positivos colidindo com a superfície. Na literatura, a incorporação de F pelo mesmo mecanismo que o aqui proposto é demonstrada para estruturas de silicone, poliuretano, politetrafluoroetileno e poli(cloreto de vinila) (PRESTES et al., 2015; RANGEL et al., 2003).

A Figura 5.7 apresenta os picos de alta resolução do C 1s obtidos da amostra virgem e das tratadas em plasmas de SF<sub>6</sub> com tempos de exposição variando de 2 a 180 minutos.

Figura 5.7 - Espectros de alta resolução do C1s das amostras como-recebida e das tratadas em plasmas de SF<sub>6</sub> de acordo com o tempo de tratamento. As curvas tracejadas representam o ajuste, as curvas pontilhadas são as envoltórias das curvas de ajuste e as curvas em preto são as experimentais.





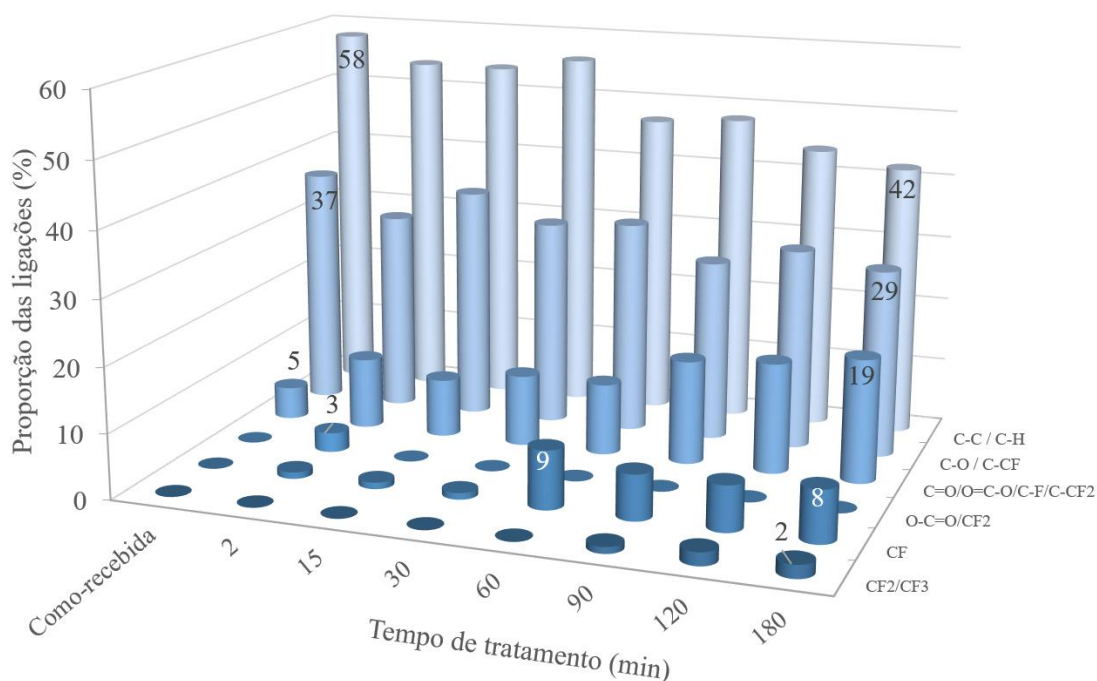
Fonte: O Autor, 2015.

O espectro do COPE como-recebido foi ajustado com 3 curvas centradas em 284,8 eV (C-C e/ou C-H) (BRIGGS, 1990; THERMOSCIENTIFIC, 2015), 286,5 eV (C-O) (PRESTES et al., 2015; BRIGGS, 1990; THERMOSCIENTIFIC, 2015) e 288,6 eV (C=O, O-C=O) (MARINS et al., 2011; HAVERKAMP; SIEW; BARTON, 2002) consistentemente com os grupos presentes na fórmula química deste composto. Para todas as amostras tratadas, a contribuição em 284,8 eV (C-C e / ou C-H) ainda está presente, mas agora a área dos picos em 286,5 eV (C-O e / ou C-CF) e 288,6 eV (C = O, O-C = O, C-F e / ou C-CF<sub>2</sub>) (MARINS et al., 2011) pode ser afetada pela presença de grupos C-F<sub>x</sub> (MARINS et al., 2011). No espectro da amostra tratada por 2 min foi incluída uma contribuição em 290,7 eV, relacionada a C-F<sub>2</sub>, e/ou O-C=O (PRESTES et al., 2015; MARINS et al., 2011). Para tempos de tratamento moderados (15-60 min), um novo pico aparece nos espectros em 291,8 eV (C-

F) (MARINS et al., 2011; LIN et al., 2010; FUJINAKI et al. 1998). Para as amostras submetidas aos tratamentos mais longos (90-180 min), foi incluída uma contribuição adicional, relacionada com  $\text{CF}_2$  ou  $\text{CF}_3$  (293,8 eV) (BRIGGS, 1990; THERMOSCIENTIFIC, 2015). A incorporação de grupos de terminação de cadeia  $\text{CF}_3$  pode ocorrer pela ruptura do anel aromático ou dos ramos alifáticos na estrutura COPE (Figura 2.5), permitindo a ligação de três átomos de F no C terminal da cadeia principal. Outra possibilidade é a formação de  $\text{CF}_3$  na fase plasma e a sua incorporação em ligações pendentes de C geradas em qualquer parte do esqueleto do polímero ( $-\text{C}-\text{CF}_3$ ).

A partir das simulações (Figura 5.8), foi calculada a proporção de cada contribuição para a área total do pico.

Figura 5.8 – Proporção de ligações C-C/C-H, C-O/C-CF, C=O/O=C-O/C-F/C-CF<sub>2</sub>, O-C=O/CF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub> e CF<sub>3</sub> nas amostras em função de t determinada pelos resultados de XPS.

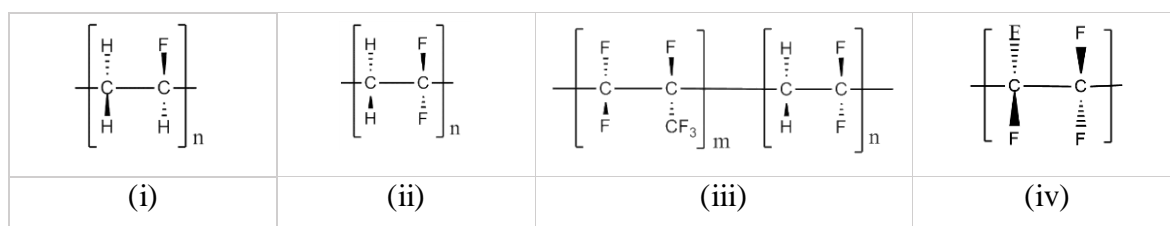


Fonte: O Autor, 2015.

Nos resultados, representados na Figura 5.8 em função de t, observa-se uma redução na proporção de grupos C-C/C-H com o aumento de t, corroborando a proposta de que C e H são removidos. Apesar da contribuição dos grupos C-CF para o pico em 286,5 eV, sua

área é reduzida a uma taxa muito semelhante à de C-C/C-H, indicando a dominância da perda de funcionais C-O para o comportamento desse pico. Esta tendência sugere quebra do esqueleto polimérico principal (C-O) com emissão de material e/ou conversão de ligações C-O em C=O. O aumento da área relacionada à contribuição em 288,6 eV apoia a última proposta. Além disso, o crescimento do grau de insaturação (C=O, O-C=O) também aponta para um aumento na reticulação da cadeia, uma vez que ambos os processos, o aumento da insaturação das ligações C e da reticulação, são baseados na criação e recombinação de ligações pendentes na estrutura polimérica. Além das variações na proporção e tipo de grupos de carbono oxidado que foram detectados na estrutura, é também evidente um aumento geral na área dos picos relacionados com as ligações  $CF_x$ . Os grupos fluorados que são susceptíveis de serem formados pelo plasma de  $SF_6$  estão ilustrados na Figura 5.9 enquanto a evolução geral da superfície COPE com o aumento do tempo de tratamento é apresentado na Figura 5.10.

Figura 5.9 –Estrutura química dos grupos (i)  $(-CHFCH_2-)_n$ , (ii)  $(-CF_2CH_2-)_n$ , (iii)  $(-CF_2CF_2-)_n$  e (iv)  $CF_2CF_2$ .

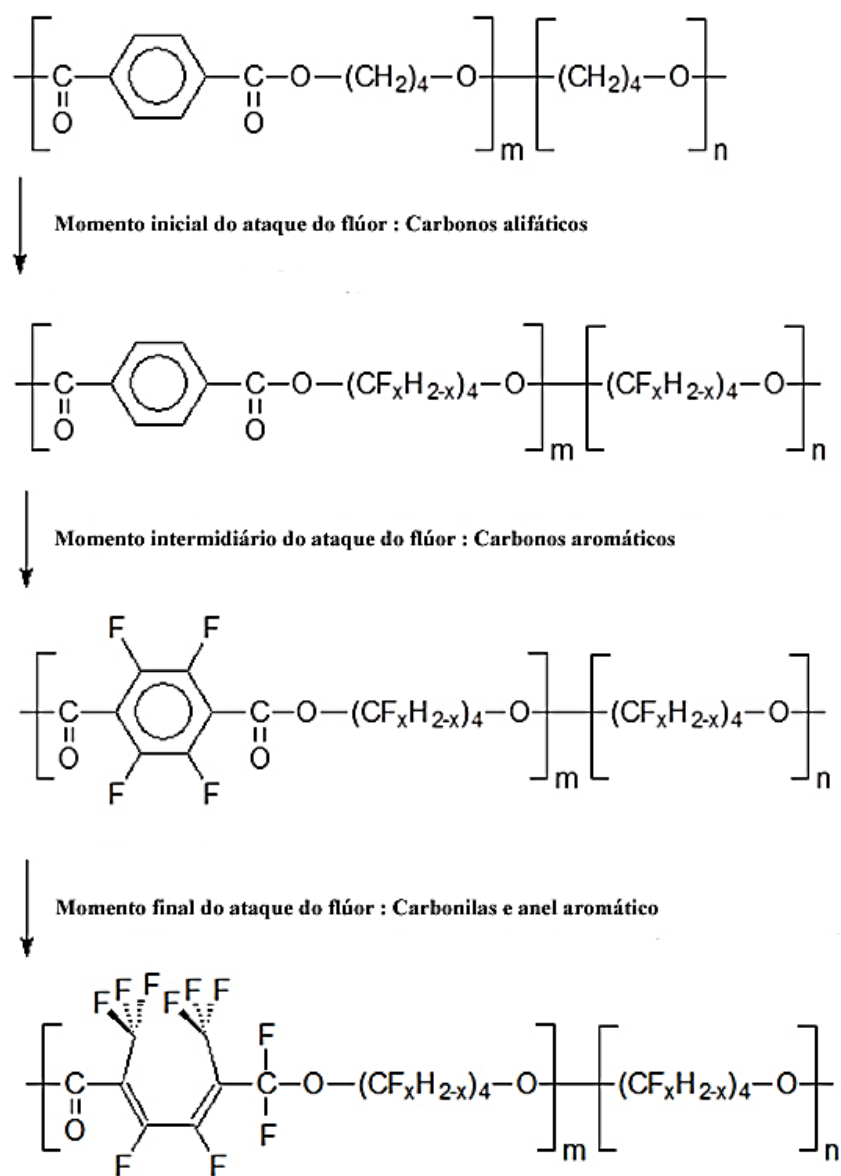


Fonte: O Autor, 2015.

Em geral, a evolução estrutural reflete a substituição do terminal H por F. Assim, as relações semelhantes, mas opostas, observadas nas curvas de (C) e (F) no gráfico da Figura 5.5 são causadas, quase que exclusivamente, pelo aumento na proporção do flúor na estrutura.

A substituição do hidrogênio, que não é detectada por XPS, por F, que é levado em consideração, reduz então proporcionalmente as quantidades de C e O na estrutura. Em outras palavras, a perda de C e O não é essencial para o processo de floração, enquanto a emissão de H sim.

Figura 5.10 – Representação da evolução da estrutura do COPE com o aumento do tempo de fluoração.



Fonte: O Autor, 2015.

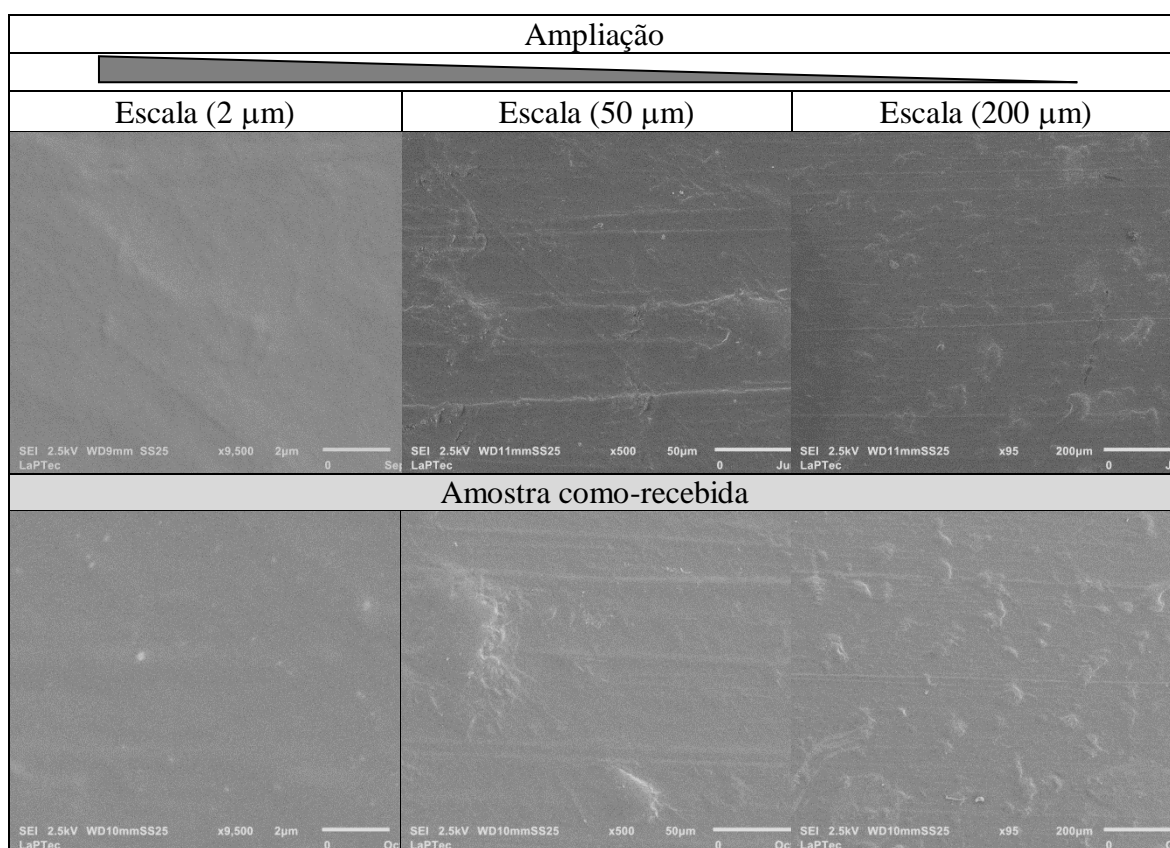
Quando o tratamento é conduzido durante tempo suficiente, são criados grupos tipicamente encontrados no Teflon,  $(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ , que evoluem, para o mais longo tempo de tratamento, para funcionais altamente fluorados  $(-\text{CF}_2\text{CF}_3)_n(-\text{CF}_2\text{CF}_2-)_n$ . Embora este grupo altamente fluorado não possa ser considerado como uma unidade uniformemente repetida na estrutura superficial, é uma boa representação do que a estrutura está sendo transformada, como ilustrado na Figura 5.10.

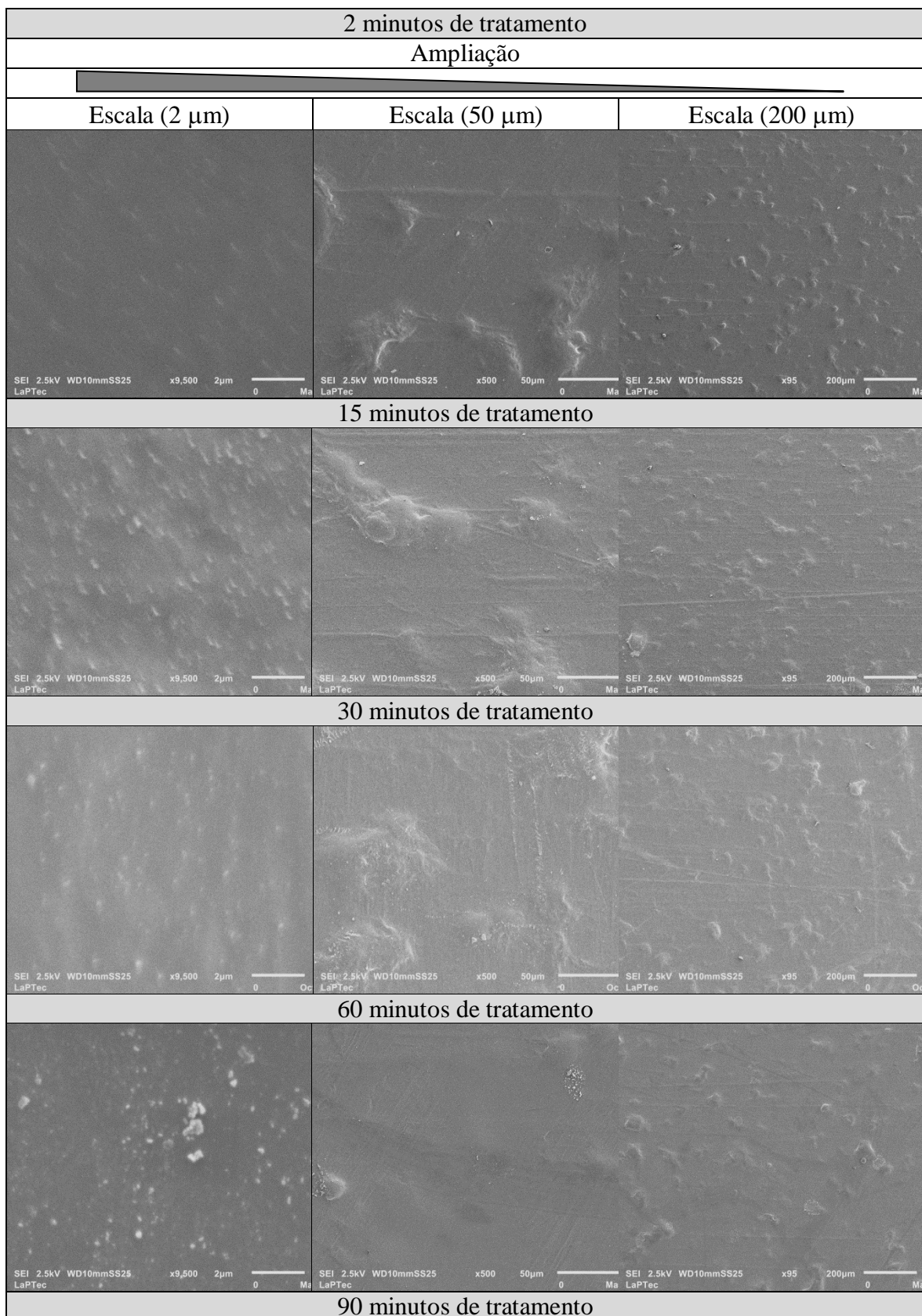
Assim, nas amostras tratadas por tempos mais curtos (2-15 minutos), a perda de grupos C-H não polares e a preservação dos grupos polares (C=O, O-C=O) expõe os dipolos de superfície à interação com água, explicando assim a queda de  $\theta$  (Figura 5.1) e o crescimento de  $E_P$  (Figura 5.2). Por outro lado, a substituição de ligações C-H pelos grupos C-F, C-F<sub>2</sub> e C-F<sub>3</sub> é indicada como o principal mecanismo responsável pelo aumento de  $\theta$  e diminuição em  $E_T$  para  $t > 15$  min. A mesma tendência de perda de grupos C-C/C-H e de aumento na concentração de grupos fluorados foi verificado na literatura para o tratamento do poliestireno utilizando plasmas contendo flúor (DI MUNDO, PALUMBO, D'AGOSTINO, 2009).

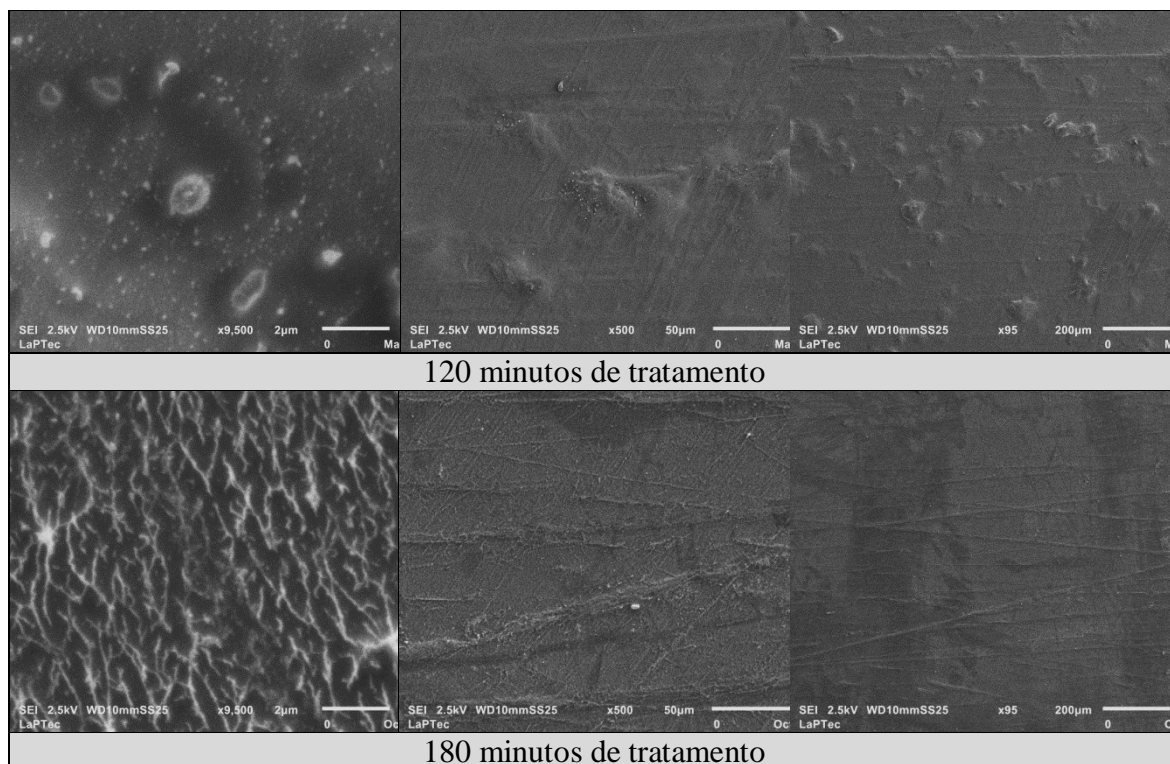
### 5.1.3 Morfologia e Topografia Superficial

A Figura 5.11 mostra as micrografias de elétrons secundários da amostra como-recebida e das tratadas, por diferentes tempos, em plasmas de SF<sub>6</sub>, obtidas com diferentes ampliações.

Figura 5.11 - Micrografias das amostras de COPE como-recebida e das tratadas em plasma de SF<sub>6</sub> por diferentes tempos. (Micrografias com barra de escala de 2, 50 e 200  $\mu$ m).







Fonte : O autor.

A micrografia de maior ampliação das amostras como-recebidas revela a presença de uma estrutura granular plana e uma matriz contínua. A estrutura granular, com média de 70  $\mu\text{m}$  de diâmetro do grão (Software Gwyddion) (KLAPETEK, 2015) não pode ser associada com as fases do COPE, mas ao invés disso, com os aditivos à base de Si incorporados no material comercial pelo processo de extrusão e injeção. (DROBNY, 2007).

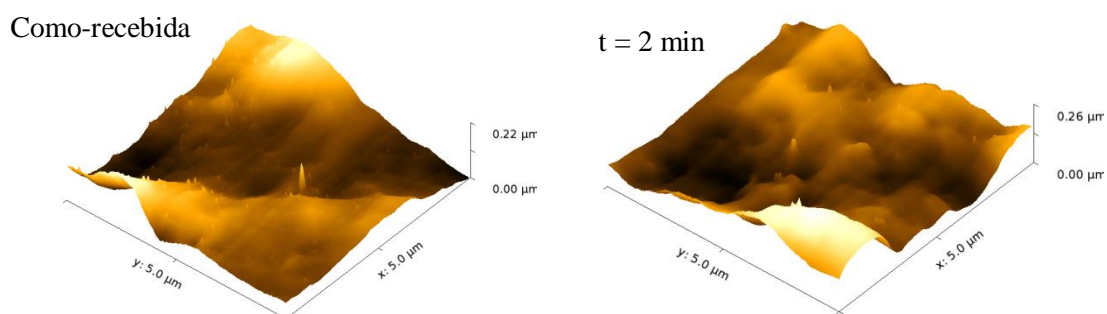
Na superfície que foi tratada por 2 min, ondulações são menos evidentes e pontos brilhantes são mais perceptíveis nas micrografias de maior ampliação (a). A concentração e o tamanho desses pontos tendem a aumentar com  $t$ , sem que ocorram alterações significativas na morfologia de maior escala. Partículas de centenas de nanômetros até poucos micrometros (1-3  $\mu\text{m}$ ) surgem na superfície do material tratado por 120 min, condição que ocorre remoção substancial de material criando depressões. O particulado fino revelado no material por ablação é também atribuído aos aditivos enquanto a matriz aparentemente regular deriva da combinação das fases elastomérica e termoplástica. No entanto, não se espera uma matriz uniforme quando se considera a separação entre as partes rígida e flexível na morfologia do COPE, apresentada na Figura 2.1, adaptada de Kear (KEAR, 2003). Portanto, de acordo com esta evidência, o ataque químico seletivo expõe as partículas aditivas.

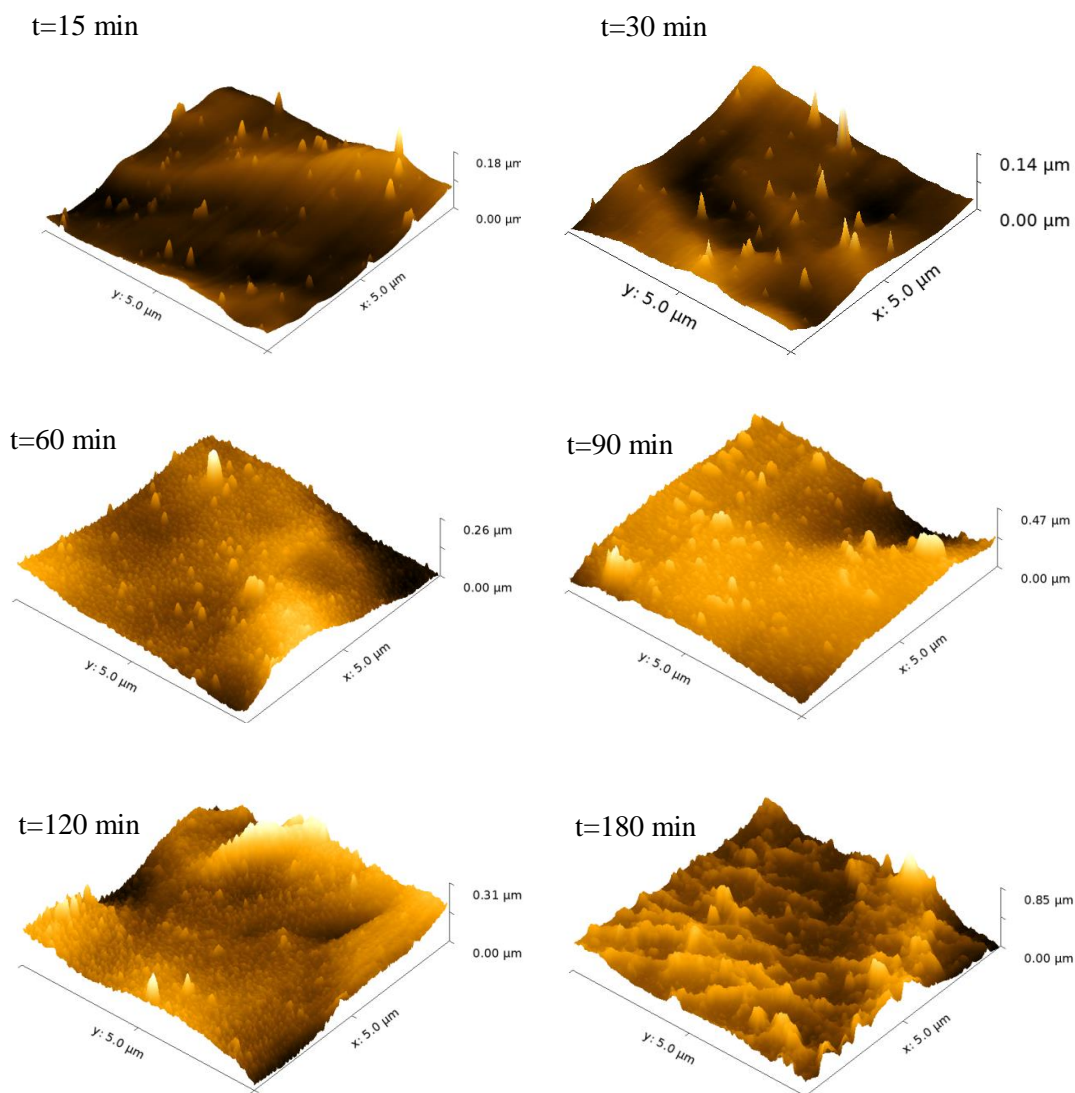
Alterações morfológicas significativas são observadas na amostra tratada por 180 minutos, mesmo na micrografia de menor ampliação. Os grãos são substituídos por cavidades resultando em uma morfologia que se assemelha aos das membranas porosas.

A alteração na morfologia da superfície com os tratamentos a plasma é atribuída à remoção de material pelos processos de ablação química e física e da dependência dos mesmos com o tempo de tratamento. Pouco material é removido nos tratamentos com os menores tempos, mantendo a morfologia praticamente inalterada. Esta é uma situação interessante quando se considera que a composição química da mesma foi modificada. Já para os tratamentos com tempos maiores que 15 min, as alterações morfológicas são mais notórias como também a proporção de F incorporado alterando ambos: composição e morfologia.

A Figura 5.12 mostra os perfis topográficos com  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  das superfícies tratadas em plasmas de  $\text{SF}_6$ . As regiões escolhidas para a inspeção estavam fora da interface entre os aglomerados maiores e a matriz de elastômero. O perfil da amostra como-recebida, também apresentado na figura, revela uma estrutura aparentemente uniforme com defeitos pontiagudos de centenas de nanômetros de diâmetro e altura. Nota-se também que a superfície do COPE é acidentada apresentando grandes variações de altura nas diferentes regiões como também buracos, resultado do processo de fabricação. Estes são prontamente interpretados quando se considera a configuração da fase elastomérica na representação esquemática da Figura 2.1. Infere-se que, nesta imagem, as regiões mais elevadas correspondam à borda dos aglomerados ( $70\ \mu\text{m}$ ) observados nas micrografias, as estruturas pontiagudas representam o material particulado fino ( $1\text{-}3\ \mu\text{m}$ ) e a região mais uniforme, a matriz do COPE.

Figura 5.12 - Perfis topográficos obtidos por AFM (a) do COPE como-recebido e dos tratados em plasmas de  $\text{SF}_6$  de acordo com diferentes tempos de tratamento.





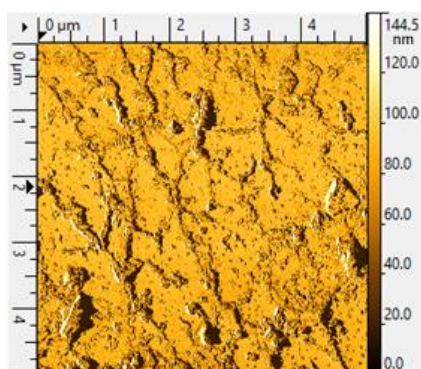
Fonte: O Autor, 2015.

O mesmo aspecto é observado na imagem da amostra que foi tratada a plasma por 2 min, sendo somente modificada a altura do desnível entre as diferentes partes. A remoção de material pela ablação física (*sputtering*) e química (*etching*) parece tornar a superfície mais nivelada. Quando os tratamentos com 15 min foram impostos, a superfície tornou-se mais plana e as estruturas pontiagudas tipo agulha, evidentes nas imagens anteriores, aumentadas. Estas tendências são mantidas para a amostra tratada por 30 min. Já para os maiores tempos de tratamento (60 a 120 min), a concentração de pontas cresce pelo surgimento de estruturas de menores dimensões ao redor das maiores. Nota-se que a altura das agulhas diminui com o crescimento de  $t$  entre 60 e 90 min. A criação de cavidades é

confirmada no perfil da amostra exposta ao plasma por 180 min, onde o material aglomerado desaparece resultando numa estrutura de material composta de filetes paralelos. O desaparecimento de Si da superfície das amostras tratadas durante os tempos mais longos é uma prova adicional de degradação e eventual remoção de partículas. De acordo com a imagem de contraste de fase desta amostra, adquirida por AFM e apresentada na Figura 5.13, os filetes restantes são compostos por um material com maior rigidez do que o material ao seu redor, sugerindo a preservação das fases do COPE alteradas por plasma após a completa remoção das partículas.

Associando-se os resultados de morfologia (Figura 5.11) e de topografia (Figura 5.12) nota-se que a remoção de material durante o processo de fluoração altera a topografia de maior escala, promovendo regularização da superfície do material como-recebido.

Figura 5.13 – Imagens de contraste de fase obtidos por AFM do COPE tratado por 180 minutos no plasma de SF<sub>6</sub>.



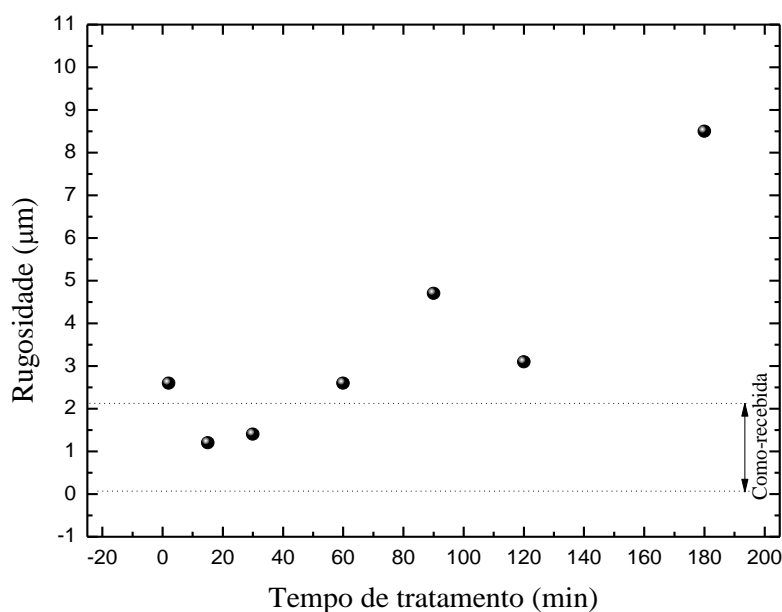
Fonte: O Autor, 2015.

Este resultado indica que as matrizes regulares do COPE (KEAR, 2003) composta por fase elastoméricas e termoplásticas, são as mais afetadas pelo processo de ablação por apresentarem estrutura menos coesa que a do particulado de carga. Esta remoção proporciona a revelação do material particulado com dimensões da ordem de alguns micrômetros, que normalmente fica recoberto pela matriz uniforme do COPE. O crescimento na altura e concentração destas estruturas com  $t$  é consistente com o fato deste material ser mais resistente ao ataque do plasma que o material ao redor. A fluoração ocorre então neste material remanescente, razão pela qual o teor de F é praticamente constante nas amostras

(Figura 5.6) tratadas com valores de  $t$  entre 90 e 180 min. Por fim, a remoção contínua de material libera as partículas que ficam desconectadas, aumentando a sua probabilidade de ejeção. Isto explica a ausência de partículas na micrografia do material exposto ao tratamento mais longo (Figura 5.11).

A Figura 5.14 mostra a rugosidade média superficial das amostras ( $R_a$ ) em função de  $t$ , obtidas a partir de uma varredura de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  obtidas por AFM. O intervalo de valores observado para o COPE como-recebido é representado entre linhas tracejadas. Para tempos de exposição curtos, as amostras apresentam  $R_a$  dentro da gama de valores esperados para o COPE não tratado. O desvio deste comportamento é detectado apenas em amostras expostas ao plasma por  $t > 60$  min. Como a escala do eixo  $z$  nos perfis topográficos dessas amostras (Figura 5.12) é maior do que nas demais, as estruturas superficiais detectadas também são maiores, explicando a tendência crescente em  $R_a$ . Portanto, mudanças topográficas maiores ocorrem para tempos superiores a 60 minutos, corroborando a ideia de intensificação da remoção de material nessas condições. No entanto, também é esperado um efeito prejudicial na resistência mecânica das amostras sob a ablação intensa, especificamente quando a deterioração do material restante começa a ocorrer.

Figura 5.14 - Rugosidade média superficial do COPE em função do tempo de tratamento em plasmas de SF<sub>6</sub>, obtidos em varredura de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  por AFM. As linhas tracejadas referem-se ao range de rugosidade para o COPE como-recebido.



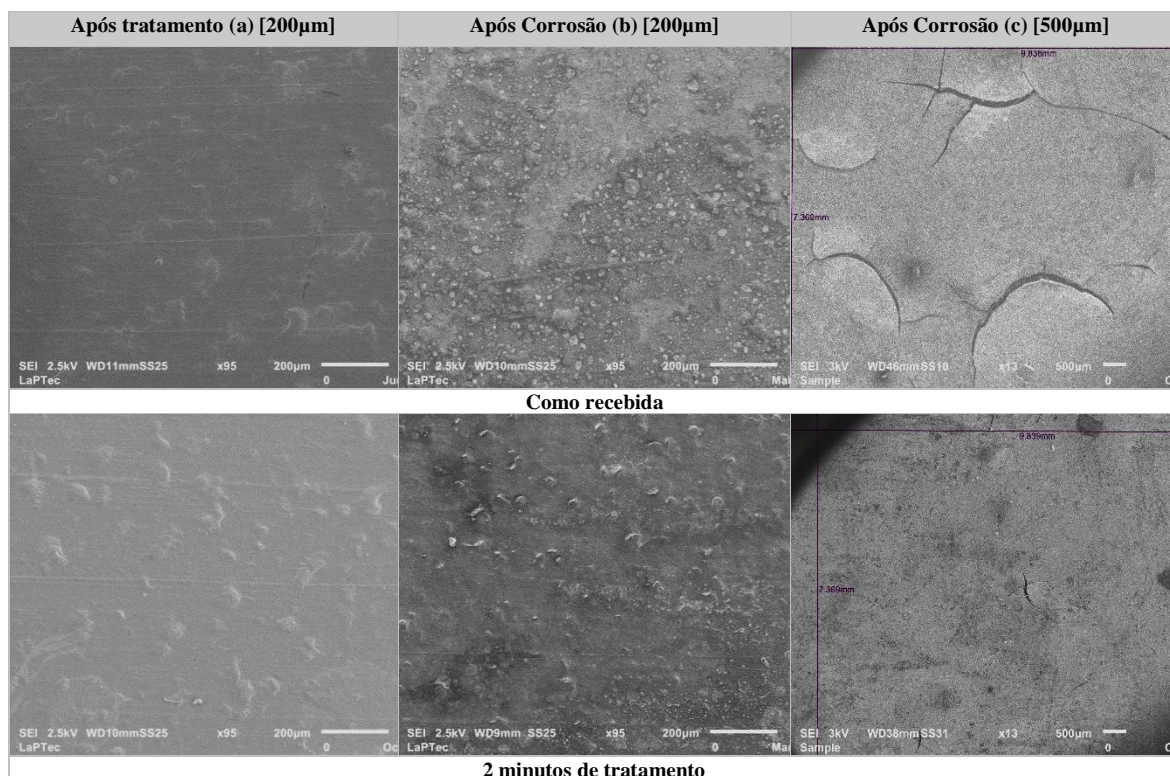
Fonte: O Autor.

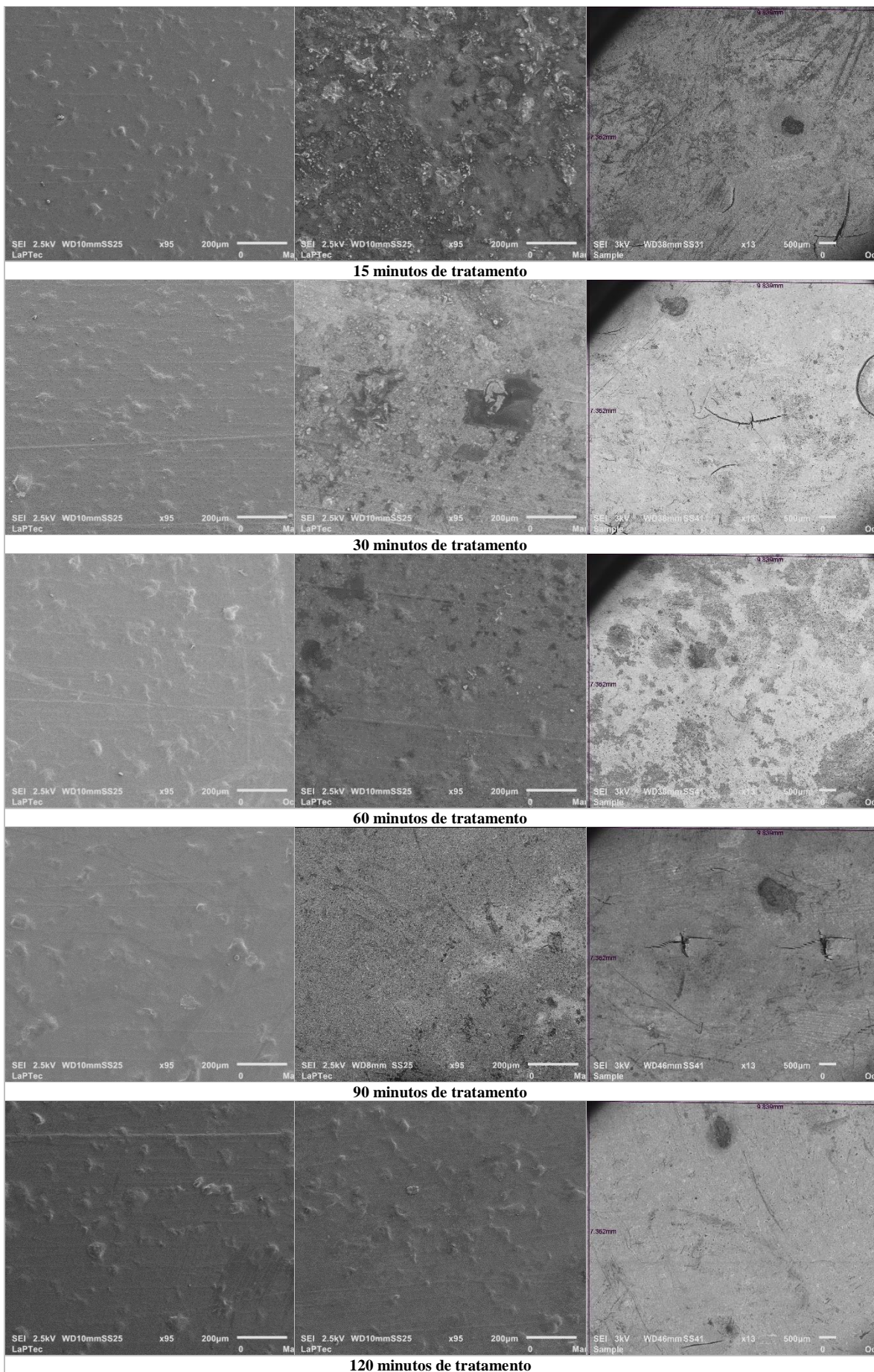
Como o relevo superficial pode afetar a molhabilidade superficial, as tendências no ângulo de contato e rugosidade da superfície foram comparadas procurando-se correlações (QUIRK; ZHUO, 2001). Uma relação direta é estabelecida entre a rugosidade e os dados do ângulo de contato, sugerindo o efeito da microestrutura superficial na molhabilidade. Esta inferência é também suportada pela análise química: embora nenhuma das amostras tratadas tenham atingido o teor de F do PTFE (67%), os ângulos de contato dos dois materiais são semelhantes. Portanto, composições químicas diferentes que produzem a mesma molhabilidade indicam a influência de outro parâmetro, o relevo de superfície.

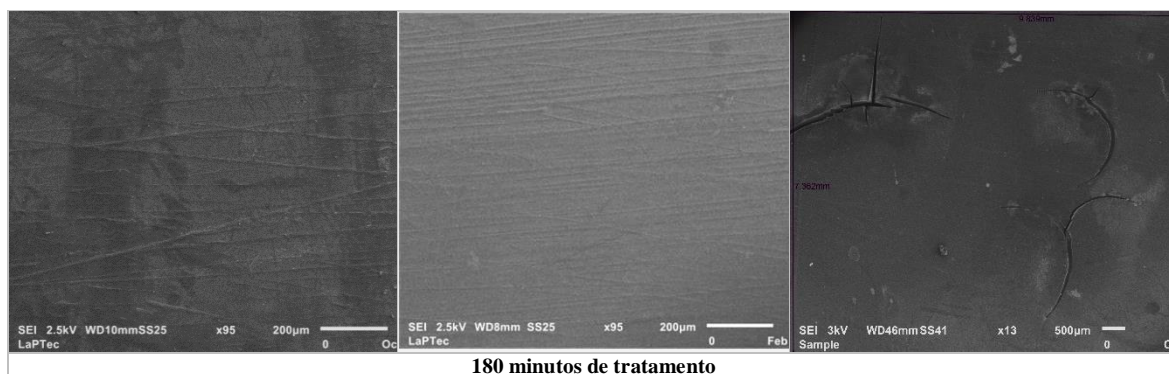
#### 5.1.4 Morfologia e composição elementar após imersão em água clorada.

A Figura 5.15 mostra as micrografias representativas das superfícies como-recebida e das tratadas antes (esquerda) e depois (centro e direita) de serem submetidas ao ataque em solução clorada. Os resultados correspondentes para a amostra como recebida também estão incluídos.

Figura 5.15 – Micrografias das amostras de COPE como-recebida e das tratadas em plasmas de  $SF_6$  de acordo com o tempo de tratamento (esquerda) bem como após corrosão em água clorada (centro e direita).





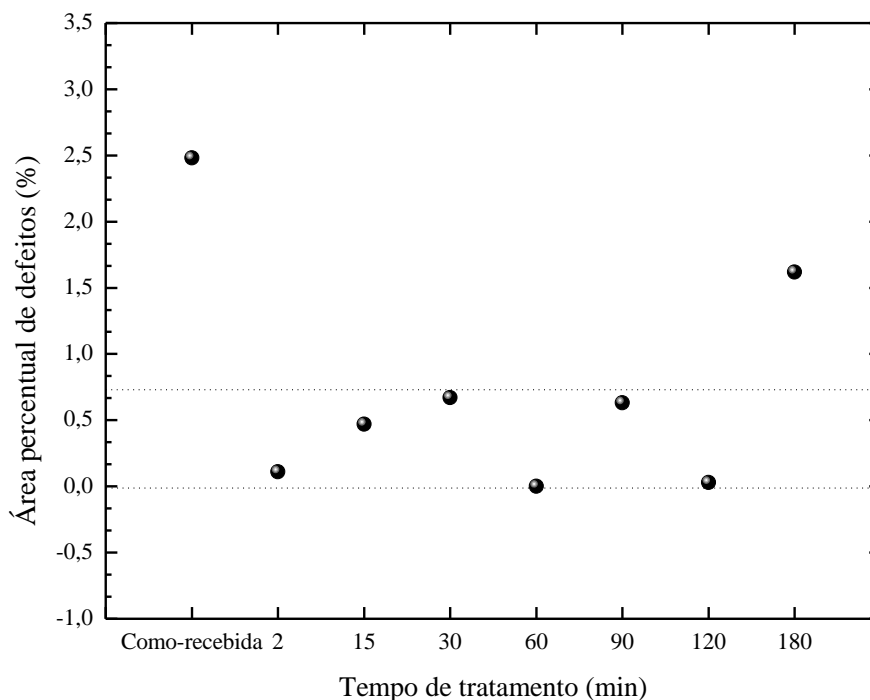


Fonte: O Autor, 2015.

A água clorada promove asperezas na superfície do COPE não tratado (b), uma vez que remove as camadas superficiais, expondo as partículas. Os blocos de aditivos são claramente mostrados nesta micrografia, e exibem uma grande variação na dimensão. Em alguns pontos da superfície (c) há o surgimento de fissuras, um fenômeno responsável pelas falhas observadas em componentes que utilizam o COPE como matéria prima. O ataque químico degrada e, eventualmente, rasga a matriz do COPE, especialmente em regiões onde a remoção das partículas gera poros para a permeação da solução. Para o COPE não tratado, as fissuras têm comprimento de milímetros mas têm características diferentes nas amostras tratadas a plasma.

A percentagem de área superficial ocupada por rachaduras,  $%A_c$ , na área inspecionada total foi avaliada (de acordo com procedimento da seção 4.3.4) e é apresentada na Figura 5.16 em função de  $t$ . Apesar da oscilação dos valores (0,0 - 0,7%) para os tempos de tratamento situados entre 2 e 120 min, uma redução geral na  $%A_c$  é detectada após a fluoração. Mesmo as amostras que se tornaram mais hidrofílicas (2 e 15 min) do que o COPE como-recebido apresentaram um melhor desempenho mediante ataque químico do que o material como-recebido. No entanto, à medida que o tempo de tratamento é aumentado para além de 120 min, os resultados sugerem a fragilização das cadeias restantes do material. Esta é a razão pela qual a superfície que apresentou o maior ângulo de contato, a maior rugosidade e a maior proporção de flúor (180 min) não apresentou os melhores resultados de resistência à degradação em água clorada.

Figura 5.16 - Percentagem da área ocupada por defeitos gerados durante os testes de corrosão em função do tempo de tratamento das amostras.



Fonte: O Autor, 2015.

A Tabela 5.4 mostra a proporção atômica dos elementos químicos identificados nas amostras após testes de corrosão. Para a amostra virgem, nota-se perda substancial de carbono, que inicialmente representava 84% das espécies (Tabela 5.1). Os elementos eletronegativos da solução, B e Cl, têm afinidade ao H e ao C, formando grupos HCl, BH, BHB, CCl, que são liberados para solução contribuindo com a remoção de material e a formação de ligações pendentes onde tais elementos são ligados e então incorporados na superfície. Este mecanismo de corrosão é intenso o suficiente para incorporar elevadas proporções de Cl (14%) e B (28%) na superfície.

Nota-se que o composto mais eletronegativo é o mais intensamente incorporado na superfície. Além disto, os elementos da solução são incorporados mesmo nas amostras tratadas a plasma; todavia, a incorporação tende a diminuir com o aumento do tempo de tratamento, indicando que a presença de F, um elemento também eletronegativo, inibe a ação dos compostos da solução. Nota-se o comprometimento entre a incorporação de flúor pelo plasma e a fragilização da estrutura do material. Isto explica a razão pela qual o material que

apresentou o maior ângulo de contato e a maior proporção de flúor não apresentou resistência à água clorada.

Considerando-se tais aspectos elege-se a amostra que foi tratada por 120 min como a que apresentou a melhor resistência ao ataque em água clorada em comparação com o material como-recebido.

Tabela 5.4 - Composição Elemental das amostras (virgem e tratadas) expostas ao teste de corrosão em água clorada.

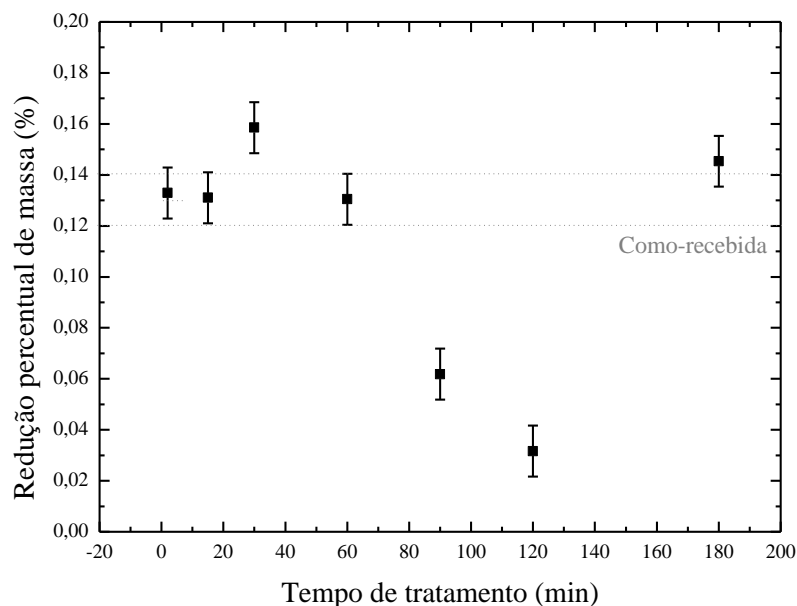
Tempo de tratamento	Proporções Atômicas (%)				
	C	O	B	Cl	F
<b>Como-recebida</b>	40	18	28	14	-
<b>2 min</b>	67	32	-	-	1
<b>15 min</b>	41	17	28	13	1
<b>30 min</b>	53	16	18	12	1
<b>60 min</b>	57	15	14	13	1
<b>90 min</b>	66	16	9	8	1
<b>120 min</b>	59	16	13	11	1
<b>180 min</b>	81	18	-	-	1

Fonte: O Autor, 2015.

### ***5.1.5 Perda de massa em testes de ablação em plasmas de O<sub>2</sub>***

Outra forma utilizada para avaliar a resistência à corrosão de um material é pelo processo de ablação em plasmas de O<sub>2</sub>, ambiente rico em espécies reativas (O) e energéticas (O<sup>+</sup>). A Figura 5.17 mostra a redução relativa de massa das amostras em função do tempo de exposição ao plasma de corrosão. A faixa de valores compreendida entre as linhas pontilhadas representa a perda de massa no COPE como-recebido.

Figura 5.17 - Redução percentual de massa em função do tempo de tratamento. As linhas pontilhadas referem-se à quantidade correspondente para o COPE sem tratamento.



Fonte: O Autor, 2015.

É interessante notar que para as amostras tratadas com tempos entre 2 e 60 min não há alteração na proporção de massa perdida, mas para as tratadas com tempos de 90 e 120 min, ela é quase 10 vezes menor. Para o maior tempo de tratamento (180 min) o material volta a se comportar como o COPE não tratado. Apesar da natureza essencialmente diferente dos testes de ablação seus resultados concordam bem com os obtidos no ensaio com derivado de cloro e permitem apontar a amostra tratada por 120 minutos como a que proporcionou os melhores resultados nos testes de corrosão a plasma, em virtude da perda de somente 0,03% de sua massa total.

Portanto, em comparação com o material como recebido, a amostra que apresentou a melhor resistência à água clorada e ao oxigênio ativo foi a tratada por 120 min. Embora existam apenas pequenas diferenças estruturais e de composição entre esta superfície e aquelas obtidas com 90 e 180 minutos, o equilíbrio entre a incorporação de F e a degradação da estrutura explica os diferentes resultados de corrosão. Este mesmo fato explica a correlação entre o ângulo de contato e a resistência à corrosão apenas para a gama de tempos de tratamento entre 2 e 120 min.

### *5.1.6 Considerações finais*

As propriedades superficiais de COPE são alteradas pelos tratamentos em plasmas de SF<sub>6</sub>, sendo as alterações dependentes do tempo de tratamento. Superfícies com diferentes características topográficas e morfológicas são criadas pela remoção de material durante o tratamento. Podem ser obtidas amostras mais hidrofílicas ou mais hidrofóbicas do que o material como-recebido, como consequência da perda de grupos não polares e da incorporação de diferentes grupos funcionais fluorados (CF, CF<sub>2</sub> ou CF<sub>3</sub>).

A via principal para a incorporação de F no material remanescente ocorre por dehidrogenação, uma vez que C e O são mais fortemente ligados. Embora a proporção de F incorporado seja similar para os tratamentos mais longos, os ângulos de contato são diferentes, mostrando que a composição química não é o único fator relevante. Aspectos como rugosidade, enfraquecimento estrutural induzido pela incorporação de F e concentração de radicais, afetam a interação superficial com outros meios. Para os tratamentos mais longos, a superfície “não poderia mais ser caracterizada como COPE”, mas como um novo material. O ângulo de contato não é temporalmente estável com o envelhecimento mesmo para amostras que se tornaram tão hidrofóbicas como Teflon. A taxa de recuperação aumenta quando o tempo de tratamento aumenta.

A taxa de corrosão de COPE em plasmas de oxigênio não é afetada pelos tratamentos realizados de 2-60 min, enquanto melhorias são detectadas na resistência à água clorada. Observam-se, no entanto, melhorias substanciais, em ambos os testes, para amostras tratadas durante 120 min. Para o tratamento mais longo, apesar da alta proporção de F, uma deterioração das propriedades superficiais torna-se evidente sem nenhum ganho na resistência química. Assim, a condição ótima de tratamento é considerada a de 120 min, uma vez que resultou numa nova superfície com maior resistência à corrosão à água clorada e ao oxigênio ativo.

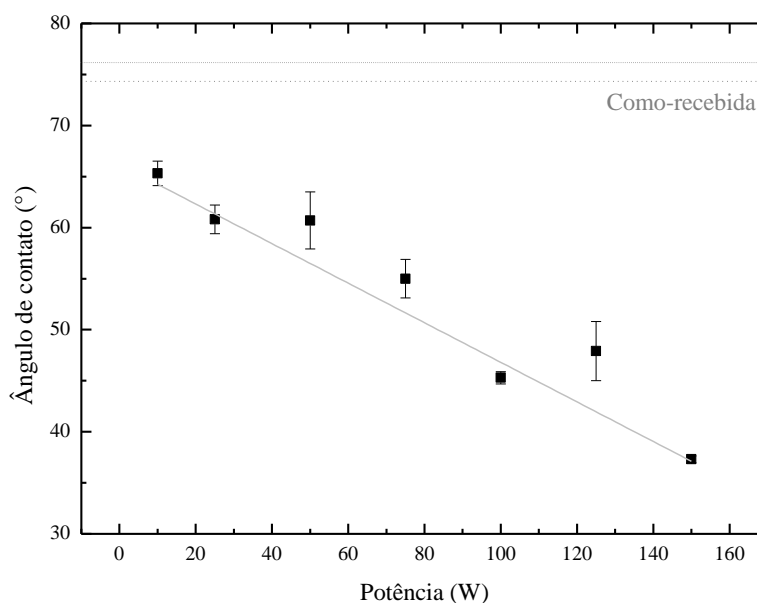
## 5.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasmas de Argônio (IIP)

Nesta seção são apresentados os resultados das amostras de COPE comercial tratadas em plasmas de radiofrequência (13,56 MHz) gerados a partir de atmosfera (5 Pa) de Argônio. O tempo de tratamento utilizado foi de 60 minutos. A potência da radiofrequência, P, foi variada de 10 a 150 W. Foram investigados os efeitos desse parâmetro na morfologia, topografia, composição química, ângulo de contato, energia de superfície e resistência à corrosão das amostras.

### 5.2.1 Propriedades Termodinâmicas de Superfície, Composição Química e Estrutura Molecular

A Figura 5.18 mostra o comportamento do ângulo de contato das amostras em função da potência do sinal de excitação do plasma, P. A faixa abrangida pelas linhas pontilhadas na figura representa os valores de  $\theta$  para o COPE como-recebido.

Figura 5.18 – Ângulo de contato das amostras de COPE em função da potência de radiofrequência usada para excitação do plasma. As linhas tracejadas referem-se à faixa de valores obtida para o material sem tratamento considerando-se seu desvio padrão.



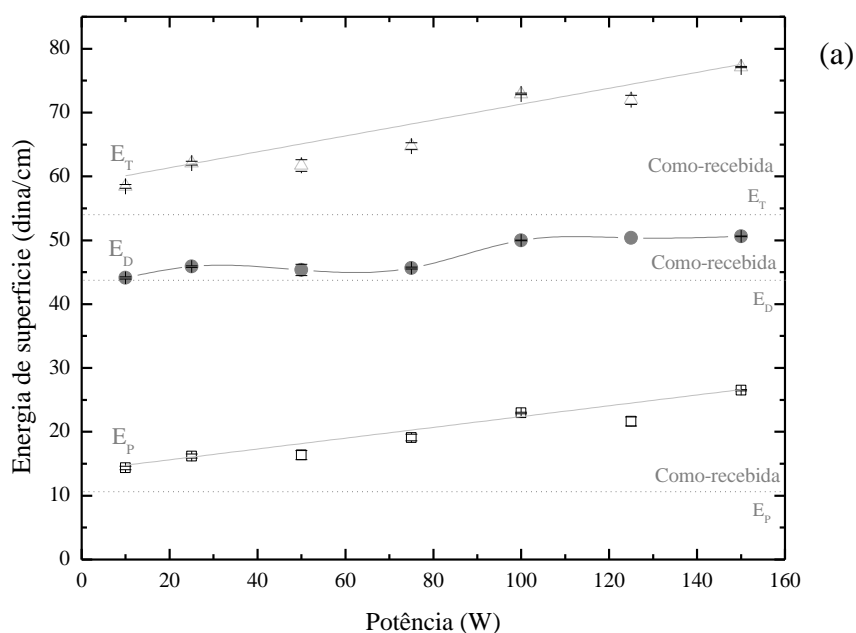
Fonte: O Autor

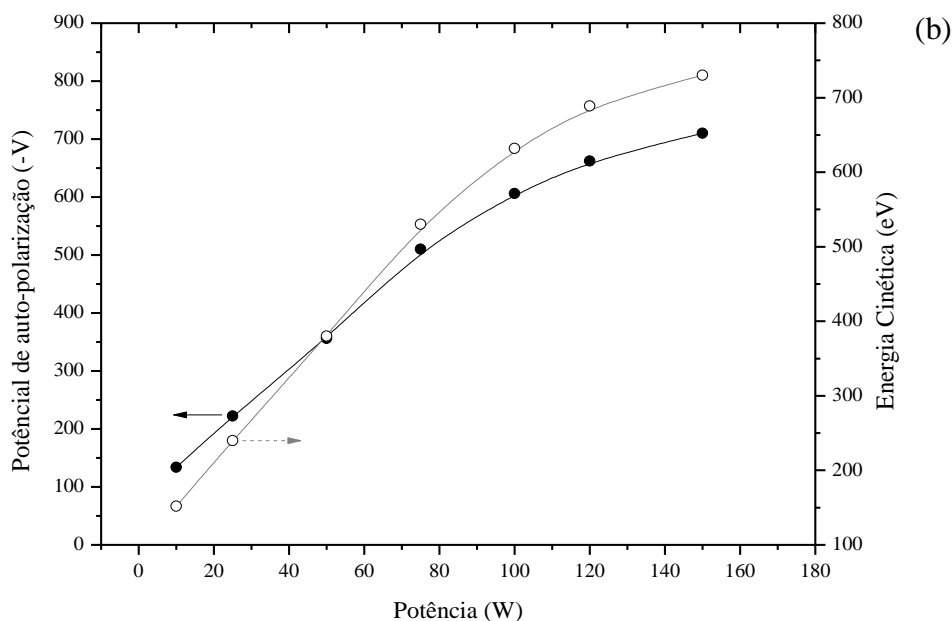
O material de partida é hidrofílico com ângulo de contato em torno de  $75^\circ$ . Este resultado, também encontrado em trabalhos da literatura (BISMARCK et al.,2008), é consequência da presença de grupos polares (C-O e C=O) na estrutura do COPE, conforme esquematizado na Figura 2.5.

Nota-se que a molhabilidade superficial é aumentada após tratamento, independentemente da condição de potência usada para o estabelecimento do plasma. Há tendência de queda progressiva em  $\theta$  com o aumento de P, gerando uma dependência praticamente linear de  $\theta$  com P. Para o tratamento em plasma de menores potências a redução em  $\theta$  foi de aproximadamente 12% enquanto para os tratamentos em que foi utilizada a maior potência a redução chegou a aproximadamente 50%.

Os resultados da Figura 5.18 indicam que a superfície se torna mais receptiva a líquidos polares após o tratamento, resultado que aponta para um crescimento na concentração de dipolos na superfície. Para avaliar esta possibilidade, a energia de superfície total,  $E_T$ , das amostras como também suas componentes polar,  $E_P$ , e dispersiva,  $E_D$ , foram determinadas e são apresentadas na Figura 5.19 (a) em função de P. As linhas pontilhadas representam os valores correspondentes de  $E_T$ ,  $E_P$  e  $E_D$  para a amostra como-recebida.

Figura 5.19 – (a) Energia de superfície total e suas componentes polar e dispersiva em função da potência de excitação do plasma. As linhas tracejadas referem-se aos valores correspondentes para o COPE virgem. (b) Potencial de autopolarização e energia cinética dos íons de  $Ar^+$  íons colidindo com a superfície do COPE em função da potência aplicada pela radiofrequência.





Fonte: O autor.

Nota-se tendência geral de crescimento na energia de superfície das amostras com P.  $E_T$  cresce cerca de 43% quando se compara o resultado da amostra como-recebida com o da exposta ao tratamento de 150 W. Esta tendência é consistente com a diminuição do ângulo de contato (Figura 5.18) para a mesma faixa de valores de P. A componente dispersiva apresenta valor constante e próximo do obtido no material como-recebido (41 dina/cm) para as amostras tratadas em plasmas de até 80 W de potência, mas cresce (24%) atingindo 51 dina/cm para as tratadas em plasmas de maiores potências (100-150 W). Mais acentuado foi o aumento (145%) da componente polar que passou de 11 da amostra como-recebida para 27 dina/cm na tratada em plasmas de 150 W.

É interessante notar que as variações em  $E_T$  com P são idênticas às observadas em  $E_P$  indicando ser esta componente a mais importante para as variações detectadas em  $E_T$ . O crescimento em  $E_P$  indica que a concentração de grupos polares cresce com P, corroborando com a queda nos valores de  $\theta$  para as amostras tratadas. O crescimento de ambas componentes de  $E_T$  ( $P > 80$  W) indica que o material se torna mais receptivo tanto a líquidos polares quanto apolares.

Para interpretar tais resultados deve-se considerar que, durante o tratamento, íons positivos de Ar, abundantes no plasma, tão bem como os de gases residuais ( $O_2$  e  $N_2$ ), são continuamente acelerados em direção ao eletrodo dirigido, atraídos pelo potencial de

autopolarização,  $V_b$ . A Figura 5.19 (b) mostra  $V_b$  das amostras em função de  $P$  medido para as condições de plasma utilizadas neste trabalho. Nota-se crescimento em  $V_b$  entre 130 e 650 eV quando a potência é elevada de 10 para 150 W. Este resultado mostra que a energia total dissipada pelos íons na superfície das amostras expostas ao plasma cresce com  $P$ , conforme também ilustrado pela outra curva do gráfico da Figura 5.19(b)

Ao atingir a superfície, íons rápidos promovem colisões inelásticas com elétrons ou elásticas com os núcleos dos átomos que compõem o material. Nas colisões inelásticas com elétrons ligados dos átomos, energia suficiente é transferida para produzir excitações, ionizações e fragmentação de ligações químicas. Já nas colisões elásticas entre íons e núcleos há deslocamentos atômicos que, em polímeros, promovem fragmentação da cadeia.

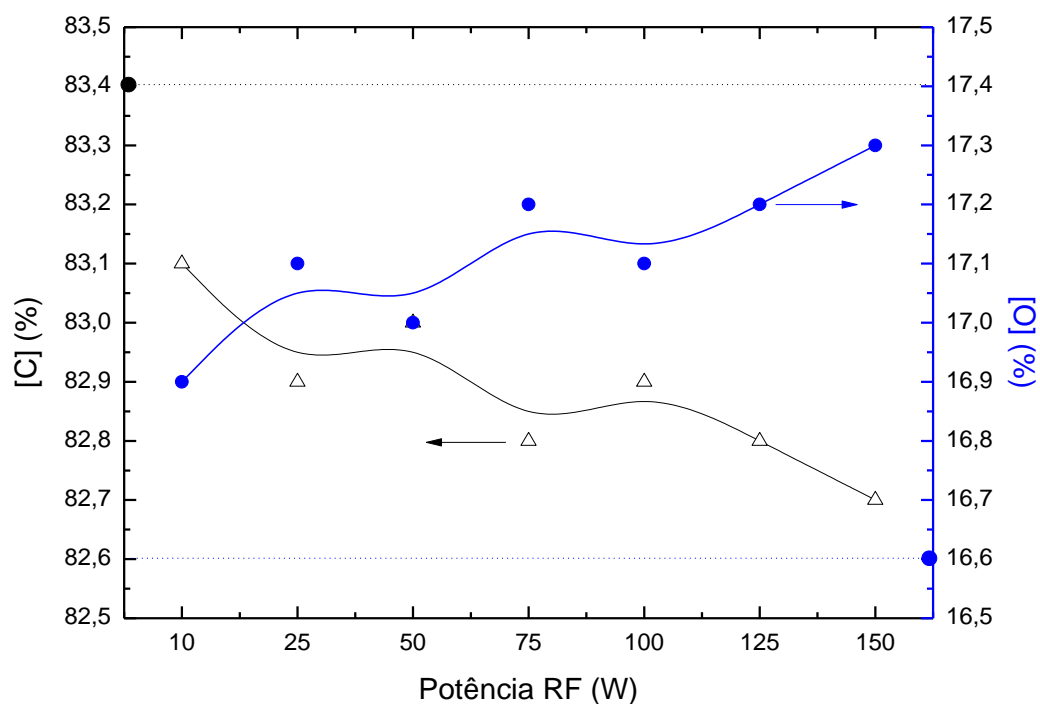
Tanto as colisões eletrônicas quanto as nucleares geram ligações pendentes na estrutura. Como estas espécies são instáveis, com tempos de vida da ordem de  $10^{-8}$  s (YASUDA, 1985; BOENIG, 1982), elas tendem a serem consumidas pela formação de ligações de C insaturadas (C=C e C≡C). Outra possibilidade de consumo de ligações pendentes é pela reticulação de cadeias, processo segundo o qual há formação de ligação química entre cadeias adjacentes pela recombinação de radicais presentes em ambas.

Todavia, nem todas as ligações pendentes criadas pelo bombardeamento iônico são consumidas por estes processos, pois a recombinação depende da disponibilidade, posição e mobilidade das cadeias onde encontram-se os radicais (LEE, 1996). Sendo assim, radicais residuais não consumidos são mantidos ativos na estrutura e, quando em contato com grupos atmosféricos ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ), formam ligações que incorporam grupos polares na superfície. Muito embora instáveis, as ligações pendentes têm tempos de vida de segundos a anos (YASUDA, 1985), dependendo do tempo necessário para espécies atmosféricas permearem na estrutura e alcançarem o radical.

Portanto, o aumento da molhabilidade e na componente polar da energia de superfície com a elevação de  $P$  pode ser explicado pelo crescimento na concentração de radicais residuais deixados na superfície tratada e na probabilidade de que estes recombinem-se com espécies atmosféricas (MILELLA et al, 2001). Novos grupos polares, além dos já existentes no COPE como-recebido (Figura 2.5), são criados, intensificando as interações entre espécies do composto (água) e da superfície, explicando o maior espalhamento da gota de água sobre a superfície (RANGEL et al, 2007).

A Figura 5.20 mostra as proporções atômicas de C e O, derivadas dos espectros de EDS das amostras. Para o material como-recebido foram detectados 83,4% de C e 16,6% de O. Com base na estrutura química do COPE, apresentada na Figura 2.5,  $[C_{12}H_{12}O_4]_m[C_4H_8O]_n$  e desconsiderando-se o hidrogênio que não é detectado por esta metodologia, são previstas para o COPE como-recebido, proporções de C entre 69 e 75% e de O entre 25 e 31%. Estas estimativas mostram que os resultados de composição elementar para o COPE como-recebido são consistentes com o previsto para este material com variação de 8 a 14%.

Figura 5.20 - Proporções atômicas de C e O nas amostras em função da potência da radiofrequência utilizada para excitar o plasma. As linhas pontilhadas referem-se à faixa de valores de  $\theta$  para o COPE sem tratamento.



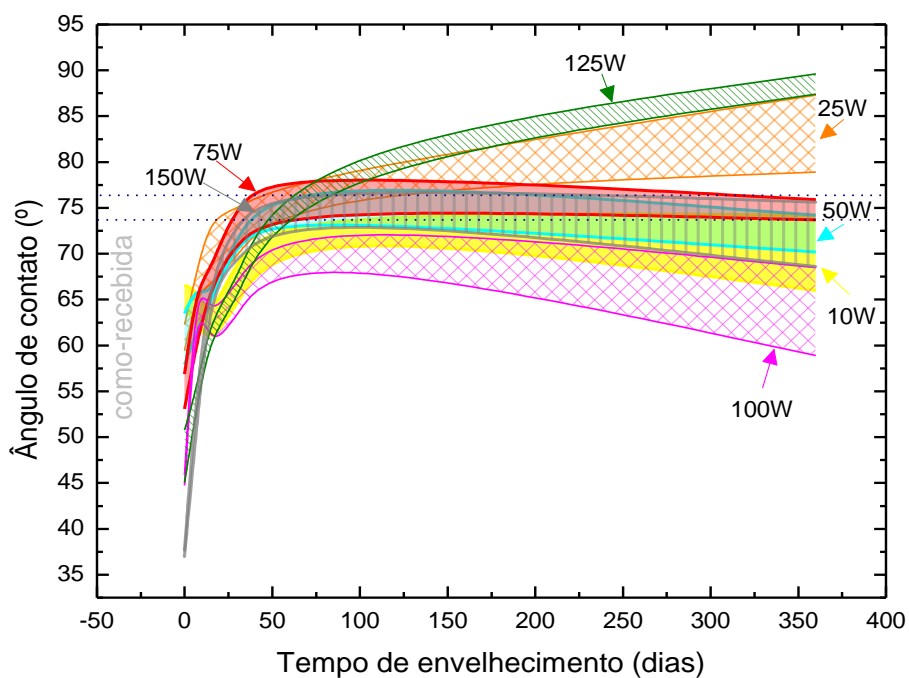
Fonte: O Autor.

Analisando-se o efeito de P na proporção atômica dos elementos apresentados no gráfico da Figura 5.20 notam-se tendências praticamente lineares de queda em C e de crescimento em O. Embora sutis, quando comparadas com a faixa de desvio destes

resultados experimentais (8 a 14%), estes comportamentos explicam as alterações também lineares de queda em  $\theta$  e crescimento em  $E_P$  com P (Figura 5.18 e 5.19). Como a espessura da camada inspecionada por EDS é geralmente maior que a afetada pelo tratamento, as alterações composicionais tornam-se diluídas. De acordo com simulações computacionais com o programa CASINO (NEEDS et al, 2010) e SRIM (ZIEGLER, 1992), respectivamente, a profundidade média de penetração dos elétrons do feixe (3 keV) nas análises EDS foi de 77 nm, enquanto a profundidade média de penetração dos íons de  $Ar^+$  no COPE durante os tratamentos a plasma foi de 24 nm. Como o feixe alcança regiões de material que não foram afetadas pelo tratamento, detectam-se somente ligeiras alterações composicionais que, por sua vez, podem ser consideradas como tendências das proporções atômicas dos elementos com P.

A Figura 5.21 exibe o comportamento do ângulo de contato das amostras em função de P. As diferentes curvas no gráfico representam dados colhidos em diferentes dias após o tratamento, sendo as amostras acondicionadas em ar durante o envelhecimento.

Figura 5.21 - Ângulo de contato em função da potência do sinal de radiofrequência utilizado para excitação do plasma. Resultados obtidos imediatamente após o tratamento e após diferentes tempos de envelhecimento em ar. As linhas pontilhadas referem-se à faixa de valores de  $\theta$  para o COPE sem tratamento.



Fonte: O autor.

Nota-se que o ângulo de contato é alterado com o tempo de envelhecimento. Muito embora a evolução temporal seja dependente da potência do plasma de tratamento, observa-se tendência geral de retrocesso à faixa de valores observada na amostra como-recebida. Após 30 dias de envelhecimento, o ângulo de contato das amostras tratadas em plasmas de menores potências (25-75 W), já havia retornado para a faixa de valores observada no material como-recebido. Além disto, verifica-se que a amostra tratada em plasma de 125 W tornou-se menos hidrofílica que o material de partida atingindo cerca de 88° após o maior tempo de envelhecimento.

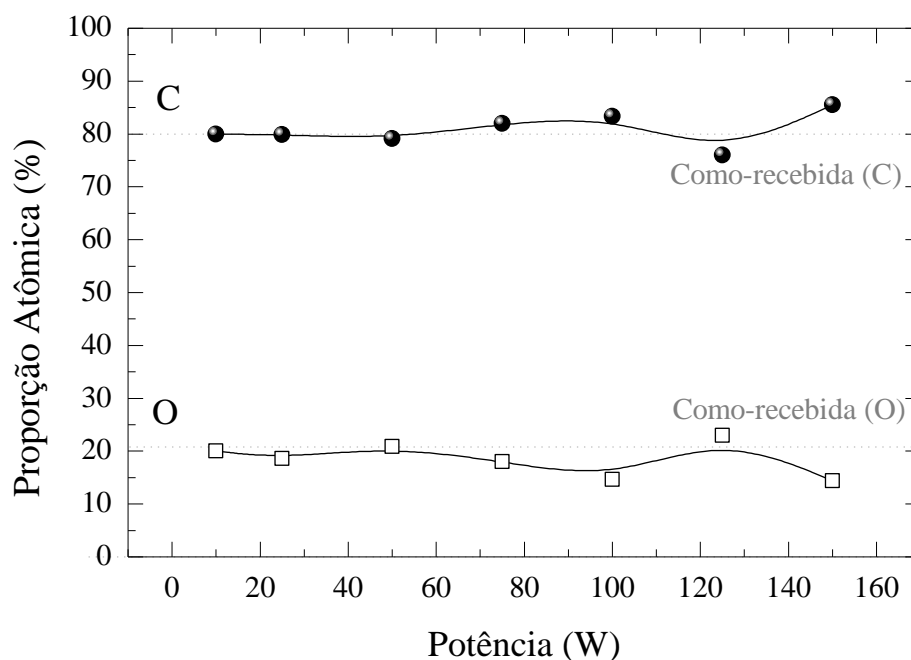
As quedas iniciais no ângulo de contato bem como o seu retrocesso também foram observadas no trabalho de *Rangel et al.* (RANGEL et al., 2007) quando o PVC foi exposto ao bombardeamento iônico em plasma de argônio. Foi verificado que, após envelhecimento, algumas amostras apresentaram valores de  $\theta$  maiores que o da amostra como-recebida, semelhantemente ao que aconteceu com o COPE.

O retrocesso do ângulo de contato com o tempo de envelhecimento pode ser entendido considerando-se a reorganização estrutural das cadeias poliméricas (YASUDA, 1981). As altas flexibilidade e mobilidade das cadeias poliméricas permitem movimentos translacionais e rotacionais de grupos para o interior da estrutura.

O deslocamento de grupos polares para regiões abaixo da superfície previne interações destes com compostos depositados na superfície, explicando a evolução do ângulo de contato com o envelhecimento (RANGEL et al., 2007). Outra possibilidade, proposta por Gengenbach e Griesser (GENGENBACH; GRIESSER, 1999), é baseada na emissão espontânea de espécies polares, processo que também reduz a molhabilidade do material. Tais mudanças estruturais são favorecidas por minimizarem a energia de superfície do material.

A Figura 5.22 apresenta as proporções atômicas de C e O nas superfícies em uma função da potência de excitação do plasma, derivada do espectro de XPS das amostras, após 360 dias de envelhecimento.

Figura 5.22 – Proporções atômicas de C e O nas amostras em função da potência de excitação do plasma, após 360 dias de envelhecimento em ar. As linhas pontilhadas representam a proporção atômica dos elementos detectadas nas amostras como-recebidas.



Fonte: O Autor.

Os resultados para a amostra de COPE como-recebida, representados pelas linhas pontilhadas na horizontal, revelam a presença de aproximadamente 80% de C e 20% de O, em boa concordância com os valores previstos pela estrutura química (69-75% de C e de 25-31% O) e a partir dos resultados de EDS (83% de C e 17% de O). Além dos elementos identificados na amostra como-recebida, pequenas proporções (< 2%) de contaminantes foram detectados no COPE tratado em plasmas de 25 e 125W de potência.

Curiosamente, a composição química das amostras tratadas em plasmas de baixa pressão (10-50 W) é a mesma das observadas nas amostras do material como-recebido, mas são detectadas tendências de aumento de C e queda em O com o aumento de P acima de 50 W. As superfícies tratadas em plasmas de maior potência são acrescidas em C devido à remoção dos grupos polares (O) desta região durante o envelhecimento, tornando-a menos polar e menos receptiva à água. O enriquecimento de carbono ( $P > 50$  W) explica assim a redução na molhabilidade após o maior tempo de envelhecimento (Figura 5.21) com relação aos valores obtidos imediatamente após o tratamento. Além disso, observou-se a mesma

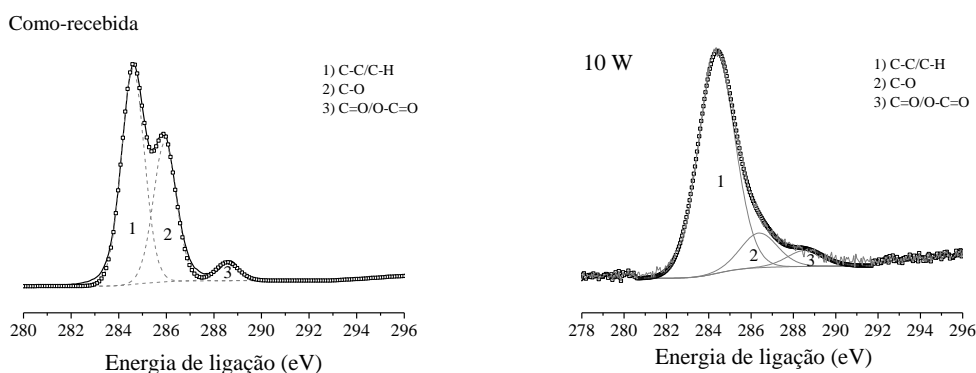
tendência de aumento da proporção de C e de redução no teor de O com o envelhecimento para o PVC tratado em plasmas de argônio (RANGEL et al., 2011).

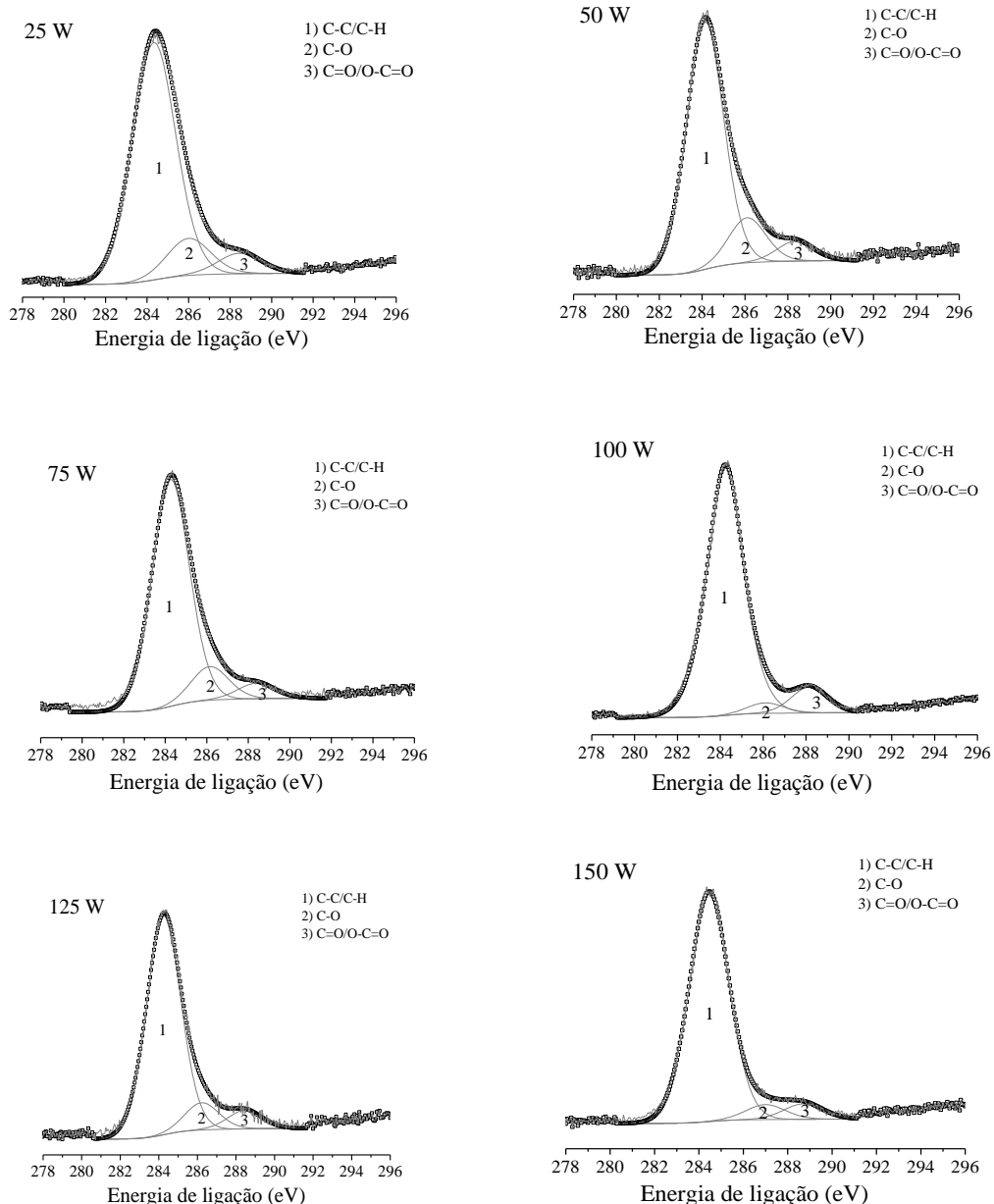
Somente as intensidades das modificações são diferentes entre ambos trabalhos devido às diferenças nos sistemas de tratamento, material de partida e tempo de envelhecimento. É interessante notar os maiores valores de  $\theta$  após 360 dias de envelhecimento para as amostras que apresentaram contaminações com óxidos metálicos.

De modo a investigar mais detalhadamente a estrutura química das superfícies envelhecidas, deconvoluiu-se o pico do C 1s em diferentes componentes sendo os resultados apresentados na Figura 5.23. O espectro do COPE como-recebido foi ajustado com 3 curvas centradas em 284,8 eV (C-C e/ou C-H) (BRIGGS, 1990; THERMOSCIENTIFIC, 2015), 286,5 eV (C-O) (PRESTES et al., 2015; BRIGGS, 1990; THERMOSCIENTIFIC, 2015) e 288,6 eV (C=O, O-C=O) (MARINS et al., 2011; HAVERKAMP et al., 2002) consistentemente com os grupos presentes na fórmula química deste composto. Já o espectro das amostras tratadas foram deconvoluídas nos grupos, C-C/C-H (284,3 eV), C-O (286,2 eV) e C=O/O-C=O (288,4 eV).

Estes resultados mostram que não ocorreu deslocamento perceptível nas energias de ligação das amostras que foram submetidas ao tratamento em plasmas de argônio, mantendo os mesmos grupos, porém com diferentes proporções.

Figura 5.23 - Espectros de alta resolução do C1s das amostras como-recebida e das tratadas em plasmas de diferentes potências. As curvas com traços finos em preto representam os ajustes, as curvas com símbolo são as envoltórias das curvas de ajuste e as curvas com traço grosso em preto são as experimentais.





Fonte: O autor

A proporção da área de cada contribuição para a área total do pico foi então determinada a partir dos dados da Figura 5.23 e são apresentadas na Tabela 5.5. Nota-se que as proporções de grupos C-C/C-H e C=O/O-C=O nas amostras tratadas aumenta com relação aos valores obtidos na amostra como-recebida. Por outro lado, a proporção de grupos saturados C-O é diminuída. Estes resultados indicam que há aumento no grau de insaturação das cadeias tão bem como enriquecimento em carbono.

Tabela 5.5 - Proporções das áreas dos grupos C-C/C-H, C-O, C=O na área total do pico do C1s.

Potência RF	Proporções da área dos grupos (%)		
	C-C/C-H	C-O	C=O/O-C=O
<b>COPE como-recebido</b>	59	37	5
<b>10</b>	81	13	6
<b>25</b>	81	13	7
<b>50</b>	79	14	6
<b>75</b>	82	12	6
<b>100</b>	88	9	4
<b>125</b>	83	10	7
<b>150</b>	88	6	6

Fonte: O autor.

Considerando-se as amostras tratadas, as variações na contribuição relacionada a grupos C-C/C-H são postuladas serem majoritariamente devidas a alterações nas proporções de grupos C-C. Esta proposta é baseada no fato que a dehidrogenação é um processo bastante provável em polímeros mediante bombardeamento iônico (LEE, 1996).

Hidrogênio, que constitui grupos laterais na Figura 2.5, é uma espécie abundante, acessível e com menor energia de ligação na estrutura do COPE e, portanto, com maior probabilidade de ser emitida durante bombardeamento iônico. Com o aumento da energia depositada pelo bombardeamento iônico o processo de dehidrogenação intensifica-se levando à redução na proporção de grupos C-H., portanto, o aumento na contribuição de grupos C-C/C-H, é atribuído ao aumento na quantidade de grupos C-C na região tratada, resultado da movimentação/perda de grupos contendo oxigênio da região próxima da superfície do material com o envelhecimento tão bem como a evolução temporal do ângulo de contato (Figura 5.21)

O crescimento na proporção de grupos oxidados insaturados ( $C=O/O-C=O$ ) é interpretado em termos do aumento na concentração de radicais livres gerados pela emissão de espécies durante o tratamento. Com a elevação de P cresce o potencial de autopolarização (Figura 5.19 (b)) como também a energia dos íons que bombardeiam a superfície. A probabilidade de geração de radicais livres na estrutura então cresce com P. Como a recombinação destes radicais depende, além de outros fatores, de suas concentrações, a probabilidade de criação de ligações de carbono insaturadas cresce com P.

Como o processo de reticulação de cadeias é induzido pelo mesmo fenômeno que o de insaturação, isto é, pela recombinação de radicais livres, o grau de reticulação das cadeias também deve aumentar. Enquanto a insaturação aumenta a energia de ligação entre os grupos presentes, a reticulação aumenta o grau de conectividade da estrutura.

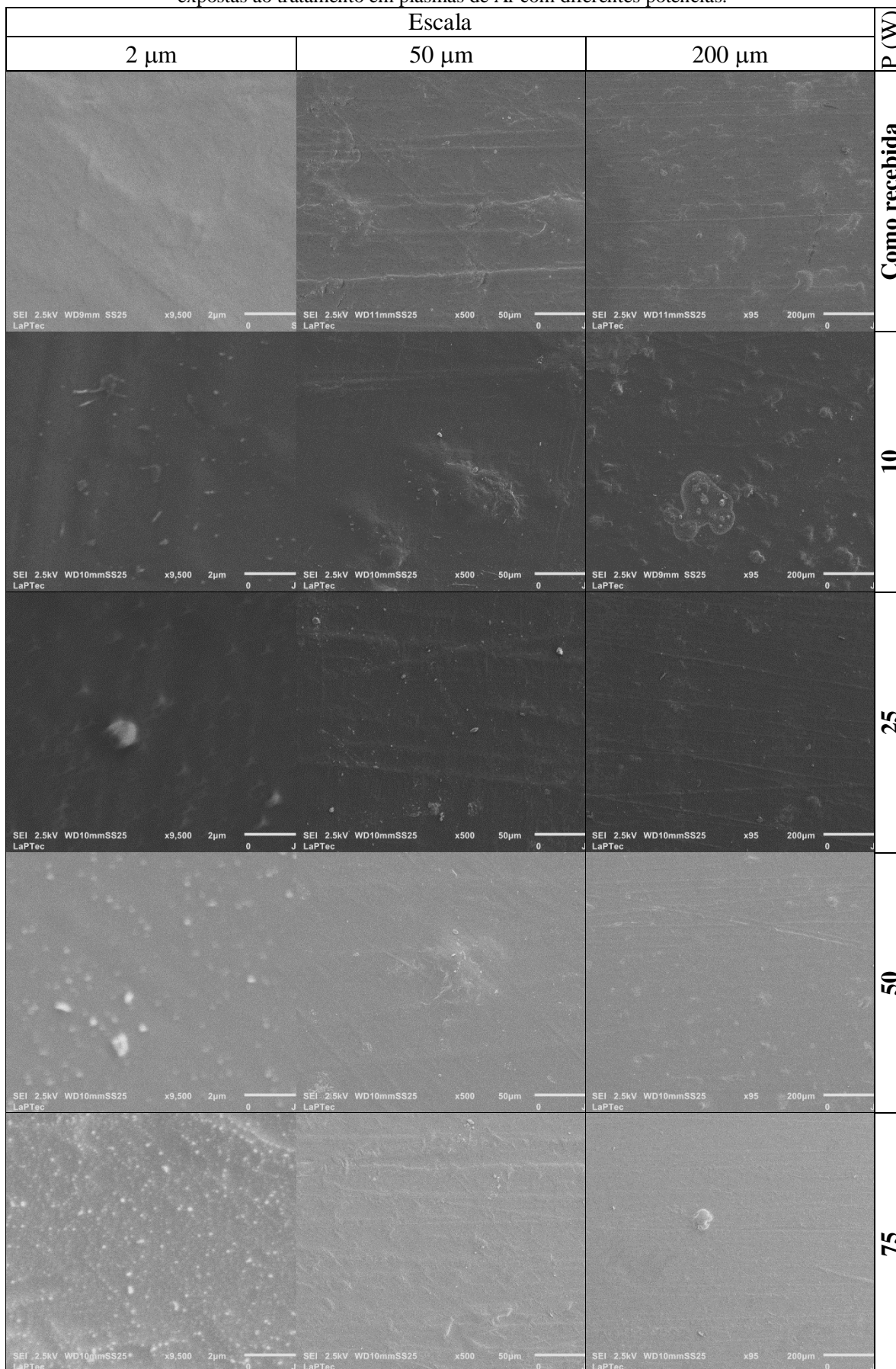
A reticulação gera pontos de conexão entre cadeias adjacentes, conhecidos como pontos de ancoramento, que tendem a aproximá-las reduzindo espaços intermoleculares. Além de aumentar a densidade volumétrica do material, os pontos de ancoramento tornam a estrutura mais rígida. Portanto, o aumento no grau de instauração e de reticulação torna a estrutura mais coesa e densa, fatores que impactam diretamente na resistência mecânica e química do material.

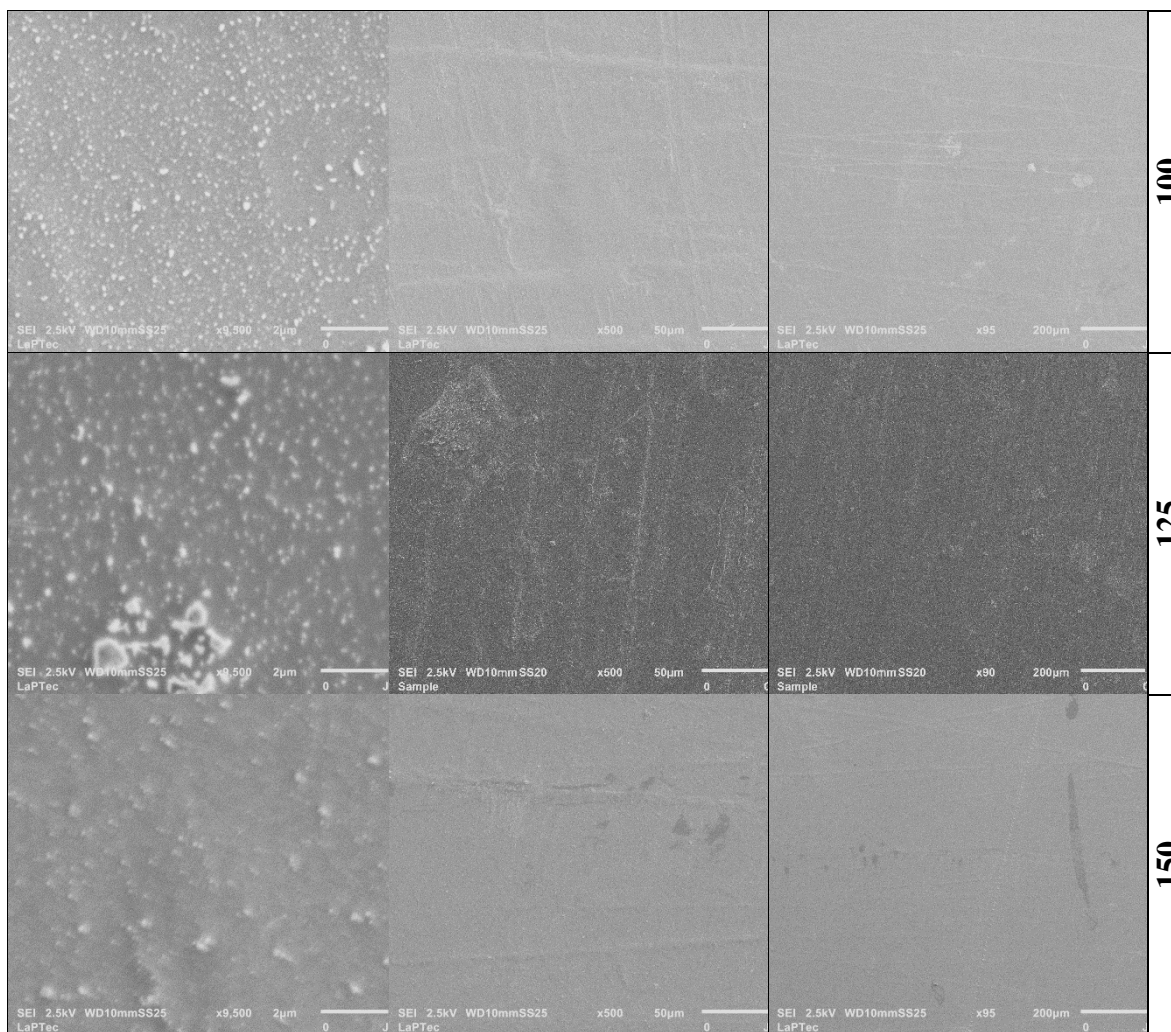
Com isto, pode-se dizer que as principais modificações químicas induzidas pelo bombardeamento iônico em plasma de Ar ocorrem pela perda de H e incorporação/perda de O. A emissão de espécies promove ainda alterações na estrutura molecular pela instauração das cadeias e na estrutura espacial pela reticulação. Todas estas alterações explicam as variações no ângulo de contato das amostras (Figura 5.18) tão bem como em sua evolução temporal (Figura 5.21).

### ***5.2.2 Morfologia e Topografia Superficial***

A Figura 5.24 mostra as micrografias de elétrons secundários da amostra de COPE como-recebida e das tratadas em plasmas de Ar. As micrografias foram obtidas 15 dias após realização do tratamento a plasma.

Figura 5.24 - Micrografias de elétrons secundários da amostra de COPE como-recebida bem como das expostas ao tratamento em plasmas de Ar com diferentes potências.





Fonte: O autor.

A micrografia da amostra como-recebida revela estruturas granulares imersas em uma matriz aparentemente uniforme. Os riscos e veios, também evidentes nesta superfície, são relacionados ao acabamento superficial imposto durante o processo de fabricação do COPE. O diâmetro médio dos grãos, estimado pelo programa Gwyddion (KLAPETEC et al., 2015), encontra-se em torno de 70  $\mu\text{m}$ . Estas estruturas foram identificadas como material à base de Si usado como carga no COPE comercial. Somente sutis alterações são observadas na micrografia de menor ampliação da amostra exposta ao plasma de 10 W, todavia, nas de maiores ampliações, nota-se suavização da matriz do COPE com o surgimento de pontos claros de cerca de 130 nm de diâmetro. Como os particulados do material de carga ficam recobertos pela matriz do elastômero termoplástico e a taxa de remoção de material é esperada ser baixa nestes tipos de tratamento, os grânulos

evidenciados na micrografia desta amostra são atribuídos ao assentamento de contaminantes que são emitidos das paredes de vidro e de peças metálicas do reator sob a ação do plasma.

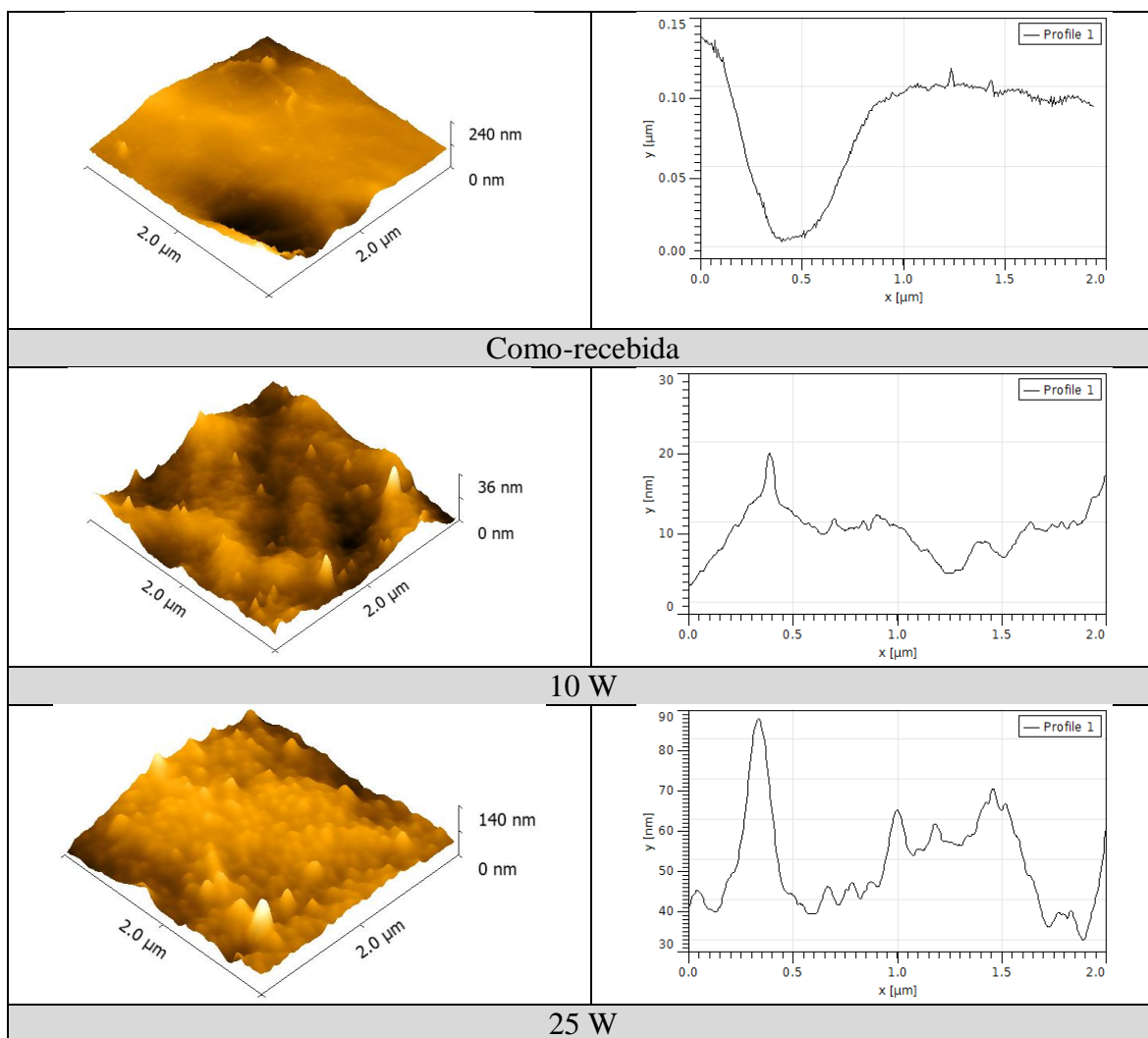
No trabalho de Rangel et al. (RANGEL et al., 2011), contaminações com Na, Ti, Cr, N, Fe e Sn provenientes de tal fenômeno foram observados corresponder a 8% dos elementos químicos na superfície do PVC submetido ao processo de bombardeamento iônico em condições similares às utilizadas neste trabalho. Esta interpretação também é corroborada pela detecção de óxidos metálicos nas superfícies por XPS. Da mesma forma que o plasma remove material da superfície em tratamento, ele ataca as superfícies que compõem o sistema de vácuo que incluem vidro, polímeros e metais. As espécies contaminantes, emitidas para o plasma, podem ser ativadas e incorporadas na superfície em tratamento. A aglutinação destes contaminantes na superfície pode explicar o material particulado observado nas micrografias de maiores ampliações tão bem como as contaminações com óxidos metálicos (< 2%) identificados nos resultados de XPS.

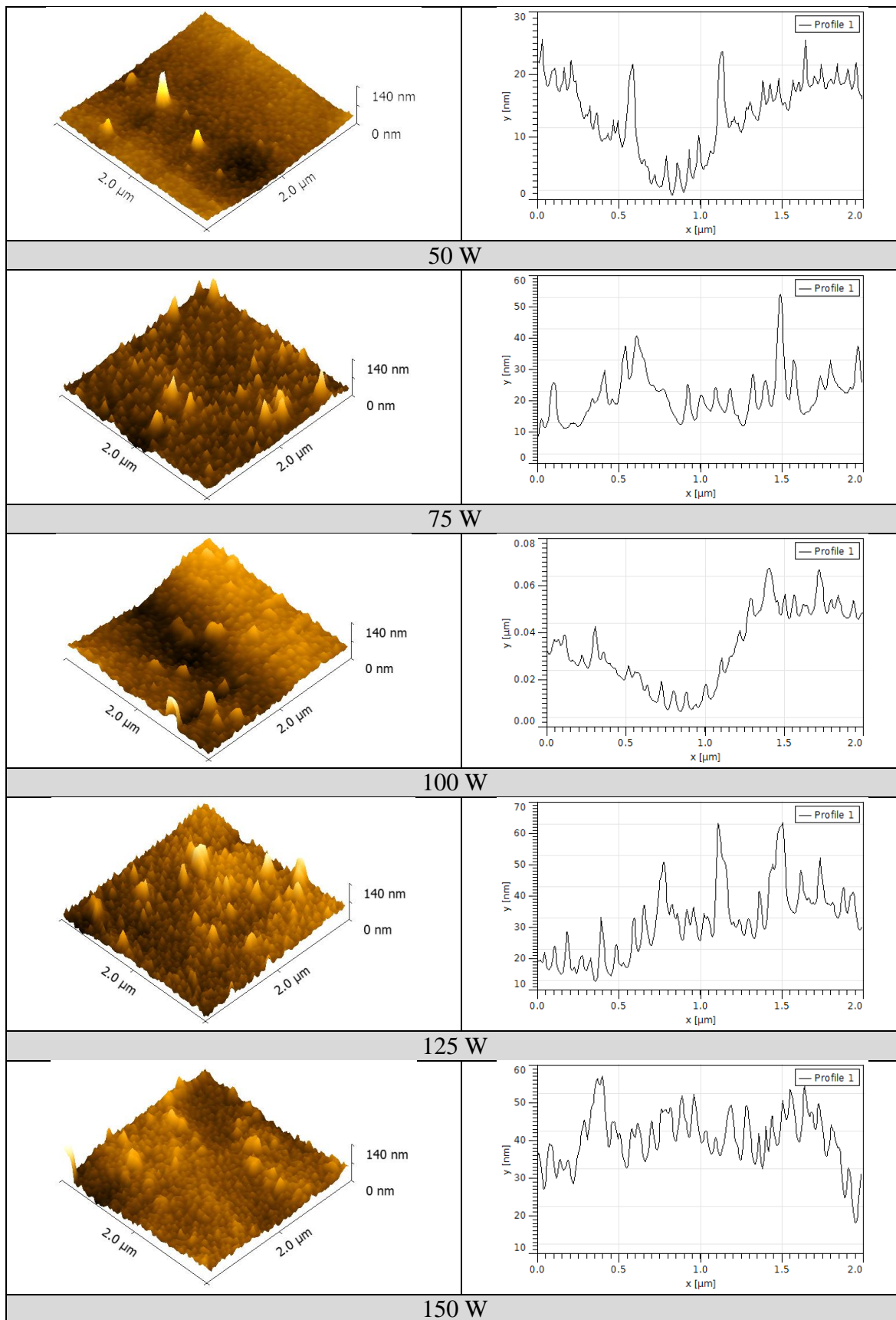
A dimensão e concentração dos aglomerados de carga (70  $\mu\text{m}$ ), evidentes nas micrografias de menores ampliações, tende a diminuir gradativamente até desaparecerem com o aumento de P até 150 W. O desaparecimento dos aglomerados de carga é um resultado interessante quando se considera que as mesmas estruturas não foram afetadas pelos tratamentos em plasmas de  $\text{SF}_6$  (seção 5.1) indicando que fenômenos essencialmente diferentes ocorrem nos dois tipos de tratamentos.

Conforme proposto anteriormente, a recombinação de radicais livres através do reticulação tende a aproximar as cadeias, diminuindo o espaçamento intermolecular e tornando a estrutura mais compacta e homogênea, como a evidenciada para os tratamentos em plasmas de maiores potências. A energia fornecida pelo bombardeamento iônico parece diluir os aglomerados de carga incorporando-os à estrutura. Já a manutenção dos particulados de menores dimensões, indica que estes sejam mais resistentes ao bombardeamento iônico, como é o caso dos metais e dos óxidos, que são substancialmente mais resistentes ao *sputtering* que materiais poliméricos. Na verdade, ao assentarem na superfície, estas ilhas de material contaminante atuam como máscaras por serem mais resistentes ao plasma de argônio que o material ao seu redor. A remoção preferencial de material do entorno, cria estruturas tridimensionais na superfície sendo as características destas também dependentes de P

A Figura 5.25 mostra os perfis topográficos de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  obtidos por AFM das amostras aqui investigadas. Na superfície não tratada nota-se a existência de uma matriz uniforme onde estruturas pontiagudas, com diâmetros em torno de  $100\ \text{nm}$ , emergem. Depressões de grandes diâmetros ( $\sim 1.0\ \mu\text{m}$ ), representadas pelas regiões escuras na imagem, também são observadas.

Figura 5.25 – Perfis topográficos obtidos por AFM do COPE como-recebido e do submetido ao processo de bombardeamento iônico em plasmas de argônio com 10, 25, 50, 75, 100, 125 e 150 W de potência.





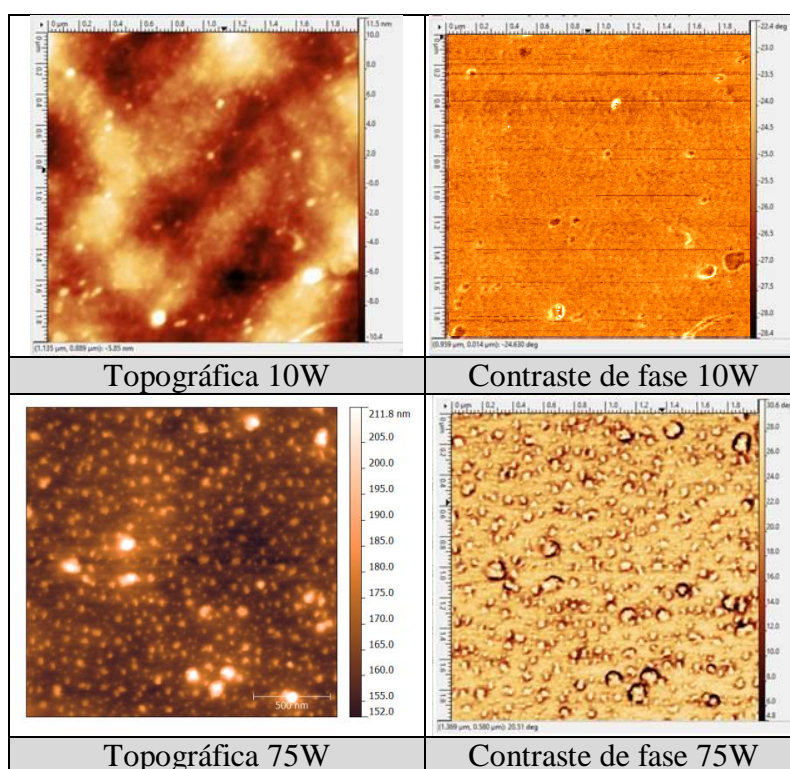
Fonte: O autor.

Quando o COPE é exposto ao plasma de 10 W de potência, a superfície torna-se mais plana, conforme constatado pelo perfil de linha imediatamente abaixo dos correspondentes topográficos. As depressões tornam-se menos pronunciadas possibilitando uma redução substancial na escala do eixo z. A concentração e a dimensão de estruturas do tipo pilar tendem a aumentar com a elevação da potência além de 10 W, condições em que passam a ocupar toda a extensão da superfície. Somente ligeiras variações topográficas são observadas com a variação de P entre 25 e 150 W. Além disto, a planicidade da amostra é melhorada com o bombardeamento iônico, conforme pode ser constatado pelos perfis de linha da Figura 5.25. Nestes, nota-se que a amostra como-recebida apresenta grande ondulação e pequena quantidade de saliências. Com o aumento da potência do plasma de tratamento os gradientes de altura entre as diferentes regiões diminuem e a superfície começa a apresentar maior quantidade de saliências representadas pelos picos nos gráficos.

O mesmo tipo de estrutura pontiaguda foi revelado quando a remoção de material ocorreu pelo método químico (seção 4.3.4) de ablação. No entanto, as dimensões e concentrações dos pilares diferem em ambas as metodologias. Considerando-se a proposta de que os materiais que compõem os pilares sejam óxidos metálicos, as propriedades mecânicas desta região devem ser diferentes daquelas da matriz polimérica. Esta ideia é corroborada pelas imagens de contraste de fase obtidas por AFM das superfícies expostas aos plasmas de 10 e 75 W, que são apresentadas na Figura 5.26. As diferentes tonalidades observadas nas imagens de contraste de fase correspondem à defasagem da oscilação mecânica da sonda. Esta defasagem está relacionada com as propriedades viscoelásticas dos diferentes domínios na superfície da amostra, bem como, com variações topográficas. Todavia, antes de realizar a análise, os parâmetros de aquisição são devidamente ajustados para minimizar as contribuições topográficas e maximizar aquelas devidas à viscoelasticidade. Nota-se que o perfil topográfico e a imagem de contraste de fase são bastante distintos para a amostra tratada em plasmas de baixa potência (10 W). Nesta amostra, o aspecto relativamente uniforme obtido na imagem de contraste de fase, indica que a superfície é recoberta com material de mesmas propriedades viscoelásticas. Já para a amostra tratada em plasmas de maiores potências (75 W), as diferentes tonalidades de cor na imagem de contraste de fase revelam que a ponta do AFM entrou em contato com materiais de diferentes módulos elásticos e, como consequência, gerou defasagem de resposta com relação ao sinal original. A interação da ponta com materiais mais rígidos ocasiona adiantamento de fase, enquanto o contrário é verdadeiro para interação com

materiais mais flexíveis. Muito embora efeitos topográficos possam ser detectados pelos contornos escuros dos grãos, a tonalidade central dos grãos é típica de efeitos de defasagem de fase. Estes resultados corroboram a interpretação de que os pilares tenham se formado pelo assentamento de material mais resistente ao plasma na superfície. A concentração destas estruturas define então a concentração de sítios recobertos que, por sua vez, dependem da potência do plasma de tratamento. Este mecanismo de criação de estruturas tridimensionais manométricas na superfície de materiais também foi observado por Di Mundo, Palumbo e D'Agostino. (DI MUNDO; PALUMBO; D'AGOSTINO, 2009).

Figura 5.26 - Imagens topográficas (esquerda) e de contraste de fase (direita) obtidas por AFM para as amostras submetidas ao processo de bombardeamento iônico em plasma de Ar com 10 e 75 W de potência.



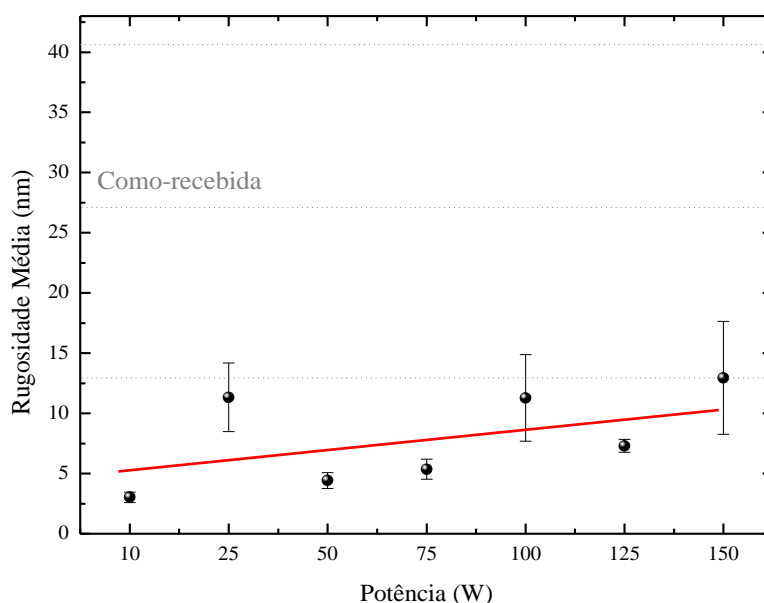
Fonte: O autor.

Rangel *et al.*, (RANGEL, 2011) também relata a criação de padrões na superfície do PVC submetido ao processo de bombardeamento iônico por imersão em plasmas de Ar em condições similares às utilizadas no presente trabalho. No referido trabalho, os padrões assemelham-se a pilares cilíndricos com diâmetros e alturas de centenas de nanômetros, semelhantes aos vistos nesse trabalho, porém com dimensões ligeiramente menores. Ou seja,

diferentes materiais submetidos ao mesmo tratamento apresentam resultados bastante similares, indicando que a metodologia pode ser ampliada para outros tipos de polímeros.

A Figura 5.27 mostra os resultados da rugosidade média (Ra) do COPE em função da potência do tratamento a plasma. O valor de Ra para a amostra como-recebida é representado pela faixa de valores entre as linhas pontilhadas no gráfico. Nota-se variação substancial (12 a 40 nm) na rugosidade superficial da amostra como-recebida.

Figura 5.27 - Rugosidade média do COPE em função da potência do plasma de bombardeamento iônico. As linhas pontilhadas referem-se à faixa de rugosidade do COPE sem tratamento.



Fonte: O autor.

Variações menos pronunciadas são observadas no material exposto ao processo de bombardeamento iônico em plasmas de Ar, conforme indicado pelas barras de erro nos pontos, ou seja, os resultados são mais precisos após tratamento. De uma forma geral, a rugosidade média das amostras é reduzida após tratamento. Nota-se, todavia, tendência de crescimento em Ra com o aumento de P tendendo aos valores observados na amostra não tratada. Tais resultados estão de acordo com a regularização da superfície pela diminuição nas ondulações e com criação de estruturas do tipo pilar com maiores dimensões.

O aumento na rugosidade de menor escala criada na superfície do COPE, juntamente com as variações na concentração de grupos polares, explicam as mudanças na molhabilidade do material em diferentes tempos de envelhecimento.

O aumento da área de contato superfície-gota intensifica as forças eletrostáticas que atraem as moléculas de água explicando a redução pronunciada nos valores de ângulo de contato mesmo para tempos de envelhecimento de até 15 dias. Todavia, a remoção dos grupos polares da superfície durante o envelhecimento das amostras em ar por tempos superiores, torna a superfície menos polar reduzindo a interação com moléculas de água.

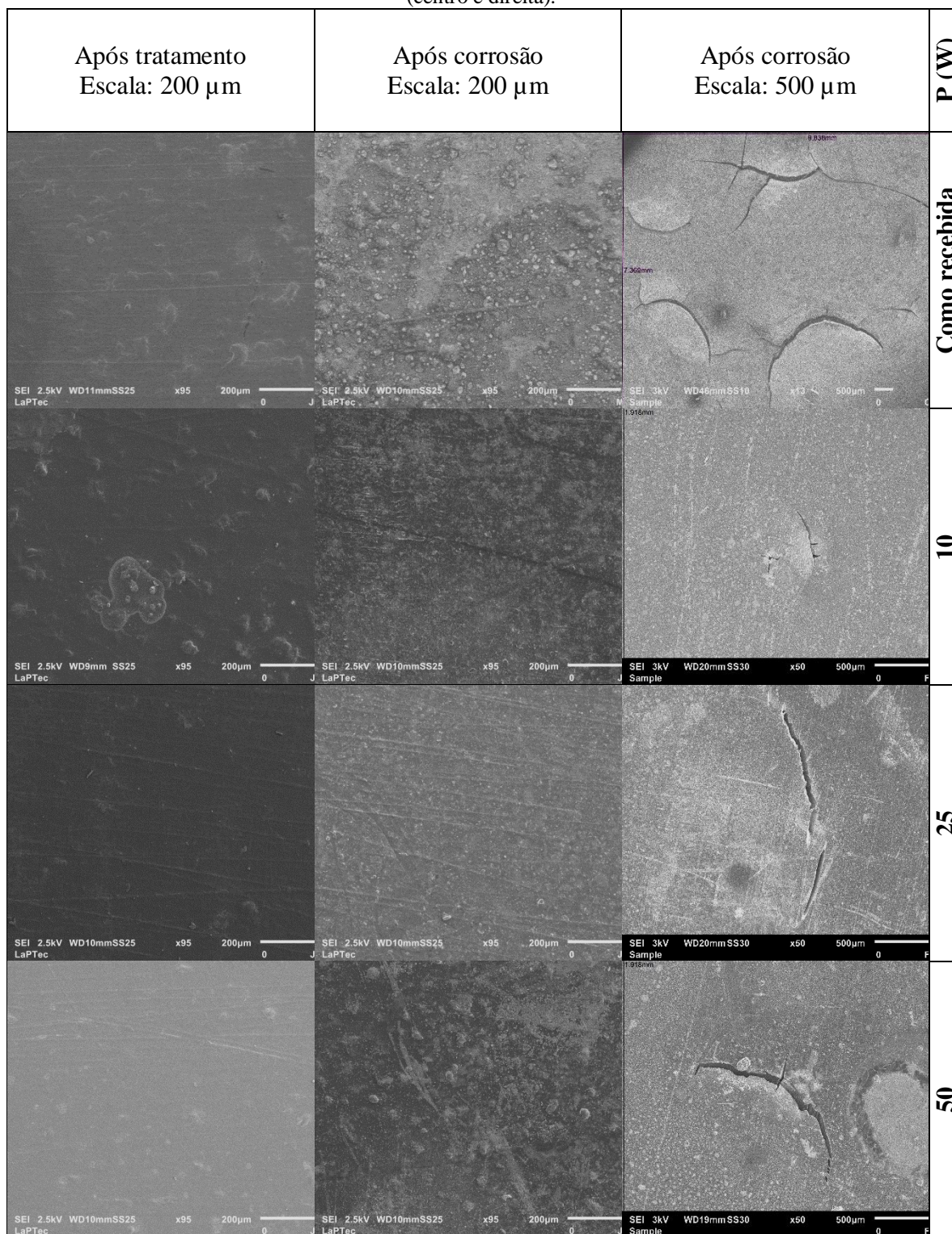
Esta modificação na polaridade, juntamente com a criação da rugosidade em escala manométrica, favorecem a elevação no ângulo de contato explicando a reduzida afinidade à água nestas condições. Ou seja, a criação de estruturas hierárquicas na superfície do COPE pelo tratamento afeta, de diferentes maneiras, a molhabilidade da superfície, dependendo de sua energia superficial. Este resultado é consistente com o modelo de Wenzel (MARMUR, 2003) para a molhabilidade de superfícies.

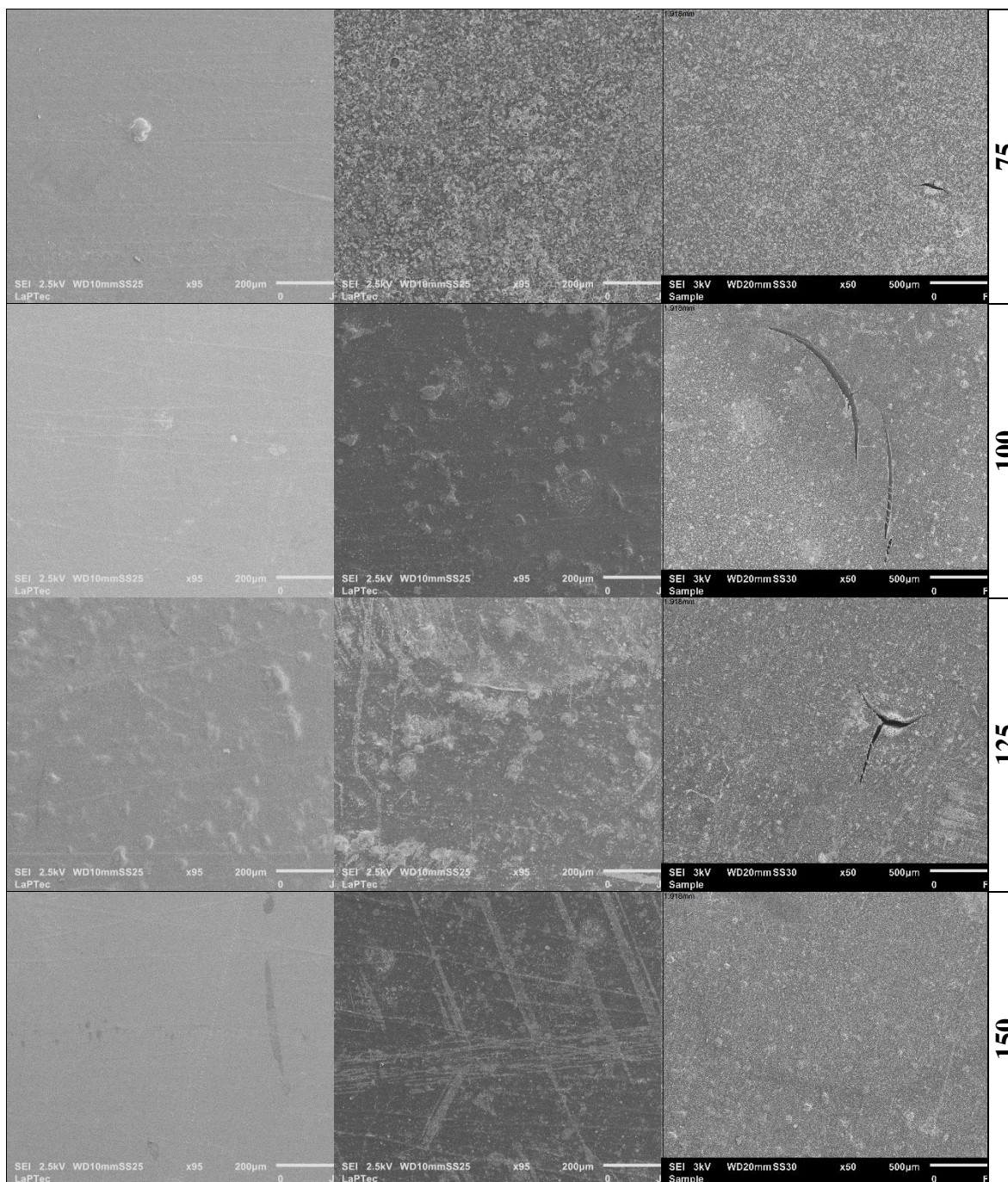
Desta forma, os resultados desta seção mostram que a morfologia e a topografia da superfície do COPE são modificadas pelo bombardeamento iônico em plasmas de Ar. A superfície torna-se mais plana com a remoção de grupos e o reticulação das cadeias, compactando-as. Além disto, há criação de estruturas pontiagudas pela remoção preferencial de material de regiões que não foram recobertas com material inorgânico (Na, Fe, Cr, Sn, Ti) que faz parte do plasma de tratamento.

### ***5.2.3 Degradação em Solução Clorada***

Na Figura 5.28 são apresentadas as micrografias de elétrons secundários das amostras aqui investigadas antes (esquerda) e depois (centro e direita) de serem submetidas ao ataque em solução clorada. Os testes foram iniciados 5 dias após o tratamento a plasma. Nota-se que a superfície da amostra como-recebida torna-se áspera após ser submetida a este teste, revelando perda de material e exposição dos particulados de carga. Rachaduras com centenas de micrômetros são observadas em algumas regiões demonstrando degradação da estrutura.

Figura 5.28 - Micrografias de elétrons secundários das amostras de COPE como recebida e das tratadas por IIIP de Ar de acordo com a potência da radiofrequência antes (esquerda) e após corrosão em água clorada (centro e direita).



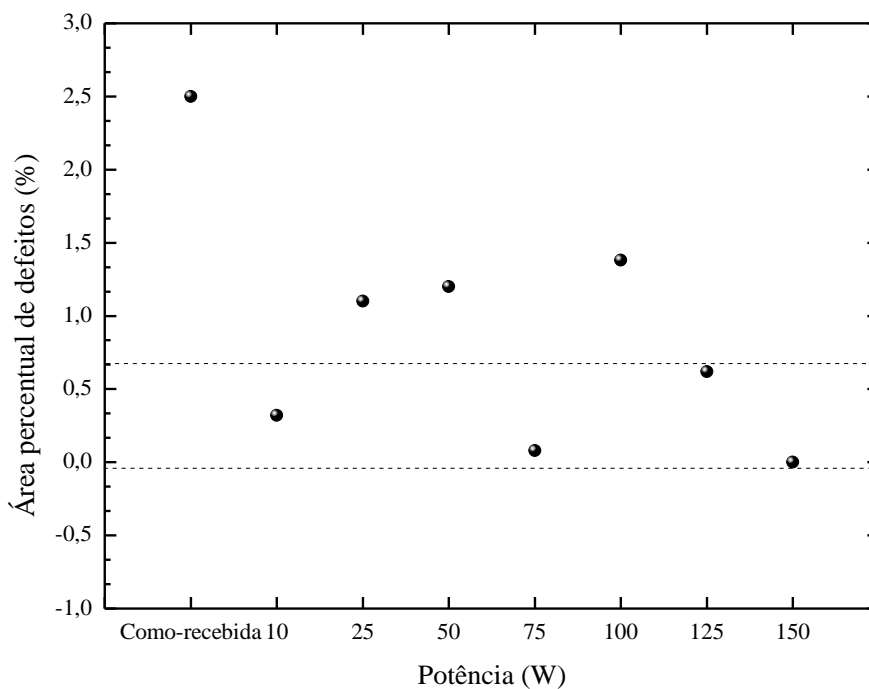


Fonte: O autor.

De uma forma geral a degradação é reduzida nas amostras que foram tratadas, sendo a taxa de redução mais proeminente na amostra exposta ao plasma de 150 W, que não apresentou rompimento de sua estrutura como as demais. Desta forma, esta foi considerada como a condição ótima de tratamento.

A Figura 5.29 exibe a percentagem da área superficial ocupada por rachaduras na área inspecionada, %  $A_C$ , em função de P.

Figura 5.29 - Percentagem da área ocupada por defeitos gerados durante os testes de corrosão em função do tempo de tratamento das amostras.



Fonte: O autor.

Observa-se que %  $A_C$  é reduzida após tratamento em comparação com a amostra como-recebida, e são ligeiramente maiores que as encontradas nos resultados da seção anterior em que as amostras foram expostas ao tratamento de fluoração a plasma. Mantendo a mesma faixa de oscilação de valores (0,0 – 0,7%) apresentada na seção anterior, quatro tratamentos têm a %  $A_C$  dentro dessa faixa, mostrando que o tratamento por IIIP pode gerar resultados semelhantes através de outro mecanismo.

Muito embora os testes tenham se iniciado com as amostras apresentando maior receptividade à água que o COPE como-recebido, a resistência à degradação em água clorada foi maior que a do material original, indicando não ser a molhabilidade o fator mais importante para a melhora observada. São as alterações estruturais induzidas pelo bombardeamento iônico que afetam mais significativamente esta propriedade. O

rompimento de ligações e a liberação de grupos mediante bombardeamento iônico gera íons livres na estrutura do COPE. Além da alteração na composição química, a criação de radicais permite o estabelecimento de ligações duplas e triplas de carbono ( $C=C$  e  $C\equiv C$ ) ou a reticulação da cadeia, processos que tornam o material mais coeso e, portanto, resistente ao ataque químico. Então, embora a receptividade da superfície à solução tenha crescido, sua maior coesividade supera a maior afinidade, retardando a degradação.

Outro fator relevante é que a reticulação densifica a estrutura tornando a permeação de íons da solução mais difícil. Neste ponto, deve-se considerar também que as partículas de carga presentes na superfície do COPE comercial desaparecem em certas condições de tratamento. Muito embora tais partículas possam melhorar a resistência mecânica da superfície, durante os testes elas podem se soltar pela corrosão do material ao seu redor, criando poros de grandes dimensões na estrutura. A entrada da solução por estes sítios pode ser o mecanismo responsável pelas grandes fraturas observadas no material como-recebido. A perda deste contorno de grão, induzida pelo bombardeamento iônico, reduz então a porosidade e a permeação de íons da solução na estrutura, diminuindo a dimensão das fraturas.

#### *5.2.4 Considerações finais*

As propriedades superficiais do COPE foram alteradas pelo bombardeamento iônico em plasmas de argônio. O grau de alteração mostrou-se dependente da potência de excitação do plasma visto tal parâmetro afetar a energia e concentração de elétrons do plasma tão bem como o potencial de autopolarização que determina a intensidade do bombardeamento iônico.

Amostras mais hidrofílicas que o material de partida foram obtidas independentemente da potência de tratamento empregada. O aumento da molhabilidade foi observado correlacionar-se com a proporção de grupos polares presentes na superfície. Todavia, estas modificações não são definitivas. Com o envelhecimento das amostras em ar há retrocesso nos valores de ângulo de contato que, em alguns casos, superam os encontrados no COPE original. Estas alterações são promovidas pela remoção dos grupos polares da superfície induzida por reconfigurações estruturais.

A morfologia e topografia superficial do COPE também são afetadas pela intensidade de bombardeamento iônico. As superfícies tornam-se mais planas após tratamento, porém com surgimento de estruturas em escala manométrica que, juntamente com a composição química superficial, afetam os resultados de molhabilidade.

A resistência das amostras à solução clorada é melhorada após tratamento uma vez que o bombardeamento iônico afeta o grau de reticulação da estrutura diminuindo a porosidade e aumentando a coesividade da estrutura. Estas alterações estruturais mostram-se mais importantes para a resistência à degradação que as variações de molhabilidade.

Dessa forma, a hipótese testada neste trabalho de que o bombardeamento iônico em plasma de argônio altera a resistência do COPE à degradação em água clorada foi comprovada, demonstrando a possibilidade de aplicação desta metodologia, de forma isolada ou combinada com outras (fluoração), para aumentar o tempo de vida de dispositivos de vedação à base de COPE.

## **6 CONCLUSÃO**

Os tratamentos escolhidos previamente, mediante trabalhos anteriores com o PVC, foram eficazes também para o COPE, podendo ser uma metodologia utilizadas para outros tipos de polímeros.

O objetivo proposto, de aumentar a resistência do COPE, quando utilizado em água clorada também foi alcançado, reduzindo a degradação e dessa forma aumentando a vida útil quando utilizado em vedantes hidráulicos.

As condições ótimas para tratamento foram de 120 minutos, potência da radiofrequência de 80W e pressão de SF<sub>6</sub> com 12 Pa para o tratamento em plasmas de SF<sub>6</sub> e 30 minutos, potência da radiofrequência de 150W e pressão de Ar com 5 Pa para o bombardeamento iônico em plasmas de Ar.

## 7 REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley Intersc. Publ., 1997. Cap.5, 6, 10.
- ALBA-ELIAS, F. et al. Tribological behavior of plasma-polymerized aminopropyltriethoxysilane films deposited on thermoplastic elastomers substrates. **Thin Solid Films**, v.540, p.125. 2013.
- ALVES, R. M. V. Tratamento Superficial de Filmes Flexíveis por Plasma. **Informativo CETEA**, v.13(2), 2001.
- AMIN, S.; AMIN, M. Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and Their use in outdoor electrical insulation. **Reviews on Advanced Materials Science**, v.29, p.15-30, 2011.
- BENTO, W. C. A. et al. Hydrophilization of PVC surfaces by argon plasma immersion ion implantation. **Plasmas and Polymers**. New York: Kluwer Academic/plenum Publ., v. 8, n. 1, p. 111, 2003.
- BISMARCK, A. et al. **Effects of surface plasma treatment on tribology of thermoplastic polymers**. Polymer Engineering and Science, v. 48 (10), p. 1.971-1976, 2008
- BLANCHARD, N. E. et al. Densification and Hydration of HMDSO Plasma Polymers. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12(1), p. 32-41, 2015.
- BOENIG, H. V. **Plasma Science and Technology**. Ithaca: Cornell University Press. 1982. p. 16-32.
- BRIGGS, D. (Ed). **Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS**. Cambridge: Cambridge University Press. 1990. p. 63-70.
- BRUNDLE, C. R.; WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. X-Ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopy. In: CAZES, J. (Ed). **Analytical Instrumentation Handbook, Third Edition**. Boca Raton: Marcel Decker, Inc., 2004. Cap.13, p. 399-428.
- BURKARTER, E. **Construção de Imagens por Padrões Hidrofóbico/Hidrofílico**. 2006. 94f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- CAETANO, M.J.L. **Elastómeros Termoplásticos**. 2010. Disponível em [http://ctborracha.com/?page\\_id=866](http://ctborracha.com/?page_id=866). Acesso em 20/08/2015.
- CHABERT, P.; BRAITHWAITE, N. **Physics of Radio-Frequency Plasmas**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. p. 27-37.
- CHEUNG, N. W. Plasma immersion ion implantation for semiconductor processing. **Materials Chemistry and Physics**, v.46, p. 132-139, 1996.
- CHU, P. K. et al. Plasma-surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering**, v.36, p. 143-206, 2002.
- CONRAD, J.R. et al. Model of plasma source ion implantation in planar, cylindrical, and spherical geometries. **Journal Applied Physics**, v.67, p. 1241, 1990.

CONRAD, J.R. Introduction. In: ANDERS, A. (Ed.). **Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. Cap.1, p.2-22.

COVENEY, V. Natural and Synthetic Rubbers. In: DORAN, D.; CATHER, B. (Ed). **Construction Materials Reference Book**. New York: Routledge, 2013. p. 311-328.

CREEMERS, H. M. J. C. Polyester thermoplastic Elastomers: Part II. In: BHOWMICK, A.; STHEPENS, H. (Ed). **Handbook of Elastomers**. New York: Marcel Decker, Inc., 2001. Cap.13, p. 367-385.

CRUZ, N. C. **Classificação e produção de plasmas**: curso de pós-graduação em ciência e tecnologia de materiais, 12 de set. de 2014. 24 f. Notas de Aula. Arquivo de Powerpoint.

CZANDERNA, A. W. **Methods of Surface Analysis**. Amsterdam: Elsevier, cap.4, 1989.

DEDAVID, B. A. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDPUCRS, p. 9-57, 2007.

DI MUNDO, R.; PALUMBO, F.; D'AGOSTINO, R. Nanotexturing of polystyrene surface in fluorocarbon plasmas: From sticky to slippery superhydrophobicity. **Langmuir**, v.24, p. 5044-5051, 2009.

DIGITAL INSTRUMENTS VEECO. **Microscópio de Força Atômica**. 2011. Disponível em [www.veeco.com](http://www.veeco.com). Acesso em 10/04/2015.

DROBNY, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. New York: William Andrew Publishing, 2007. Cap. 1 e 11.

EISENSCHITZ, E.; LONDON, F. Teoria Quântica para as forças de Van de Waals. **Zeitschrift für Physik**, v.60, p.491, 1930.

ELLUL, M. D.; TSOU, A. H.; HU, W. Crosslink densities and phase morphologies in thermoplastic vulcanizates. **Polymer**, v.45, p. 3351-3358, 2004.

FERRARIA, A. M.; SILVA, J. D. L.; REGO, A.M.B. XPS studies of directly fluorinated HDPE: problems and solutions. **Polymer**, v. 44, p. 7241-7249, 2003.

FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, p. 40-52, 1964.

FREEDONIA GROUP INC. **World Thermoplastic Elastomers. 2015**. Disponível em <http://www.freedoniagroup.com/industry-study/3326/world-thermoplastic-elastomers-tpes.htm>. Acesso em 10/02/2016.

FUJINAMI, Y.; HAYASHI, H.; EBE, A.; IMAI, O.; OGATA, K. **Material Chemistry and Physics**, v. 54 (1), p. 102-105, 1998.

GANGULY, B. N.; SCOFIELD, J. D.; BLETZINGER, P. The Use of SF<sub>6</sub> as a Plasma Processing Gas. In: CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF, J. K. **Gaseous Dielectrics IX**. Ellicott City: Springer-Science+Business Media, LLC., 2012. p. 95-102.

GENGENBACH, T. R., GRIESSER, H. J. Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited from siloxane and silazane monomers. **Polymer**, v. 40, p. 5091, 1999.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC S.A., 1996. p. 155-199.

GONÇALVES, T. M. **Caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID)**. 2012. 174f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2012.

GRILL, A. **Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications**. New York: Wiley IEEE Press, 1993. Cap. 8.

HAVERKAMP, R. G.; SIEW, D. C. W.; BARTON, T. F. **Surface and Interface Analysis**, v.33 (4), p. 330-334, 2002.

HEGEMANN, D.; BRUNNER, H.; OEHR, C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. **Nuclear instruments & methods in physics research**, v. 208(B), p. 281, 2003.

HOLDEN, G. **Thermoplastic Elastomers**. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2010. vol. 6, p. 63-87.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. London: Edward Arnold Ed., 1992. p. 59-72.

INAGAKI, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996. Cap.2.

JEOL Serving Advanced Technology. **Scanning Electron Microscopes**. 2002. Disponível em [www.jeol.com.br](http://www.jeol.com.br). Acesso em 10/04/2015.

JIANG, Y. B. et al. Effect of substrate temperature on the deposition of C–N films by pulsed high-temperature C–H–N Plasma CVD. **Thin Solid Films**, v. 360, p. 52-55, 2000.

KAELBLE, D. H. An interpretation of organic liquid-polytetrafluoroethylene surface interactions. **The Journal of Adhesion**, v.2, p. 50, 1970.

KEAR, K.E. Developments in Thermoplastic Elastomers. **Rapra Review Reports**, v.14, p.3-33, 2003.

KIM, J. et al. Characterization of Acetylene Plasma-Polymer Films: Recovery of Surface Hydrophobicity by Aging. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v.30, p. 2589-2594, 2009.

KLAPETEK, P; NECAS, D. **Gwyddion - Free SPM data analysis software**. 2015. Disponível em <http://gwyddion.net>. Acesso em 20/03/2013.

LEE, W.J. et al. Decomposition of SF<sub>6</sub> in an RF plasma environment. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 52(11), p. 1274-1280, 2002.

- LEE, E.H.; **Polyimides: Fundamental Aspects and Techological Applications**. In: MITTAL, K.; GHOSCH, M. (ED). New York: Marcel Dekker, 1996, p. 471.
- LEGGE, N.R; HOLDEN, G; SCHROEDER, H.E. (Ed). **Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review**. Munich: Hanser Publishers, 1987. p. 574.
- LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. Cap. 1.
- LIN, X. K.; FENG, X.; CHEN, L.; ZHAO, Y. P. **Frontiers of Material Science China**, v.4 (4), p. 345-352, 2010.
- MALISKA, A. M. **Fundamentos da Microscopia Eletrônica de Varredura e caracterização microestrutural de aços sinterizados nitretados por plasma**. 1998. 97f (Monografia). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 1998.
- MANCINI, S. D. Solid-state hydrolysis of postconsumer polyethylene terephthalate after plasma treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 1889, 2013.
- MARINS, N. M. S. **Efeito da incorporação de flúor nas propriedades de superfície de filmes de a-C:H**. 2010. 141f (Tese). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.
- MARMUR, A. **Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be?** Langmuir, v19, p.8343-8348, 2003.
- MILELLA, V.C et al. **Proceedings of the 15th International Symposium on Plasma Chemistry**. In: A. BOUCHOULE, J. M.; POUVESLE, A.L.; THOMANN, J.M.; BAUCHIRE and ROBERT, E. (Ed). v.6, p. 2416, 2001.
- MILLING, A. J. **Surface Characterization Methods**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999. Cap. 1 e 2.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 2.914**. Brasília, 2011. Disponível em <http://bvsmms.saude.gov.br>. Acesso em 20/02/2015.
- MORRIS, V.J.; KIRBY, A.R.; GUNNING, A.P. **Atomic Force Microscopy for biologists**. London: Imperial College Press, 1994.
- MOUNTON, Y. **Organic Material in Civil Engineering**. London: ISTE Ltd., 2006. Cap. 5.
- NEEDS, R.J. et al. Continuum variational and diffusion quantum Monte Carlo calculations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, p.23201, 2010.
- OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 13, p. 1741, 1969.
- PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS. **Microscópio de Força Atômica**. 1996. Disponível em [www.parkafm.com](http://www.parkafm.com). Acesso em 10/04/2015.
- PRADO, E. S. **Técnica Híbrida de Plasma para deposição de filmes de Alumina**. 2015. 102f. Dissertação ( Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015.

PRESTES, S.M et al. Plasma Treatment to Improve the Surface Properties of Recycled Post-Consumer PVC. **Plasma Processes And Polymers**. Weinheim: Wiley-v C H Verlag Gmbh, v. 12, n. 5, p. 456-465, 2015.

QUIRK, R; ZHUO, Q. Polyester thermoplastic Elastomers: Part I. In: BHOWMICK, A.; STHEPENS, H. (Ed). **Handbook of Elastomers**. New York: Marcel Decker, Inc., 2001. Cap.12, p. 353-366.

RANGEL, E. C. et al. Treatment of PVC using an alternative low energy ion bombardment procedure. **Applied Surface Science**, v.258, p.1854-1861, 2011.

RANGEL, E. C. **Síntese e tratamento de materiais a plasma**. 2009. 138f. Tese (Livredocência) – Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

RANGEL, E. C., et al. Implantação iônica por imersão em plasma aplicada ao tratamento da poliamida. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 4, p. 165-171, 2007.

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

RANGEL, E. C.; GADIOLI, G. Z.; CRUZ, N. C. Investigations on the Stability of Plasma Modified Silicone Surfaces. **Plasmas and Polymers**, v.9 (1), p.35-48, 2004.

RANGEL, R. C. C. et al. Improvement of the Corrosion Resistance of Carbon Steel by Plasma Deposited Thin Films. In: RAZAVI, R. S. (Ed). **Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection**. Rijeka: Intech, 2012. Cap. 5, p. 91-116.

REIS, E. A. P. **Compósitos preparados a partir de resíduo industrial de couro com elastômeros termoplásticos obtidos através de blendas de polietileno de baixa densidade e borracha natural**. 2014. 165f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2014.

SABET, A. Dynamic Vulcanization – A Major Innovation in TPEs. **ACS Polymeric Materials Science and Engineering Fall Meeting**, v.79, p.86-87, 1998.

SAIHT. **Photoemission Spectroscopy**. Wikipedia, 2009. Disponível em <http://en.wikipedia.org>. Acesso em 10/04/2015.

SANTANA, P. L. **Plásticos comerciais tratados a plasma para dispositivos ópticos e embalagens alimentícias**. 2014. 109f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2014.

SHARP, K. G. Fluoroinfused composites, articles of manufacture formed therefrom, and processes for the preparation thereof. **United States Patent**, n. US5459198 A. p. 1-12, 1995.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. Oxford: Elsevier Science Ltd., 1992. Cap. 6, p. 151-173.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S. & ELICEIRI, K. W.), "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", *Nature methods*, v.9 (7), p. 671-675, 2012.

SILVERSTEIN, R. S. **Propagation in Multilayer Grounded Ferrite Slabs: A Full Electromagnetic Analysis**. Amherst: University of Massachusetts, 1993.

STOJILOVIC, N. Why Can't We See Hydrogen in X-ray Photoelectron Spectroscopy? **Journal of Chemical Education**, v.89, p.1331-1332, 2012.

THERMOSCIENTIFIC. **XPS reference**. 2013. Disponível em [http:// xpssimplified.com](http://xpssimplified.com). Acesso em 15/10/2015.

TOMAZELA, J. M. Volume morto pode ter afetado água do interior de SP. **Revista Exame Online**. São Paulo: Editora Abril S.A., 2014. Disponível em <http://exame.abril.com.br>. Acesso em 15/10/2015.

TRIMBACH, et al. Hydrophilic Elastomers for Microcontact Printing of Polar Inks. **Langmuir**, v.20, p.4738-4742, 2004.

TRUSSO, S.; VASI, C.; NERI, F. CN<sub>x</sub> Thin films grown by pulsed laser deposition: Raman, Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy study. **Thin Solid Films**, v. 219, p. 355-356, 1999.

VENDEMIATTI, C. et al. Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub> films. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 32-40, 2015.

WHITEHOUSE, D. J. **Handbook of Surface and Nanometrology**. Boca Raton: CRC press, 2011. p. 5-99.

WU, S. Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia**, v.34, p.19-30, 1971.

WU, S., LEE, I. **Adhesion and Adsorption of Polymers, Polymers Science and Technology**. New York: Plenum Press, 1980. p. 53-66.

YASUDA, H. J. Glow-discharge polymerization. **Polymer Science Macromolecular Reviews**, v.16, p199-293, 1981.

YASUDA, H.J. **Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering**. New York: Marcel Dekker, 2005. p. 13-32.

YASUDA, H. J. **Plasma Polymerization**. New York: Academic Press, 1985. Cap.9.

ZANETTE, SUZANA I. **Introdução à Microscopia de Força Atômica**. São Paulo, Livraria da Física Ed., 2010.

MACEDO, Jorge Antônio Barros de. **Águas & Águas**. 3ª edição. Belo Horizonte, MG: CRQ-MG, 2007.

ZENG, Z. M. et al. Plasma-Immersion Ion Implantation of the Interior Surface of a Small Cylindrical Bore Using an Auxiliary Electrode for Finite Rise-Time Voltage Pulses. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 26 (2), p.175-180, 1998.

ZIEGLER, J. F. (Ed.). **Handbook of ion implantation technology**. North Holland: Elsevier Science Publishers B. V. 1992.

VERMUNICHT, G; SOUTHWICK, J. G. **Thermoplastic elastomers in pressure sensitive adhesives with stable temperatures**. Adhasion Kleben & Dichten, v.42(4), p.17-22, 1998.

VISIONGAIN. **Thermoplastic elastomers (tpe) market 2013-2023**. Disponível em :  
[https://www.visiongain.com/Report/1152/Thermoplastic-Elastomers-\(TPE\)-Market-2013-2023](https://www.visiongain.com/Report/1152/Thermoplastic-Elastomers-(TPE)-Market-2013-2023)